

Etude par spectroscopies
d'électrons des composés
intermétalliques d'uranium.

Thèse pour l'obtention du titre de
docteur ès sciences

présentée par Jean-Michel Imer

Directeur de thèse: Professeur Yves Baer

Institut de physique de l'Université de Neuchâtel

Neuchâtel 1990

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Etude par spectroscopies d'électrons des
composés intermétalliques d'uranium

de Monsieur Jean-Michel Imer

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel
sur le rapport des membres du jury,

MM. les professeurs Y. Baer, H. Beck et
J. Sierro (Genève)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 21 décembre 1990


Le doyen:

Cl. Mermod

Table des matières.**I. INTRODUCTION.**

a) Introduction au problème des actinides et but du travail.	p. 3
b) Les spectroscopies de photoélectrons.	p. 4
c) Propriétés générales des électrons 5f.	p. 6
d) La représentation de Hill (ou Hill plot).	p. 9
e) Les fermions lourds.	p. 11

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

a) Les mesures de chaleur spécifique.	p. 13
b) La susceptibilité magnétique.	p. 14
c) Les spectroscopies UPS, XPS et BIS.	p. 15
d) La photoémission résonnante.	p. 17

III. THEORIE: l'Hamiltonien d'Anderson à une impureté et l'approche GS.	p. 19
--	-------

IV. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

a) la synthèse des composés.	p. 25
b) l'analyseur d'électrons.	p. 26

c) l'ultra-haut vide.	p. 27
d) le porte-échantillon.	p. 28
e) la lampe UV.	p. 29
f) la préparation des surfaces.	p. 30
g) le canon à électrons.	p. 31

V. PRESENTATION DES MESURES.

a) α -Uranium.	p. 34
b) UAl_2 .	p. 37
c) UX_3 , avec X= Si,Ge,Sn et In.	p. 40
d) UCu_5 .	p. 49
e) UCo_2 .	p. 53
f) UPt_3 .	p. 57
g) URh_3B_x .	p. 61
h) $Y_xU_{1-x}Pd_3$.	p. 67

VI. DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSION.

a) les spectres XPS du niveau U 4f.	p. 73
b) les spectres BIS.	p. 76
c) les résultats des calculs GS.	p. 77
Conclusion	p. 83
Remerciements	p. 84

I. INTRODUCTION

a) Introduction au problème des actinides et but du travail.

Ces dernières années, de nombreuses découvertes ont été faites en physique de la matière condensée, plaçant ainsi cette discipline au premier plan de la recherche scientifique. Ces travaux concernent essentiellement des concepts de base de la physique ayant trait à des domaines aussi actuels que la supraconductivité par exemple. Alors que dans les années 60 les physiciens de l'état solide se sont particulièrement intéressés aux électrons des semi-conducteurs, ces dernières années leur intérêt s'est porté sur les électrons dans les métaux. Le modèle théorique traditionnel qui permet de comprendre bon nombre de propriétés des matériaux liées aux électrons de conduction est celui du gaz d'électrons libres, ou gaz de Fermi. Dans cette approche, les interactions des électrons avec les ions du cristal ainsi que la répulsion électrostatique entre électrons sont négligées. Malgré ces simplifications, ce modèle fonctionne avec un certain succès pour de nombreux métaux simples.

Une grande partie des propriétés électroniques des métaux dépend de la densité d'états au niveau de Fermi $N(0)$. Cela concerne notamment la chaleur spécifique électronique à basse température et le moment paramagnétique de Pauli des électrons de conduction. Pour des électrons sans interactions, ces deux grandeurs sont directement proportionnelles à $N(0)$. On comprend dès lors l'intérêt que comporte l'étude des états de bande situés au niveau de Fermi. C'est ici que les spectroscopies d'électrons basées sur le processus de la photoémission jouent un rôle essentiel en délivrant de façon directe une image de la densité des excitations électroniques au voisinage du niveau de Fermi.

La découverte de systèmes dans lesquels les corrélations électroniques sont si importantes que l'image d'électrons de bande perd sa validité a suscité un immense intérêt; ce sont certains composés intermétalliques où l'un des constituants est soit un métal de transition, soit une terre rare ou encore un élément de la famille des actinides. La particularité de ces éléments est de posséder une couche électronique très localisée autour du noyau et incomplète.

Le but de ce travail est l'étude par photoémission UPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) à haute résolution en énergie de quelques composés intermétalliques de l'uranium. Dans

plusieurs cas, nous avons fait appel à d'autres spectroscopies d'électrons telles que XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) et BIS (Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy) pour compléter nos investigations. Certains de ces composés étant des systèmes fortement corrélés, notre motivation est de voir dans quelle mesure les images traditionnelles sont applicables aux électrons 5f de l'uranium.

Nous avons choisi d'étudier un ensemble de composés d'uranium qui reflète la diversité de comportements que l'on rencontre dans ces systèmes: supraconductivité, ordre magnétique, fermions lourds, etc... Nous nous sommes évidemment en premier lieu intéressés à l'élément α -U, puis aux systèmes faisant intervenir des éléments des groupes III et IV: UAl_2 , UIn_3 , USi_3 , UGe_3 et USn_3 . Un composé avec un métal noble a également été mesuré, il s'agit d' UCu_5 . Ensuite nous avons porté notre attention sur une série de composés U-métaux de transition: UCo_2 , URh_3 , UPd_3 et UPt_3 . Finalement ce travail s'est achevé par l'étude de deux dilutions, les systèmes URh_3B_x et $Y_xU_{1-x}Pd_3$.

b) Les spectroscopies de photoélectrons.

Les spectroscopies d'électrons sont actuellement les techniques les plus directes d'investigation de la structure électronique de la matière. Au cours des vingt dernières années, elles ont connu un essor considérable grâce notamment aux progrès réalisés dans le domaine de l'ultra-vidé. Ce sont également des méthodes d'analyse élémentaire particulièrement sensibles à la surface des solides.

La spectroscopie de photoémission mesure l'énergie de liaison des électrons dans la matière, elle donne accès à la distribution énergétique des niveaux électroniques. Selon l'énergie des photons utilisés, l'information recueillie va de la densité d'états de valence jusqu'aux niveaux profonds, de coeur. Le spectre de photoémission est caractéristique des niveaux électroniques du solide dans ses états finals photoexcités et il est dès lors nécessaire de faire appel à quelques concepts théoriques pour relier l'information contenue dans la mesure à l'état fondamental du système.

Le principe de base de la spectroscopie de photoémission consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons émis par un échantillon irradié par un faisceau de photons monochromatiques. Pour une énergie d'excitation $h\nu$, tout électron dont l'énergie de liai-

son par rapport au niveau du vide est inférieure à $h\nu$ peut être éjecté du solide. Avant de quitter l'échantillon, le photoélectron a une certaine probabilité de subir des interactions inélastiques. Ces pertes d'énergie correspondent à des processus quantifiés dont les plus importants sont la création de phonons et de plasmons. L'énergie des excitations vibrationnelles du réseau est de quelques dizaines de meV, alors que l'énergie des plasmons se situe dans un domaine entre 5 et 25 eV. L'épaisseur analysée se trouve ainsi limitée ce qui fait de cette technique une spectroscopie "de surface". La loi d'absorption exponentielle des électrons dans la matière conduit à des épaisseurs analysées de l'ordre de λ , λ étant le libre parcours moyen inélastique des électrons. L'effet global de ces processus inélastiques est difficilement évaluable, mais on sait que λ va dépendre de l'énergie cinétique de l'électron. Comme illustré à la figure 1.1, le libre parcours moyen inélastique d'un électron dans les solides passe par un minimum aux environs de 50 eV, mais même à 1000 eV, λ est inférieur à 30 Å (environ 10 monocouches atomiques).

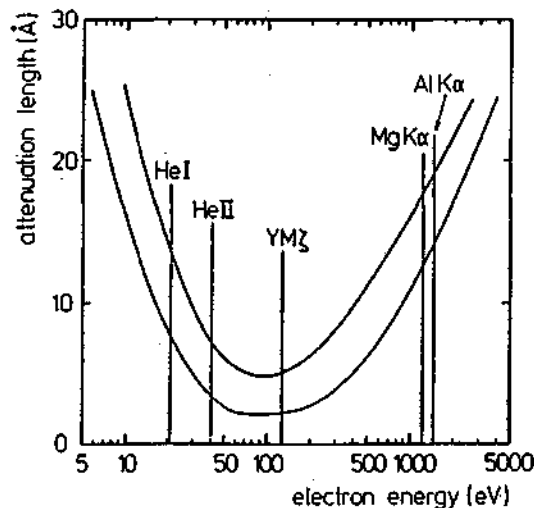


Figure 1.1: La courbe "universelle" du libre parcours inélastique des électrons en fonction de leur énergie cinétique. Les valeurs expérimentales concernant divers métaux se situent entre les deux courbes. (d'après Cardona 78).

Les structures du spectre expérimental sont "élargies" par les largeurs naturelles des états (durées de vie finies des états excités) et par la résolution en énergie de l'appareillage de mesure. En fonction de l'énergie excitatrice utilisée, on distingue généralement deux régimes de photoémission: le régime XPS (X-Ray Photoemission Spectroscopy) pour un rayonnement incident dont l'énergie est

comprise entre 200 et 1500 eV, et le régime UPS (Ultra-Violet Photoemission Spectroscopy) pour des énergies d'excitation se situant entre 10 et 50 eV.

Les raies excitatrices les plus couramment utilisées en XPS sont la $K\alpha$ de l'aluminium ($h\nu = 1486$ eV) et la $K\alpha$ du magnésium ($h\nu = 1253$ eV). Elles permettent d'atteindre non seulement les états de bande mais également les niveaux de coeur. L'épaisseur analysée est typiquement de 30 à 100 Å. La résolution instrumentale est avant tout limitée par la largeur de la raie excitatrice (plusieurs centaines de meV).

En UPS, nous atteignons un domaine de grande sensibilité de surface puisqu'à environ 40 eV nous nous trouvons au minimum de la courbe des libres parcours moyens inélastiques. Généralement, le rayonnement UV est obtenu par une décharge dans un gaz rare. De ce fait, la largeur de raie est liée à la transition électronique radiative considérée. Cette largeur de raie est habituellement très faible, de l'ordre du meV, et ne limite pas la résolution globale qui est largement tributaire des qualités de l'analyseur d'électrons. Les résolutions totales atteintes en régime UPS sont typiquement d'une centaine de meV, les machines les plus performantes pouvant descendre au dessous de 30 meV.

c) Propriétés générales des états 5f.

Bon nombre de propriétés non conventionnelles des actinides apparaissent déjà dans leurs atomes libres, et découlent de la nature particulière de leur couche électronique 5f incomplète. Pour une énergie totale donnée, le potentiel centrifuge répulsif localise les fonctions d'onde de grand moment cinétique orbital autour du noyau de l'atome. Dans le tableau périodique on rencontre trois familles d'éléments dans lesquels il y a une couche électronique interne incomplète. Il s'agit des métaux de transition (couche d), des lanthanides (couche 4f) et des actinides (couche 5f). Ces trois systèmes présentent à bien des points de vue des propriétés semblables, toutes liées au fait que les fonctions d'onde de ces couches internes ont une faible extension spatiale bien que l'énergie qui leur est associée soit comparable à celle des électrons de valence.

Il est connu que dans les atomes des lanthanides, les électrons 4f peuvent être assimilés aux électrons de coeur. Ceci se manifeste notamment par le fait que les terres rares ont des propriétés chi-

miques très voisines, indiquant une faible participation des électrons 4f à la liaison chimique. La situation n'est pas exactement identique dans les actinides où les électrons 5f n'ont pas un degré de localisation aussi élevé que les états 4f. En fait, ce sont surtout les queues des fonctions 5f qui s'étendent plus loin du noyau en comparaison des fonctions 4f : à une distance comparable aux distances interatomiques rencontrées dans les solides, la densité de charge 5f a encore une valeur significative, alors que celle des états 4f est négligeable.

Du point de vue énergétique, les états atomiques 4f et 5f présentent quelques différences. On constate en regardant la figure 1.2 que les orbitales 5f, 6d et 7s se trouvent dans une plage d'énergie de 3 à 4 eV, alors que les états 4f sont séparés des états 4d et 5s d'une douzaine d'eV. Du fait de la proximité en énergie des orbitales 5f, 6d et 7s, il y a compétition entre les configurations électroniques dans l'atome qui se reflète dans les nombres d'oxydation possibles des actinides: à titre d'exemple, les degrés d'oxydation de l'uranium peuvent être 3, 4, 5 et 6.

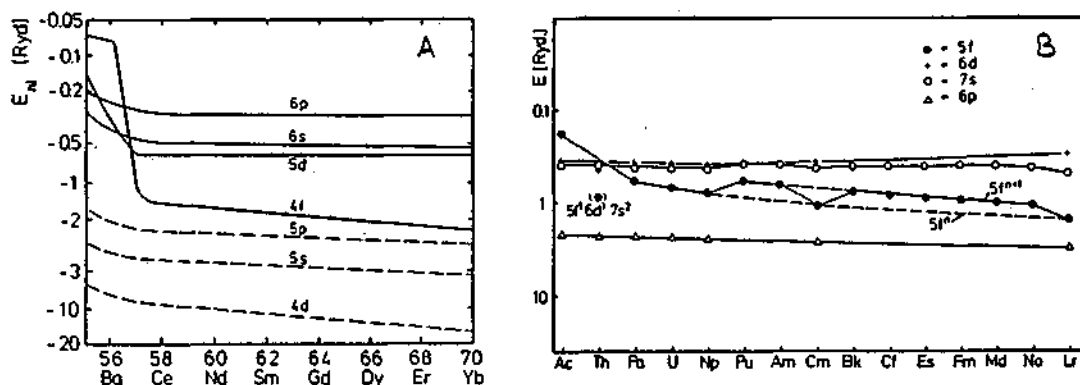


Figure 1.2: Partie A: Energies propres pour les orbitales 4d, 4f, 5p, 6s, 6p des atomes des lanthanides. Partie B: Energies propres des orbitales 5f, 6p, 6d, et 7s pour les atomes des actinides. (d'après Fournier 85).

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés aux propriétés atomiques des états 4f et 5f. Nous allons voir maintenant comment se comportent ces états dans la phase solide des éléments purs.

De ce qu'il a été dit antérieurement au sujet des états 4f des lanthanides dans les atomes libres, nous pouvons comprendre pourquoi ces états conservent un caractère fortement atomique dans les solides. L'extension spatiale des fonctions d'onde 4f est si faible que le recouvrement avec les fonctions d'onde des atomes

voisins est en première approximation négligeable. Ainsi, les propriétés des métaux liées à la structure électronique de la bande de conduction peuvent être séparées des propriétés magnétiques gouvernées par les électrons 4f localisés.

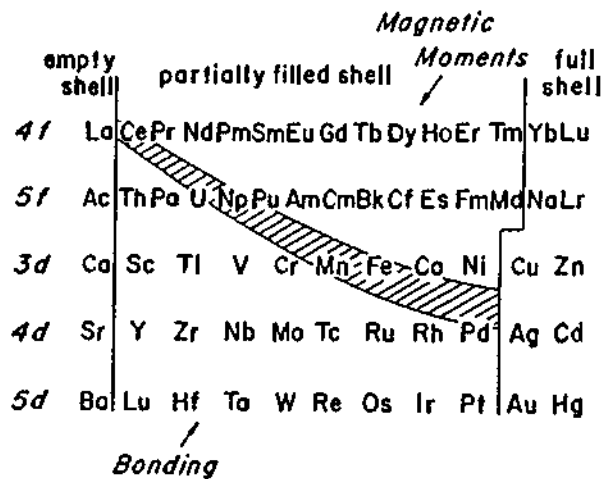


Figure 1.3: Représentation particulière du tableau périodique pour les éléments ayant une couche interne incomplète. Elle illustre la transition entre un comportement de bande (bonding) et un comportement localisé (magnetic moments). (d'après Smith 83).

La situation rencontrée dans les actinides est quelque peu différente, étant donnée l'extension plus importante des fonctions d'ondes 5f. Dans les métaux des éléments, le recouvrement direct des fonctions d'onde 5f entre proches voisins peut éventuellement concourir à la délocalisation des états f et à la formation d'une bande. Smith et al. [Smith 83] ont établi une classification des éléments possédant une couche interne incomplète. Aux électrons f ou d des atomes libres est généralement lié un moment magnétique, or dans les solides, on observe souvent la disparition de ce magnétisme à cause du recouvrement des fonctions d'onde, conduisant à la formation de liaisons et de bandes. C'est la raison pour laquelle on oppose souvent l'idée d'états itinérants à l'existence de moments magnétiques localisés. Sur la figure 1.3, cinq séries de métaux sont arrangées de façon à ce que le degré de localisation des couches internes partiellement remplies augmente du bas en haut et de gauche à droite. Dans la partie située en bas à gauche de la représentation, on trouve des systèmes dans lesquels les électrons d ou f forment des états de conduction. Dans les métaux de la zone située en haut à droite, les électrons se localisent provoquant l'apparition de magnétisme local. Entre ces situations extrêmes, il existe une région de transition représentée graphiquement en hachuré. Les

métaux de cette zone sont proches d'une instabilité entre localisation et itinérance. Les perturbations intervenant dans la formation de composés peuvent provoquer des modifications appréciables des propriétés de leurs électrons d ou f. La figure 1.3 illustre donc parfaitement l'intérêt que suscitent le cérium et l'uranium et la situation centrale qu'ils occupent pour la compréhension des problèmes et phénomènes liés aux états localisés et aux bandes étroites.

Dans les composés intermétalliques, la présence d'un atome conventionnel, dans le sens où il ne contient pas d'électrons d ou f, introduit un nouveau facteur dont nous devons absolument tenir compte: il s'agit de l'hybridation entre les états d ou f et les états de valence de l'atome conventionnel. Cette hybridation résulte du recouvrement des orbitales considérées. Dans de nombreux cas, on invoque ce mécanisme pour expliquer le caractère délocalisé des électrons 5f dans certains composés d'uranium pour lesquels les distances entre atomes d'uranium sont si grande que le recouvrement direct f-f est négligeable.

La répulsion coulombienne entre électrons 5f est une quantité utile qui permet de tester la validité d'une description de bande ou au contraire d'une approche atomique des électrons 5f; pour être plus précis, c'est le rapport de l'énergie de corrélation coulombienne sur la largeur de bande qui joue ce rôle. Les calculs d'Herbst et al. [Herbst 76] basés sur la méthode de l'atome renormalisé nous fournissent des valeurs pour l'énergie de corrélation des états f dans les métaux: pour les actinides légers elle vaut approximativement 2 eV, tandis que pour les terres rares les valeurs typiques se situent autour de 6 eV.

d) La représentation de Hill (ou Hill plot).

Il est possible d'étudier la localisation des états 5f dans les composés d'actinides en fonction de la distance entre atomes actinides. Une étude systématique de ce type a été accomplie par Hill pour les actinides légers [Hill 70]. Il ressort de cette analyse que les composés dans lesquels la distance entre actinides est plus grande qu'une certaine valeur critique ont tendance à s'ordonner magnétiquement, donc à ce que leurs électrons 5f se localisent. Pour l'uranium, cette valeur critique se situe aux alentours de 3,5 Å. Les représentations graphiques du type de celle présentée à la figure 1.4 sont connues sous le nom de Hill plots.

Afin de comprendre les principes physiques qui peuvent justifier les Hill plots, essentiellement deux approches sont possibles: l'une se base sur la théorie du magnétisme itinérant de Stoner et l'autre sur la théorie de la transition métal-isolant de Mott-Hubbard.

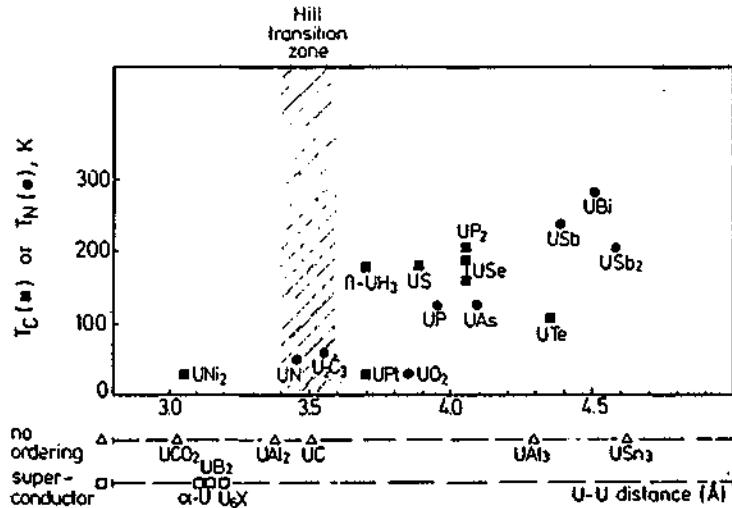


Figure 1.4: Une représentation de Hill (Hill plot) pour quelques composés binaires d'uranium. (d'après Fournier 85).

Dans la théorie de Stoner, pour un terme d'échange donné, l'apparition d'un ordre magnétique est liée à la valeur de la densité d'états au niveau de Fermi. En augmentant les distances interatomiques, le recouvrement des fonction d'ondes diminue, la bande 5f devient étroite et la densité d'états au niveau de Fermi croît. Lorsque cette densité d'états est suffisante pour satisfaire le critère de Stoner, l'ordre magnétique s'installe.

Du point de vue de la théorie de Mott-Hubbard, au-delà d'une certaine distance une description métallique des états 5f perd brusquement sa validité, les corrélations intraatomiques devenant plus importantes que la largeur de bande: on doit traiter les électrons 5f comme ceux d'un isolant. Dans le cadre de cette théorie, les électrons 5f d'un composé magnétique sont complètement localisés.

Le succès de la représentation de Hill est très limité; elle connaît en effet de nombreuses exceptions telles que USi_3 , UGe_3 et USn_3 : les atomes d'uranium sont séparés de plus de 4 Å et pourtant ces composés ne présentent pas de magnétisme local. Cela suggère que le recouvrement direct f-f n'est pas le seul mécanisme qui gou-

verne le comportement des électrons 5f. Le paramètre important qui est négligé dans l'approche de Hill est certainement l'hybridation des états 5f avec les autres symétries présentes.

e) Les fermions lourds.

La récente découverte d'une classe de matériaux appelés fermions lourds a passionné le monde de la physique de l'état solide. En refroidissant ces métaux à très basses températures, le coefficient γ du terme électronique de la chaleur spécifique, c'est-à-dire le terme linéaire en T, atteint des valeurs gigantesques. Pour un métal ordinaire, γ est de l'ordre de 1 à 10 mJ/(mole.K²), alors que pour un système de fermions lourds, il peut atteindre 400 voire 1000 mJ/(mole.K²). On explique ce comportement par l'existence d'électrons lourds à la surface de Fermi, c'est-à-dire de quasiparticules dont la masse effective est de 100 à 1000 fois celle de l'électron libre.

Compound	Structure	d_{11} (Å)	γ (mJ/K ² mol)	Type	T_{order}
CeAl ₃	hexagonal	4.43	1620	no order	—
CeCu ₆	orthorhombic	4.83	1600	no order	—
CeCu ₂ Si ₂	tetragonal	4.10	1100	superc.	~0.6
UBe ₁₃	cubic	5.13	1100	superc.	0.9
NpBe ₁₃	cubic	5.13	900	antif.	3.4
UCd ₁₁	cubic	6.56	840	antif.	5.0
U ₃ Zn ₁₇	rhombohedral	4.39	535 *	antif.	9.7
UPt ₃	hexagonal	4.12	422	superc.	0.5
CeRu ₂ Si ₂	tetragonal	4.20	350	no order	—
YbCuAl	hexagonal	3.65	260	no order	—
UCu ₃	cubic	4.96	250	antif.	15.0
NpSn ₃	cubic	4.63	242	antif.	9.5
NpIr ₂	cubic	3.25	234	antif.	6.6
CePb ₃	cubic	4.87	>200	antif.	1.1

* Per mole U.

Tableau I: Quelques composés dont la valeur de γ est anormalement élevée. (d'après de Visser 87).

Le premier système de fermions lourds découvert fut CeAl₃ en 1975 par Andres et al. [Andres 75]. Aujourd'hui, plus d'une douzaine de composés de cérium et d'uranium sont reconnus en tant que tels, les plus fréquemment cités sont CeCu₂Si₂, CeCu₆, UPt₃ et UBe₁₃. Le comportement de fermions lourds peut suggérer la for-

mation d'une bande très étroite de nature 4f (pour les lanthanides) ou 5f (pour les actinides légers) près du niveau de Fermi ou d'une résonance de Kondo, dont l'origine est à rechercher dans les fortes corrélations du système d'électrons f.

Le tableau I est tiré de l'article de revue richement documenté de de Visser et al. consacré à UPt_3 [de Visser 87]. Il regroupe les valeurs caractéristiques de quelques composés à fermions lourds et montre que ces chaleurs spécifiques exceptionnelles ne sont pas corrélées, du moins de façon triviale, ni à la structure cristalline, ni aux propriétés magnétiques du système. Le dénominateur commun de ces composés est qu'ils possèdent tous des séparations entre atomes f plus grandes que 4 Å, donc significativement plus grande que la limite de Hill située autour de 3.5 Å. Le recouvrement direct des fonctions d'onde f ne joue vraisemblablement qu'un rôle mineur dans ces composés.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

a) Les mesures de chaleur spécifique.

La chaleur spécifique électronique est une des quantités souvent utilisée dans le but de déterminer la nature des états 5f des actinides. Dans un métal usuel à des températures bien plus basses que la température de Debye, la chaleur spécifique C est donnée par

$$C = \gamma T + \beta T^3$$

Le second terme représente la contribution des phonons, alors que le premier, linéaire en T , provient des électrons itinérants. Dans un modèle de bande, le coefficient γ est proportionnel à la densité électronique au niveau de Fermi $N(E_F)$. Pour obtenir γ , et donc une estimation de $N(E_F)$, il est d'usage de reporter graphiquement C/T en fonction de T^2 à basses températures et d'extrapoler la valeur à $T=0$.

Dans les composés d'uranium, la contribution électronique n'est pas si facile à obtenir. D'autres termes peuvent s'ajouter aux contributions déjà mentionnées. Les plus importants sont peut-être ceux d'origine magnétique et les anomalies de Schottky provenant des excitations du champ cristallin, excitations que l'on rencontre dans les systèmes où les électrons f sont localisés. La théorie des fluctuations de spin prédit encore un terme supplémentaire en $T^3 \ln T$, qui semble-t-il a clairement été mis en évidence dans UAl_2 par exemple.

Mais en pratique, on estime que la chaleur spécifique dérivée des états f est essentiellement la différence entre la chaleur spécifique totale mesurée et la contribution du réseau. La procédure habituelle est de déterminer la contribution des phonons séparément, soit sur un échantillon de référence ne contenant pas d'électrons f (comme par exemple $LaAl_3$ à la place de $CeAl_3$), soit à partir de la densité d'états des phonons déterminée par des mesures de diffusion de neutrons. On voit donc qu'en règle générale il n'est pas simple d'extraire l'information désirée à partir de mesures de chaleur spécifique [Rietchel 88, Gschneidner 90].

b) La susceptibilité magnétique.

L'étude du magnétisme des composés intermétalliques d'uranium fournit également, en connexion avec des modèles théoriques, des informations permettant de cerner leur structure de bandes et les propriétés de la surface de Fermi. La susceptibilité magnétique peut se décomposer en trois contributions principales: une première contribution provient du diamagnétisme des couches complètes de coeur, une deuxième est due à la réponse magnétique des électrons de conduction, et finalement nous avons la susceptibilité des électrons 5f.

Le diamagnétisme des couches complètes du coeur de Radon est dû aux moments orbitaux des électrons. Ce type de réponse magnétique a été étudié par Langevin et l'on se réfère souvent à ce magnétisme en parlant de diamagnétisme de Larmor. Ce type de susceptibilité indépendante de la température domine dans les isolants ayant toutes leurs couches électroniques pleines.

La susceptibilité magnétique des électrons de conduction est en général suffisamment bien décrite par la théorie du paramagnétisme de spin de Pauli. Ce terme est proportionnel à la densité d'états de conduction au niveau de Fermi et est de l'ordre de $10 \cdot 10^6$ emu/mol pour la bande dérivée des états 7s de l'uranium [Fournier 85].

Dans le cas le plus simple, la susceptibilité paramagnétique des électrons 5f localisés et sa dépendance en température est décrite par la théorie de van Vleck de la susceptibilité des ions libres. Si l'écart énergétique entre l'état fondamental et le premier état excité est grande en comparaison de $k_B T$, alors la susceptibilité obéit à la loi de Curie. Lorsque l'ion est incorporé dans une structure cristalline, le champ cristallin lève la dégénérescence des multiplets de base. La prise en compte théorique de ces excitations du champ cristallin se fait de la même manière que celle des multiplets de l'ion libre. Dans les composés magnétiques, il est nécessaire de considérer les interactions d'échange et alors la susceptibilité des électrons 5f localisés est décrite par la loi de Curie-Weiss.

c) Les spectroscopies d'électrons UPS, XPS et BIS.

c.1. La photoémission: étude des états occupés.

Cette spectroscopie repose sur l'effet photoélectrique. On irradie l'échantillon de photons monochromatiques et on enregistre le spectre en énergie des photoélectrons. L'équation exprimant la conservation d'énergie dans le processus de photoémission est:

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_b - e\Phi$$

où E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron et $h\nu$ celle du photon incident. E_b représente l'énergie de liaison de l'électron dans le solide. Cette énergie est mesurée par rapport au niveau de Fermi. Le dernier terme $e\Phi$ est le travail de sortie de l'échantillon, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour faire passer un électron depuis le niveau de Fermi au niveau du vide. Cette équation montre que l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons permet la détermination directe de la distribution des énergies de liaison dans le solide. La partie gauche de la figure 2.1 illustre schématiquement les techniques de photoémission UPS et XPS.

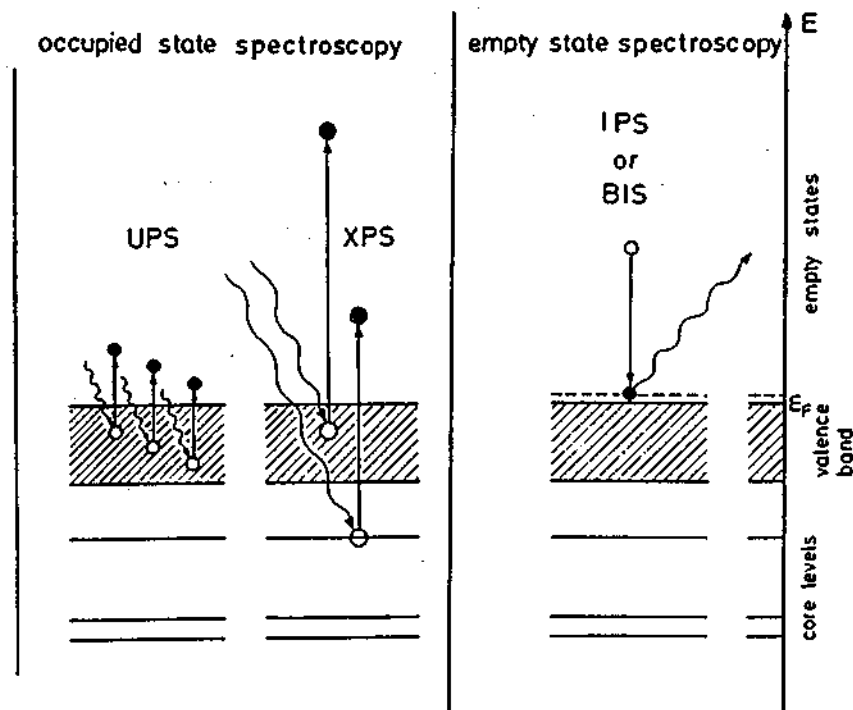


Figure 2.1: Représentation schématique des spectroscopies d'électrons utilisées pour l'étude des états occupés (partie gauche) et inoccupés (partie droite).

Alors que les électrons de coeur occupent des niveaux d'énergie discrets, les électrons qui participent aux liaisons chimiques du solide forment des bandes d'énergie, les bandes de valence et de conduction de quelques eV de largeur. Etant donné que la technique UPS utilise des photons de relativement basse énergie ($h\nu < 50$ eV), seuls les états de bandes sont accessibles par cette spectroscopie.

Pour voir comment se manifeste la structure de bandes du solide dans le spectre de photoémission, on considère deux bandes dont les relations de dispersion respectives sont $E_i(\mathbf{k})$ et $E_f(\mathbf{k})$. Le processus de photoémission consiste en une transition optique d'un électron de la bande i dans la bande f . Comme ce processus conserve l'impulsion totale et que celle du photon est négligeable aux énergies considérées, la relation de conservation de l'énergie devient:

$$E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) = h\nu$$

où \mathbf{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin. Sur des échantillons polycristallins, le spectre de photoémission est une intégrale sur tous les \mathbf{k} de la zone de Brillouin. La spectroscopie de photoémission mesure donc ce qu'on appelle la distribution en énergie de la densité d'états jointe:

$$D(E, h\nu) = \int_{z.B.} d^3k \delta(E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - h\nu) \delta(E - E_f(\mathbf{k}))$$

En fait il faut tenir compte d'une somme sur les indices de bandes finales, car aux énergies considérées le photoélectron peut se retrouver dans de nombreuses bandes dégénérées. Dans ce cas, la dernière distribution de Dirac évaluée sur la zone de Brillouin est pratiquement constante. Il en résulte que le spectre est proportionnel à la densité d'états de la bande initiale:

$$D(E) = \int_{z.B.} d^3k \delta(E - E_i(\mathbf{k}) - h\nu)$$

Mais la réalité ne se décrit pas toujours aussi simplement et une approche quantique du processus de photoémission est nécessaire. Dans l'approximation des temps courts, on considère que l'émission d'un électron particulier se déroule si rapidement que les fonctions d'onde des $N-1$ électrons restant ne sont pas perturbées. La fonction d'onde totale du système ionisé n'est donc pas un état propre de l'Hamiltonien final. Le spectre de photoémission d'un

électron particulier sera donc généralement constitué de plusieurs pics à différentes énergies.

Lors de l'ionisation d'un niveau de coeur, le système électronique ressent un fort changement dans les interactions de Coulomb et d'échange. De ce fait, les spectres des niveaux de coeur sont dominés par des effets d'états finals tels que les effets multiplets.

La photoémission d'un électron de conduction modifie très peu les états électroniques du reste du système, ce qui implique que les spectres, à des effets de sections efficaces près, doivent représenter la partie occupée de la densité d'états. Ceci doit être d'autant plus correct que les états de conduction sont spatialement étendus, c'est-à-dire qu'ils appartiennent à une bande large.

Cependant, l'interprétation des spectres de bandes étroites n'est pas aussi immédiate. Dans les systèmes hybridés issus de couches internes incomplètes comme les couches d, 4f ou 5f, les électrons conservent un caractère atomique bien qu'énergétiquement ils se situent dans le même domaine que les états itinérants. Les effets d'états finals tels que les effets multiplets sont bien connus dans les systèmes 4f par exemple, et il n'est pas exclu que cela se produise également dans les actinides. En particulier, la comparaison des spectres de valence avec les densités d'états dérivées d'un calcul de bandes de l'état fondamental doit s'opérer avec une grande prudence.

c.2 La photoémission inverse.

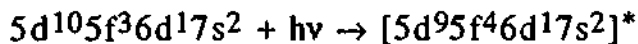
Dans la technique BIS, l'échantillon est bombardé d'électrons monoénergétiques. L'intensité de la radiation de freinage (Bremsstrahlung) est enregistrée à énergie constante alors qu'on balaie l'énergie des électrons incidents. Le processus est l'inverse du processus de photoémission et ce sont donc les états occupés qui sont étudiés. De nombreux auteurs nomment également cette technique IPS (Inverse Photoemission Spectroscopy). Une représentation schématique de cette spectroscopie des états inoccupés se trouve sur la partie droite de la figure 2.1.

d) La photoémission résonnante.

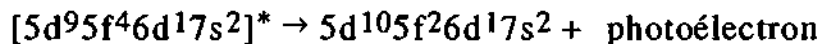
Le couplage entre différents canaux d'ionisation peut modifier le spectre de photoémission lorsque l'énergie du photon avoisine celle du seuil d'absorption d'un niveau de coeur. Une telle réso-

nance de Fano existe par exemple pour le seuil 4d des terres rares et a permis, conjointement à l'avènement de la radiation synchrotron, la localisation énergétique du niveau 4f dans les composés du cérium [Allen 81]. De nombreux groupes utilisent actuellement cette technique de photoémission pour mettre en évidence les électrons 6d et 5f de l'uranium dans divers composés [Arko 87, Kang 87], la section efficace de ces symétries devenant maximale lorsque $h\nu$ atteint l'énergie du seuil 5d.

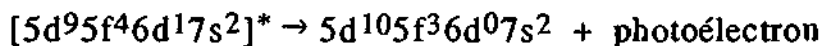
Pour la description qui va suivre, nous nous intéressons à l'émission d'un électron de valence d'un atome d'uranium dans sa configuration trivalente. La première étape du processus consiste en l'absorption du photon par ionisation d'un électron de la couche 5d:



où l'astérisque indique que cet état intermédiaire est un état excité. Il existe plusieurs canaux de désexcitation possibles et pour l'émission d'un électron 6d ou 5f il faut notamment considérer les processus Auger suivants:



et



Le premier processus est une transition Super Coster-Kronig (SCK) et correspond à l'émission d'un électron 5f. L'état final du second canal est identique à celui de la photoionisation habituelle d'un électron 6d. On appelle ce type de processus Auger transition Coster-Kronig (CK) car un des trous de l'état final possède le même nombre quantique principal que la vacance initiale. Généralement, les processus SCK sont plus importants que les processus CK, et donc le comportement résonnant sera plus important pour les électrons 5f que pour les électrons 6d. Ce phénomène de résonance de la section efficace de photoionisation s'interprète comme un effet d'interférences entre la photoémission directe et les processus Auger. Expérimentalement, à énergie de photon croissante, cela se manifeste d'abord par un minimum du courant de photoémission suivi d'un maximum lorsque $h\nu$ passe le seuil 5d. Pour obtenir la réponse spectrale 5f, on soustrait généralement le spectre de photoémission à l'antirésonance à celui mesuré à l'énergie de la résonance.

III. THEORIE

Le traitement de Gunnarsson et Schönhammer.

Les diverses spectroscopies d'électrons offrent une image des composés du cérium qui a longtemps été un véritable casse-tête pour le monde scientifique. Les travaux théoriques menés durant la première moitié des années 80 par Gunnarsson et Schönhammer (GS) ont permis de faire le lien entre les spectres des différentes techniques et l'état fondamental des systèmes étudiés [Gunnarsson 83_{a,b}, Gunnarsson 85]. Cette approche repose sur l'Hamiltonien d'Anderson à une impureté, initialement utilisé pour décrire le comportement d'une impureté magnétique plongée dans une matrice métallique non magnétique. Cet Hamiltonien décrit des impuretés sans interaction mutuelle, ce qui explique qu'on l'ait utilisé pour des systèmes dilués. Du fait de la faible extension spatiale des fonctions d'onde 4f, cet Hamiltonien a été appliqué avec succès aux composés à base de cérium. Dans l'esprit du modèle, les états f de l'impureté sont avant tout atomiques et l'on tient compte explicitement des corrélations entre électrons f. Les états localisés f sont couplés aux états de la bande de conduction via un terme d'hybridation qui est le terme essentiel qui gouverne les propriétés de l'état fondamental de même que les caractéristiques spectroscopiques du système.

L'Hamiltonien d'Anderson à une impureté se décompose en trois termes:

$$H = H_c + H_f + H_{hyb}$$

Les états formant la bande de conduction sont décrits par H_c :

$$H_c = \sum_{\epsilon v} \epsilon c_{\epsilon v}^\dagger c_{\epsilon v}$$

où $c_{\epsilon v}$ est l'opérateur annihilation d'un électron de conduction d'énergie ϵ . H_f est une description atomique des états f de l'impureté:

$$H_f = \epsilon_f \sum_v f_v^\dagger f_v + \frac{1}{2} U \sum_{\mu\nu} f_\mu^\dagger f_\mu f_\nu^\dagger f_\nu$$

où ε_f représente l'énergie du niveau f et U la répulsion coulombienne entre électrons f . v est un indice combiné qui tient compte des dégénérescences du spin et du moment cinétique orbital. ε_f et U sont des paramètres du modèle, mais des calculs atomiques et des faits expérimentaux nous suggèrent certaines valeurs "raisonnables". Le troisième terme fait intervenir l'hybridation entre états f et états de conduction:

$$H_{\text{hyb}} = \left\{ \sum_{\varepsilon v} V_{\varepsilon v} f_v^\dagger c_{\varepsilon v} + \text{h.c.} \right\}$$

On voit qu'un tel opérateur permet le passage d'un électron f vers les états de bande et réciproquement. Les états propres de H ne seront par conséquent pas des états pour lesquels le nombre d'électrons f est une valeur entière, puisque H_{hyb} mélange les configurations du type $f^n(sd)^v$ et $f^{n-1}(sd)^{v+1}$ où n et v sont entiers. Pratiquement, comme nous n'avons pas la possibilité de calculer les $V_{\varepsilon v}$, nous les considérons constants, égaux à V . Dans les calculs apparaît de façon naturelle le produit $V^2 \cdot D(\varepsilon)$, où $D(\varepsilon)$ est la densité d'états de la bande de conduction. On définit alors le paramètre d'hybridation Δ comme étant une valeur caractéristique de la fonction $V^2 \cdot D(\varepsilon)$. En général, chacun adopte sa propre définition de Δ ce qui rend difficile la comparaison des divers résultats rencontrés dans la littérature. Dans notre cas, nous avons défini Δ comme étant la valeur maximale de la fonction $V^2 \cdot D(E)$. D'autre part, pour simplifier le traitement numérique, il est d'usage de styliser la forme de la bande. Les densités d'états habituellement choisies sont de forme semi-elliptique, rectangulaire ou lorentzienne.

Les calculs de GS reposent sur un développement en série de puissance en $1/N_f$, N_f étant la dégénérescence du niveau f . GS ont montré par une série d'exemples que ce développement en série donne encore des résultats satisfaisants pour $N_f=6$, ce qui est la dégénérescence de la configuration f^1 de plus basse énergie dans le couplage spin orbite.

La puissance de cette méthode réside dans le fait qu'avec un même choix de paramètres on parvient à reproduire les spectres des diverses techniques: XPS sur les niveaux de coeur, photoémission sur les états de bande et BIS. Les succès enregistrés pour la compréhension des propriétés spectroscopiques des composés de cérium sont nombreux [Wuilloud 85, Patthey 89], notamment la résonance Kondo observée en photoémission et en BIS apparaît de façon naturelle dans ce formalisme.

L'espoir qui nous anime est que la physique qui régit les composés à base d'uranium est identique à celle qu'on rencontre dans les lanthanides. Par conséquent, nous voulons voir dans quelle mesure il est possible d'appliquer le formalisme de GS au cas de l'uranium. Il existe pourtant des différences qui peuvent poser certains problèmes si l'on veut utiliser sans modifications les programmes écrits pour le cérium:

-pour les composés du cérium, l'occupation moyenne de l'état f dans l'état fondamental se situe entre 0 et 1, alors que pour l'uranium, le niveau $5f$ est vraisemblablement occupé en moyenne par 2 à 3 électrons [Herbst 76]. Dans ces conditions, on peut se poser la question de savoir quelle est la dégénérescence qui nous assure une convergence du développement. On se rend également compte que dans les systèmes d'uranium, les multiplets doivent être nombreux et avoir une influence importante sur la fonction spectrale.

-l'énergie de corrélation U vaut typiquement 6 à 7 eV dans les composés du cérium. Les calculs d'Herbst et al. situent la valeur de la répulsion coulombienne entre électrons f aux alentours de 2,5 eV pour les systèmes de l'uranium. Il est donc probable que pour tenir compte de façon correcte de la situation de l'uranium, l'on doive considérer un plus grand nombre de configurations que pour le cérium.

-l'extension spatiale des fonctions d'ondes $5f$ étant plus importante que celle des $4f$, il se peut que l'Hamiltonien d'Anderson à une impureté soit insuffisant pour traiter les composés d'uranium et qu'il faille par exemple tenir compte des interactions entre impuretés, c'est-à-dire traiter le problème du réseau.

Etant donnée l'importance de la répulsion coulombienne entre électrons f de la même impureté, la construction de l'état fondamental du système peut se faire dans une base d'états très restreinte. Pour le cérium, on peut se contenter de considérer les trois configurations f^0 , f^1 et f^2 . Un seul état de base correspond à la configuration f^0 et on le notera $|0\rangle$. Il représente le niveau f inoccupé de l'impureté et les états de la bande occupés jusqu'au niveau de Fermi. A partir de $|0\rangle$, on peut construire les états de la configuration f^1 :

$$|\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_f}} \sum_v f_v^\dagger c_{\varepsilon v} |0\rangle$$

De la même manière les états correspondant à une double occupation du niveau f s'expriment de la façon suivante:

$$|\epsilon, \alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_f - 1}} \sum_v f_v^\dagger c_{\alpha v} |\epsilon\rangle$$

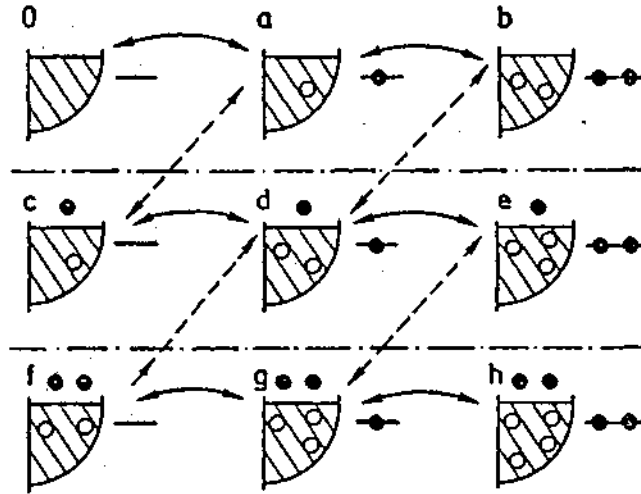


Figure 3.1: Représentation schématique des états de base utilisés pour la construction de l'état fondamental dans l'approche de GS. Les ronds pleins symbolisent des électrons. La partie hachurée des petites icônes correspond à la bande occupée à la droite de laquelle on a le niveau f . Les flèches indiquent quels états sont couplés par le terme d'hybridation.

D'autres états de base sont envisageables, notamment des états faisant intervenir des électrons en dessus du niveau de Fermi. La figure 3.1 montre une représentation très schématique de ces états de base pour une occupation du niveau f allant de 0 à 2. Dans la base décrite ici, l'état fondamental s'écrit:

$$|\Psi_G\rangle = A|0\rangle + \int a(\epsilon) |\epsilon\rangle d\epsilon + \iint b(\epsilon, \alpha) |\epsilon, \alpha\rangle d\epsilon d\alpha$$

Les propriétés de cet état fondamental peuvent ensuite se déterminer selon une méthode variationnelle. L'occupation moyenne du niveau f est donnée par:

$$n_f = \int |a(\varepsilon)|^2 d\varepsilon + 2 \int \int |b(\varepsilon, \alpha)|^2 d\varepsilon d\alpha$$

Dans l'approximation des temps courts, le courant de photo-électrons est donné par l'expression suivante:

$$I(\varepsilon) = \sum_n |\langle \Phi_n(N-1) | T | \Psi_G \rangle|^2 \delta(\varepsilon - (E_n(N-1) - E_G))$$

où T est l'opérateur de la spectroscopie considérée (annihilation d'un électron) et les $|\Phi_n(N-1)\rangle$ les états propres finals de l'Hamiltonien. La distribution de Dirac assure la conservation de l'énergie.

Pour le calcul des spectres XPS de coeur, il faut tenir compte de l'interaction de Coulomb U_{fc} entre le trou de coeur et les électrons f . La spectroscopie XPS sur les états 3d du cérium est très utile pour déterminer n_f et Δ .

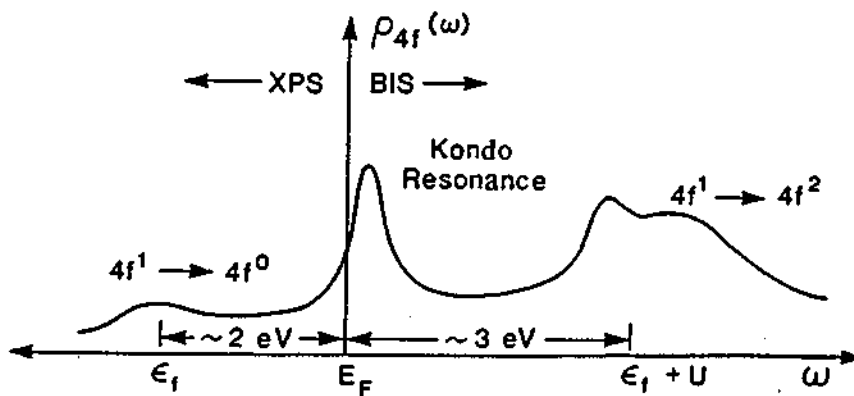


Figure 3.2: Fonction spectrale f calculée pour une impureté de cérium dans un métal. Les paramètres ont été choisis pour mettre en évidence les trois structures principales, notamment la résonance de Kondo proche de E_F .

Les spectres combinés de photoémission et BIS obtenus par calcul pour une situation typique du cérium sont présentés à la figure 3.2. On constate que le spectre de photoémission est constitué de deux structures. A ε_f du niveau de Fermi on a un large pic qui constitue le pic d'ionisation; il correspond à un état final dominé par

la configuration f^0 . Le pic situé au niveau de Fermi dans le spectre de photoémission montre la partie occupée de la résonance de Kondo dont le maximum est situé dans la partie BIS, à $k_B T_{\text{Kondo}}$ au-dessus de E_F . Puis quelques eV plus loin, on trouve un pic qui est essentiellement le reflet de la transition f^1-f^2 . L'intensité de ce pic est très sensible à la valeur du paramètre d'hybridation et sa position fournit une estimation de la répulsion coulombienne U entre les électrons f de l'impureté.

IV. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

a) La synthèse des composés.

Les composés d'uranium présentés dans ce travail ont été synthétisés par fusion des constituants dans un four à arc qui a été l'objet d'un développement au sein même de notre institut. La fusion se déroule sous atmosphère d'argon d'une pression d'environ 0,5 bar. Les matériaux à fondre reposent dans un creuset de cuivre; un circuit d'eau en assure le refroidissement de façon à ce que les métaux en fusion ne mouillent pas les surfaces de cuivre.

L'arc électrique de haut courant est un phénomène physique complexe. Il est néanmoins important de comprendre certains de ses comportements afin de profiter au mieux de cette intense source d'énergie. Fondamentalement, l'arc est une décharge dans un gaz se déroulant à basse tension. Une cathode chaude émettrice d'électrons entretient la décharge. Puis un champ électrique dirige les électrons en direction de l'anode, en l'occurrence l'échantillon, où ils condensent, libérant ainsi leur "énergie de condensation", donnée par le produit du potentiel de sortie de l'échantillon et du courant [Campbell 56]. Afin que l'émissivité thermoélectronique de la cathode soit suffisante à des températures où la vaporisation du métal la formant est négligeable, il faut que son travail de sortie soit faible. C'est la raison pour laquelle les cathodes que nous utilisons sont fabriquées en tungstène thorié, le thorium réduisant le travail de sortie du tungstène de 4,5 eV à 2,6 eV.

Avant la synthèse des composés, les éléments de base sont fondus individuellement à plusieurs reprises afin de les purifier. Ces synthèses étant souvent des réactions fortement exothermiques, et il est nécessaire d'opérer avec prudence pour éviter que des projections de matériel en fusion ne se produisent. Une fois les composés réalisés, ils subissent encore quelques refontes dans le but de les rendre homogènes. Les courants nécessaires pour fondre un échantillon d'une dizaine de grammes sont de l'ordre de 100 ampères. La caractérisation structurale des échantillons a été réalisée par diffraction de rayons X selon la méthode des poudres. Les composés intermétalliques ont été jugés de bonne qualité lorsqu'aucune phase étrangère n'a pu être mise en évidence.

b) L'analyseur d'électrons.

La distribution en énergie des photoélectrons quittant l'échantillon est analysée au moyen d'un analyseur hémisphérique. La sélection d'une énergie cinétique particulière se produit sous l'effet dispersif du champ électrostatique radial créé entre les armatures sphériques de l'analyseur. Le schéma de la figure 4.1 représente une vue d'ensemble de notre spectromètre qui combine les techniques de photoémission et BIS. Pour une étude détaillée d'un tel type d'analyseur d'électrons, on peut par exemple se référer au papier de E.M. Purcell (1938).

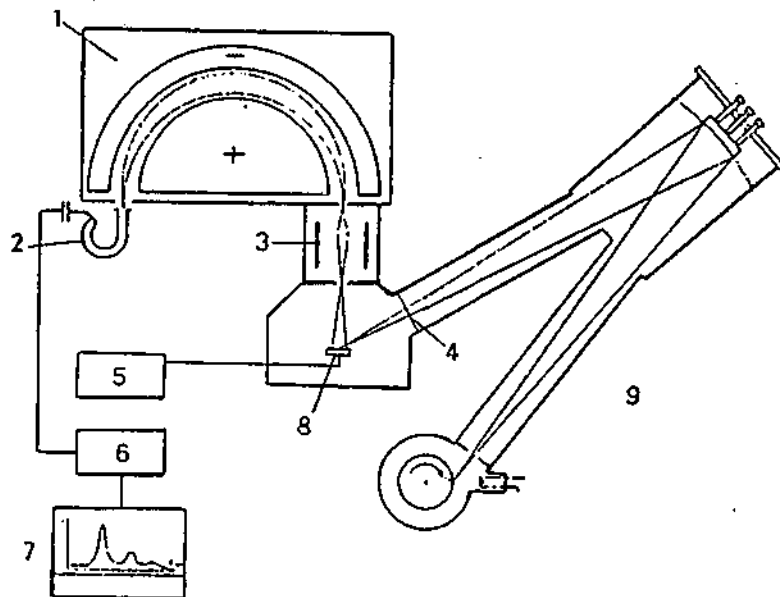


Figure 4.1: Vue d'ensemble du spectromètre combiné pour les spectroscopies UPS, XPS et BIS. 1- analyseur; 2- multiplicateur d'électrons; 3- lentille électrostatique; 4- fenêtre mince en Al; 5- alimentation du potentiel de l'échantillon; 6- électronique de comptage et d'acquisition; 7- affichage des spectres; 8- échantillon; 9- monochromateur de rayons X.

En première approximation, la résolution énergétique (FWHM) est donnée par [Stevens 83]:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{S}{2R} + 0.f(\alpha)$$

où S est la largeur moyenne des fentes d'entrée et de sortie, R le rayon moyen des trajectoires électroniques, E l'énergie cinétique des électrons à l'intérieur des sphères. Si l'on introduit dans cette équation les données de notre analyseur, on constate que la résolution expérimentale mesurée sur un seuil de Fermi est environ deux fois plus mauvaise que celle calculée. Pratiquement, à une énergie de passage de 5 eV et une moyenne de fentes de 0,5 mm, la résolution obtenue en UPS est de l'ordre de 20 meV. D'autres facteurs influencent la résolution en perturbant le bon fonctionnement de l'analyseur comme par exemple les champs magnétiques et le manque de stabilité des tensions d'alimentation. Afin d'homogénéiser les travaux de sortie des pièces métalliques constituant l'analyseur, les surfaces de ces éléments ont été graphitées par sprayage d'une solution colloïdale.

c) L'ultra-haut vide.

La dénomination d'ultra-haut vide correspond à un niveau de vide où l'atmosphère résiduelle contient si peu de molécules que le taux auquel elles frappent la surface est négligeable vis-à-vis du temps nécessaire à l'observation de cette surface. Cette définition prendra un sens plus précis dans ce qui suit. La théorie cinétique des gaz montre que le nombre de molécules heurtant une surface unité par unité de temps est donné par [Prutton]:

$$z = b p (MT)^{-1/2}$$

où p est la pression du gaz, M la masse moléculaire des constituants du gaz et T la température en Kelvin. b est une constante dont la valeur vaut

$$b = 3,5 \cdot 10^{26} \text{ molécules. (g}\cdot\text{K)}^{1/2}. (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Torr}) .$$

Cette équation montre que pour une pression de 10^{-6} Torr, ce qui correspond au vide généralement atteint par un système conventionnel avec des joints en élastomères, à température ambiante et par centimètre carré, on a un flux d'environ $3 \cdot 10^{14}$ molécules par seconde (avec la masse d'une molécule d'azote). En faisant l'hypothèse que les molécules qui frappent la surface y restent collées et que la distance moyenne entre les molécules formant une monocouche est de l'ordre de 1 à 2 Å, on obtient un taux de déposition typique d'une monocouche par seconde. Or les expériences de spectroscopies d'électrons nécessitent souvent plusieurs heures

d'acquisition, et c'est pourquoi nous devons mesurer dans des conditions où le vide est de l'ordre de 10^{-10} Torr.

d) Le porte-échantillon.

Afin de réduire l'élargissement thermique du seuil de Fermi, il est nécessaire de maintenir nos échantillons à une température relativement basse durant les mesures. Dans ce but, notre porte-échantillon est monté sur un générateur cryogénique à hélium gazeux travaillant en circuit fermé. Ce dispositif nous permet d'atteindre des températures inférieures à 20 K. Le fait d'abaisser la température des échantillons a en outre l'avantage de bloquer la migration d'impuretés du volume vers la surface.

Les basses températures favorisent l'adsorption de molécules de l'atmosphère résiduelle par la surface de l'échantillon. Les processus d'adsorption sont de deux types selon la force de la liaison entre les molécules adsorbées et la surface. Si la liaison est du type van der Waals, donc faible, on parle de physisorption, alors que si elle est forte (genre liaison covalente ou ionique), on parle plutôt de chimisorption. Ces phénomènes nous obligent à recréer de nouvelles surfaces de mesure selon des cycles relativement courts. Pour minimiser cet effet, notre enceinte de mesure a été équipée d'une pompe cryogénique offrant une surface de pompage plus grande que celle du porte-échantillon et dont la température est de 12 K. Grâce à cela, la durée de vie de la surface des échantillons à base d'uranium est passée d'une vingtaine de minutes à plus d'une heure sous un vide de 5.10^{-10} Torr.

L'échantillon est isolé électriquement du refroidisseur, ceci nous est imposé par les mesures UPS où l'incrémentement en énergie se fait en modifiant le potentiel de l'échantillon vis-à-vis de la fente d'entrée de l'analyseur. Il en résulte des problèmes de contacts thermiques que nous avons surmonté en ajoutant une fine feuille d'argent entre les contacts isolant (saphir) et cuivre. La mesure de la température est assurée par une résistance Rh-Fe. Ce type de thermomètre travaille de 1 K jusqu'à la température ambiante. Il est compatible avec les techniques de l'ultra-haut vide et supporte sans problème les cycles thermiques liés à l'étuvage du système à vide.

e) La source de rayonnement ultra-violet.

La technique de photoémission UPS nécessite un rayonnement monochromatique. Les raies habituellement utilisées sont produites par des transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie dans les atomes neutres, les molécules et les ions. Dans notre groupe, nous utilisons le spectre d'émission de l'hélium produit par une lampe à décharge commerciale.

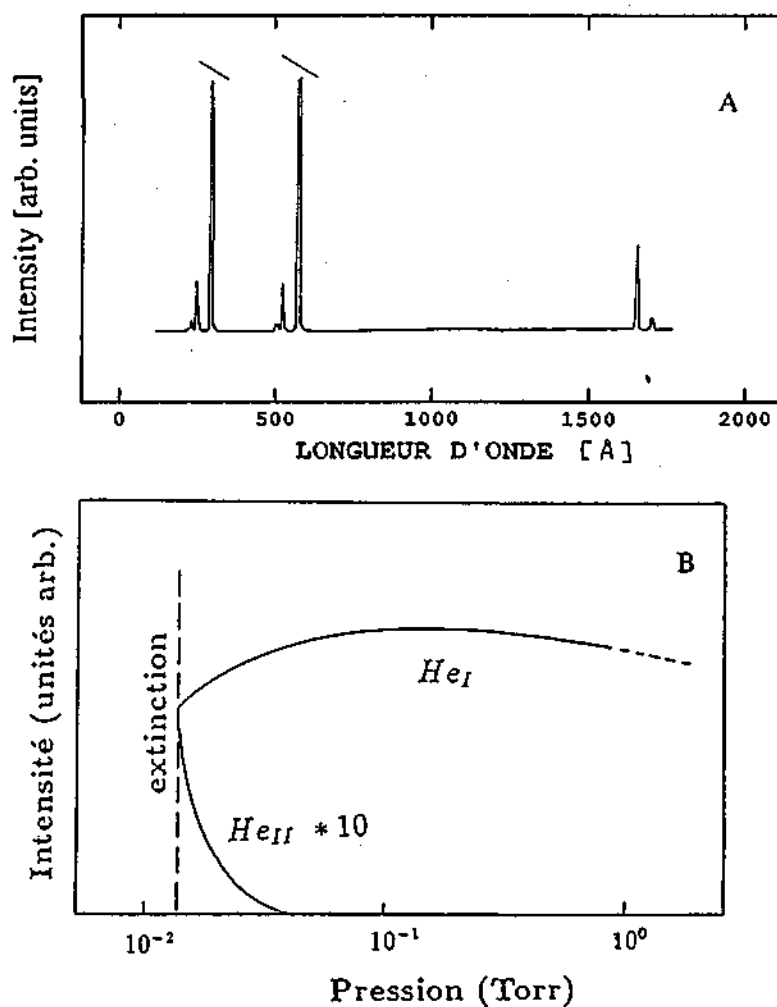


Figure 4.2: A- Spectre d'émission de He. B- Intensités relatives des raies HeI et HeII (l'intensité HeII est amplifiée d'un facteur 10).

Pour la photoémission, les lignes utilisables du spectre d'émission de l'hélium sont les raies à 21,2 et 40,8 eV. Ce sont les raies ultimes des spectres d'émission de l'atome neutre et de l'atome ionisé respectivement. On appelle ces lignes HeI et HeII, et elles proviennent de la transition du niveau 2p vers le niveau 1s. Comme on le constate sur la partie A de la figure 4.2, ces deux résonances sont suffisamment intenses par rapport aux autres lignes pour que l'on puisse, en général, se passer d'un monochromateur.

La largeur en énergie de ces raies dépend de la largeur naturelle des niveaux impliqués dans la transition et des conditions externes telles que la pression, la température et le champ électrique. Les largeurs des raies HeI et HeII n'excèdent pas quelques meV [Samson 69]. En pratique on constate que l'intensité de la résonance HeII augmente lorsque la pression diminue dans le capillaire de décharge (voir partie B de la figure 4.2 [Patthey 89]). Dans de bonnes conditions, l'intensité HeII peut atteindre 1/10 de celle de la raie HeI.

Comme il n'existe aucun matériau transparent aux rayons UV de la gamme d'énergie qui nous intéresse ici, le volume dans lequel se déroule la décharge est en contact avec la chambre de mesure au travers d'un capillaire. Pour éviter que la pression de la chambre de mesure ne remonte trop lors de l'utilisation de la lampe à décharge, celle-ci est équipé de trois étages de pompage différentiel.

f) Le nettoyage des surfaces.

La préparation des surfaces à mesurer consiste en un nettoyage par grattage. Ce processus se déroule in situ dans les conditions d'ultra-haut vide. Sur la figure 4.3, je montre des spectres d'UCu₅ mesurés dans des conditions identiques, mais où les surfaces ont été préparées avec des meules de différents types. Les spectres A et C sont ceux obtenus après grattage avec une meule diamantée, alors qu'une meule d'Al₂O₃ a été utilisée pour les spectres B et D. A première vue ces spectres sont identiques, mais après un examen un peu attentif nous constatons que les spectres B et D ont significativement moins d'intensité au niveau de Fermi que A et C, ce qui est certainement le signe d'une légère contamination résiduelle. Cette observation nous a conduit à utiliser les meules diamantées pour la quasi totalité des mesures présentées dans ce travail.

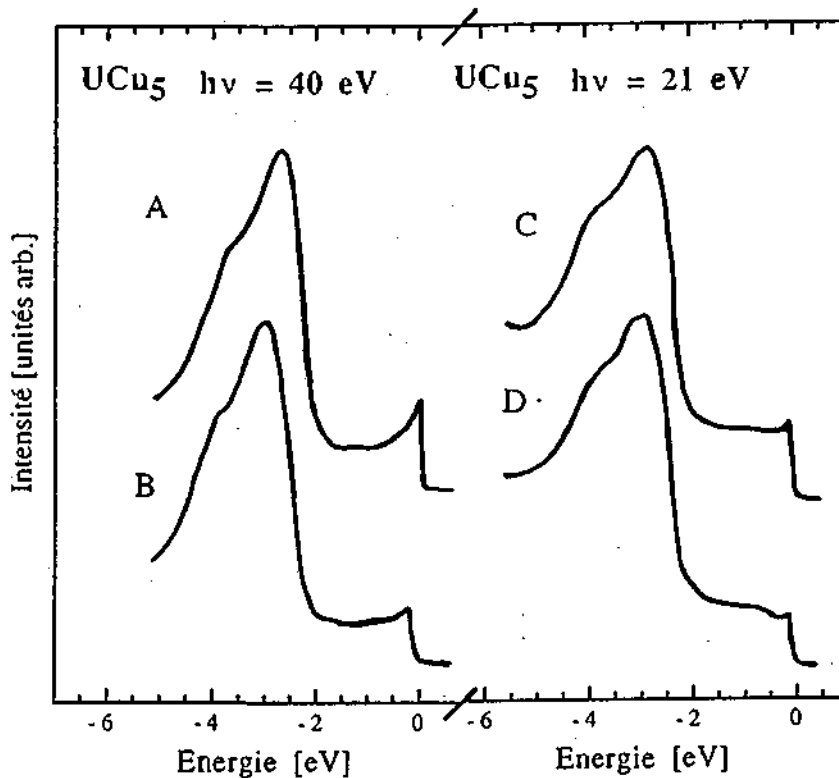


Figure 4.3 : Comparaison des spectres UPS de UCu_5 dont la surface a été grattée avec: -A,C: meule diamantée, -B,D: meule d' Al_2O_3 .

g) Le canon à électrons.

Notre spectromètre combine les techniques de photoémission et BIS, ce qui impose quelques contraintes. La haute résolution en UPS est très sensible au magnétisme des instruments et appareils se trouvant dans la proximité immédiate de l'échantillon, ce qui nous a obligé à construire un canon à électrons non magnétique pour la technique BIS. La conception même du canon est largement inspirée du papier d'Erdman et Zipf [Erdman 82]. L'avantage de ce type de canon consiste en sa faculté de travailler aussi bien à basse qu'à haute énergie (entre 40 et 1500 eV) avec un courant élevé (plus d'un mA). D'autre part, il semble que la charge d'espace soit moins importante que pour d'autres types de canons, ce qui a pour conséquence que l'élargissement en énergie du faisceau d'électrons dû à l'effet Boersch est moindre.

La figure 4.4 montre un croquis du canon avec ses six principaux éléments. La pièce notée A est la cathode, isolée électriquement des autres parties du canon par des pièces de céramique. Juste devant celle-ci se trouve une ouverture circulaire pratiquée dans une tôle d'acier inox qui elle-même est en contact de la pièce notée F. Le potentiel à appliquer à cette pièce est environ le 90% de celui de la cathode (par rapport à la masse du spectromètre). Puis se succèdent trois éléments B, C et D constituant une lentille électrostatique. Les pièces B et D sont à une haute tension positive alors que C est à la terre. L'ouverture de sortie est montée sur le dernier élément désigné par la lettre E.

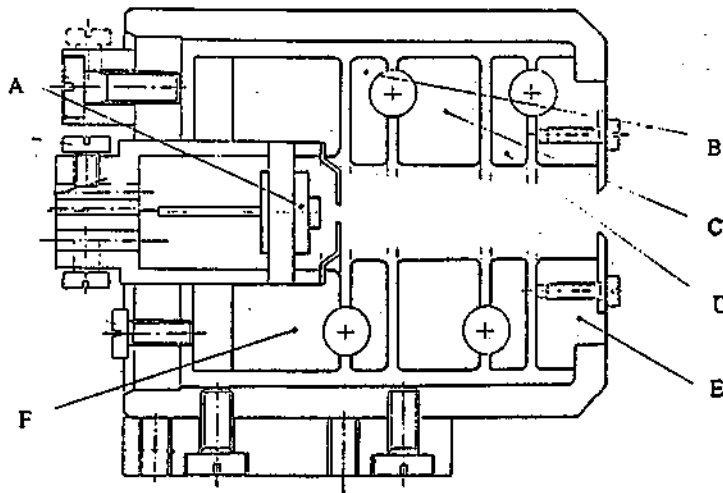


Figure 4.4: Schéma du canon à électrons. A-cathode, B,C,D-lentille, E-ouverture de sortie, F-ouverture préliminaire.

Les parties métalliques de ce canon sont en CuBe. L'isolation électrique entre les éléments de la lentille est assurée par des billes de saphir logées dans des dépressions pratiquées de part et d'autre des éléments. La cathode est une cathode à oxyde de barium à chauffage indirect; c'est un modèle commercial de la firme Phillips.

Le profil spatial du faisceau d'électrons mesuré avec une coupe de Faraday est représenté à la figure 4.5. Sur la partie droite de la même figure, j'ai reporté la distribution en énergie des électrons réfléchis sur une surface métallique. L'asymétrie de ce pic élastique est due à la forme de la distribution énergétique des électrons émis thermiquement, la dépendance de sa largeur en fonction du courant d'émission (essentiellement gouvernée par la température de la cathode) est présentée à la figure 4.6.

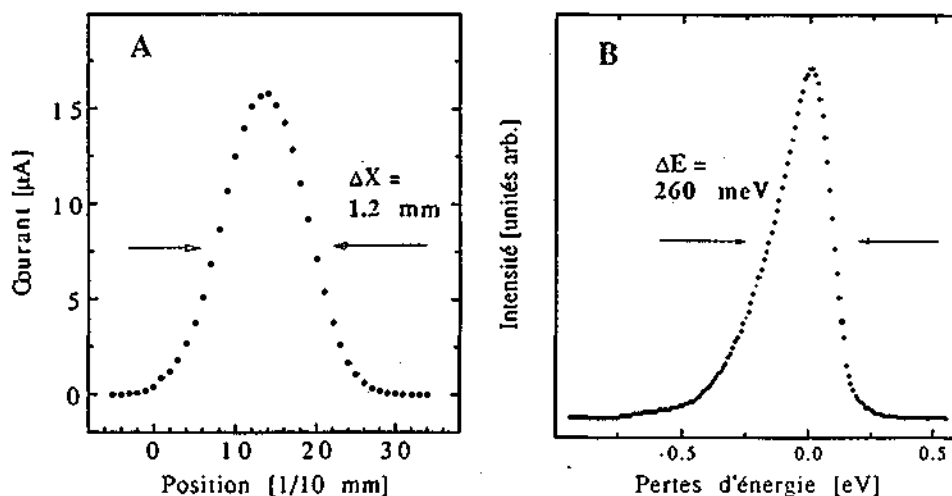


Figure 4.5: A- profil du spot d'électrons. B- Pic élastique mesuré après réflexion sur une surface métallique.

Les mesures des figures 4.6 et 4.7 correspondent à la situation qu'on rencontre en BIS, c'est-à-dire une tension d'accélération d'environ -1500 V et +1200 V sur la lentille. La distance entre l'ouverture de sortie du canon et la coupe de Faraday ou la surface métallique était de 2,5 cm. Les mesures BIS s'effectuent généralement à des courants d'émission allant de 0,2 à 0,4 mA.

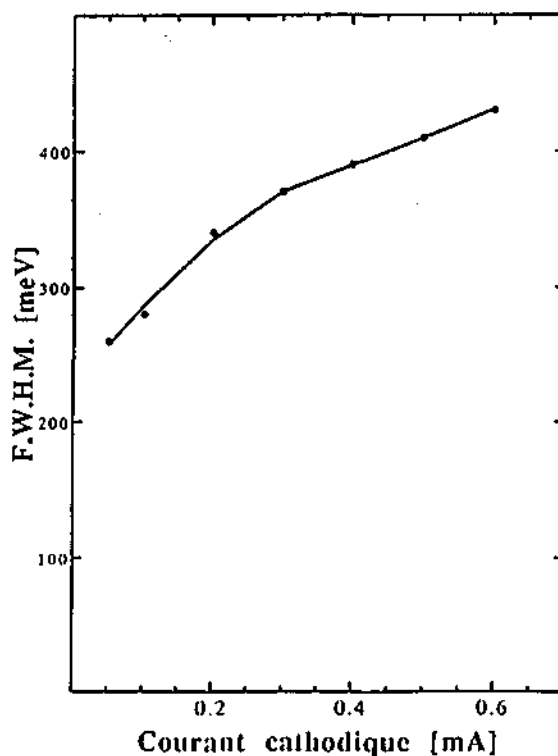


Figure 4.6: Largeur du pic des électrons élastiquement réfléchis par une surface métallique en fonction du courant d'émission.

V. PRESENTATION DES MESURES UPS

a) α -uranium.

L'uranium métallique a déjà été l'objet de nombreuses études spectroscopiques [Greuter 80, Baer 80, Iwan 81, Rheil 85]. Tout le monde s'accordent en considérant les électrons 5f de l' α -uranium comme étant itinérants. Ses propriétés sont assez semblables à celles d'un métal usuel; à titre d'exemple, le coefficient du terme linéaire de la chaleur spécifique à basses températures γ vaut 12 mJ/mol.K² ce qui n'est pas exceptionnellement élevé [Ho et al.,1966, Mortimer 79].



Figure 5.1: Spectre de photoémission de α -U à $h\nu=40$ eV. Le zéro de l'échelle d'énergie correspond au niveau de Fermi. Le signal à 6 eV provient d'une légère oxidation en volume.

Sur la figure 5.1 est présenté le spectre UPS à 40 eV de l' α -U. Le pic situé au niveau de Fermi (le zéro de l'échelle d'énergie) est sans aucun doute d'origine 5f. Cette structure étroite domine le spectre de photoémission. A une énergie de liaison d'un peu plus de

6 eV, le spectre montre un signal assez intense et large. La présence de cette structure est certainement à mettre au compte d'une légère oxydation, l'énergie de liaison des états 2p de l'oxygène se trouvant entre 6 et 7 eV. Etant donné la stabilité de l'intensité de ce signal face au grattage à la meule d' Al_2O_3 , je pense que l'échantillon est contaminé dans le volume. Il paraît en effet peu probable que cet oxyde se forme aussi rapidement par réaction avec l'atmosphère résiduelle ou qu'il provienne d'une migration du volume vers la surface, vues les conditions d'ultra-haut vide et la basse température de l'échantillon.

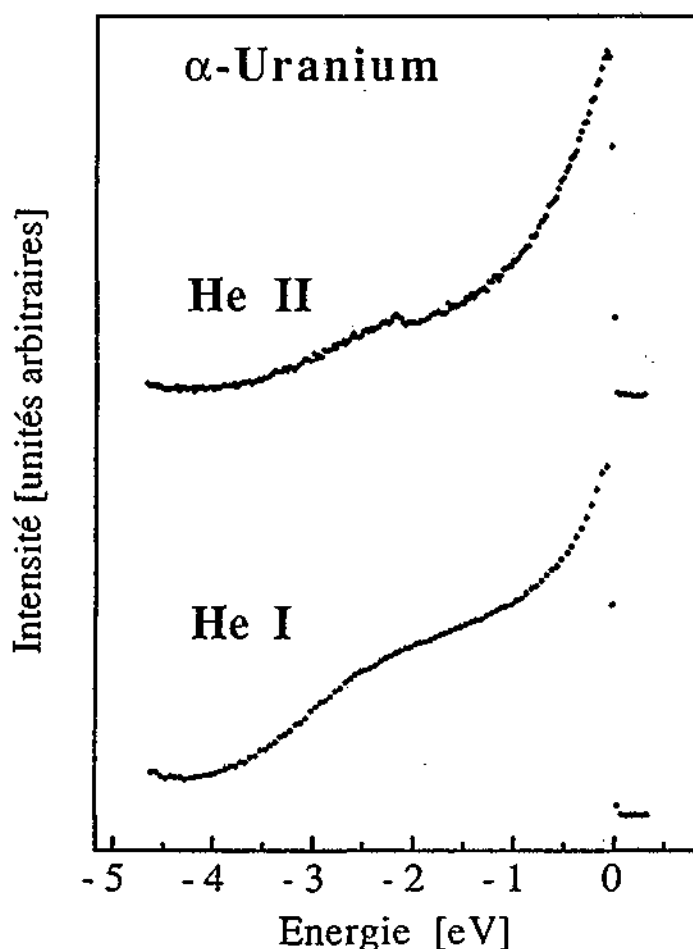


Figure 5.2: Spectres en HeII (en haut) et HeI (en bas) de α -U.

La comparaison des spectres HeI et HeII de la région proche du niveau de Fermi peut être discutée sur la base de la figure 5.2. Les deux spectres sont normés sur l'intensité maximale. A environ 2,3 eV du seuil de Fermi, nous distinguons une structure bien marquée dans le spectre HeII et qui apparaît plutôt comme un épaule-

ment en HeI. La nature de cette structure est controversée, mais les mesures de Rheil [Rheil 85] en photoémission résonnante suggèrent que ce sont les états de la bande 6d qui la génèrent. On constate que le rapport d'intensité entre le pic 5f et le signal à 2 eV est nettement plus favorable en HeII qu'en HeI. Ceci est qualitativement en accord avec les calculs de sections efficaces atomiques, si l'on suppose que ce sont avant tout les états 6d qui contribuent au spectre entre 2 et 3 eV. Il est à noter que les mêmes calculs montrent que l'intensité de la symétrie 5s est négligeable aussi bien à 21 qu'à 40 eV.

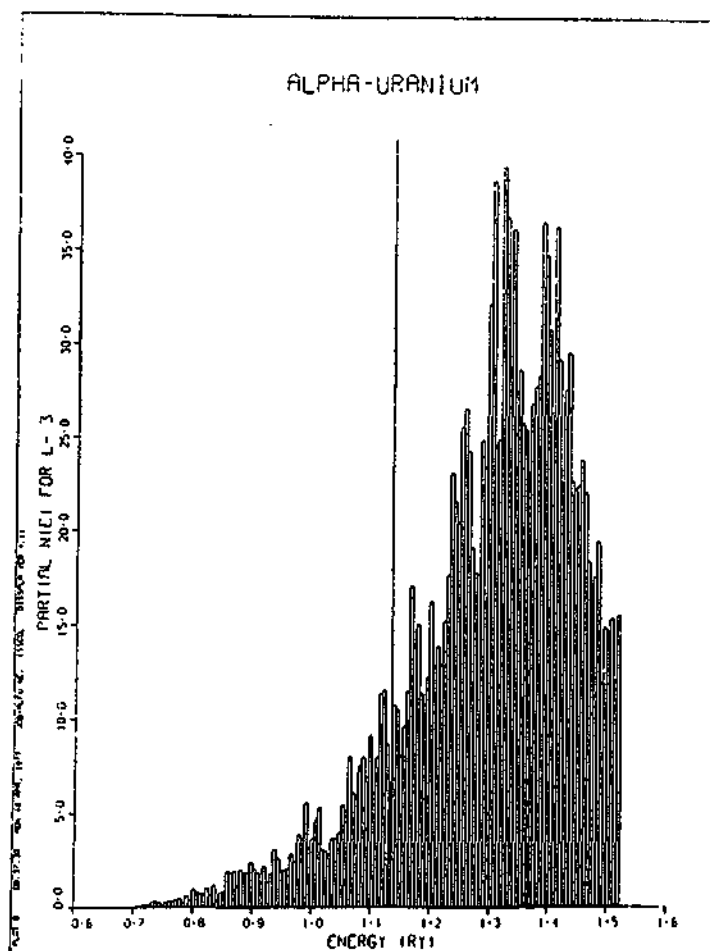


Figure 5.3: Projection sur la symétrie $l=3$ de la densité d'états calculée pour α -U (d'après Freeman 79). La ligne verticale indique la position du niveau de Fermi.

A la figure 5.3 on trouve la densité d'états calculée par Freeman et al. [Freeman 79], ou plus exactement la projection de la densité d'états de nombre quantique orbital $l=3$. Le spectre HeII est, comme le spectre XPS, très représentatif de la symétrie 5f [Greuter 80]. Il est dès lors possible de tenter une comparaison avec

ces calculs de bandes qui montrent un rapide accroissement de la densité d'états juste avant le niveau de Fermi. Néanmoins, la largeur de la partie occupée de la densité d'états calculée est environ 2 fois plus large que le spectre mesuré en HeII.

b) UAl₂.

Le composé UAl₂ cristallise dans le système cubique du type MgCu₂, avec un paramètre de réseau de 7,79 Å [Fournier 85]. De ce fait, chaque atome d'uranium est entouré de 12 atomes Al situés à 3,21 Å et de quatre atomes U à 3,36 Å. La distance interatomique U-U est donc inférieure à la valeur critique de Hill, ce qui signifie que des effets du recouvrement direct des fonction d'onde 5f peuvent se manifester. On s'attendrait notamment à ce que dans ce système les électrons 5f aient un caractère itinérant.

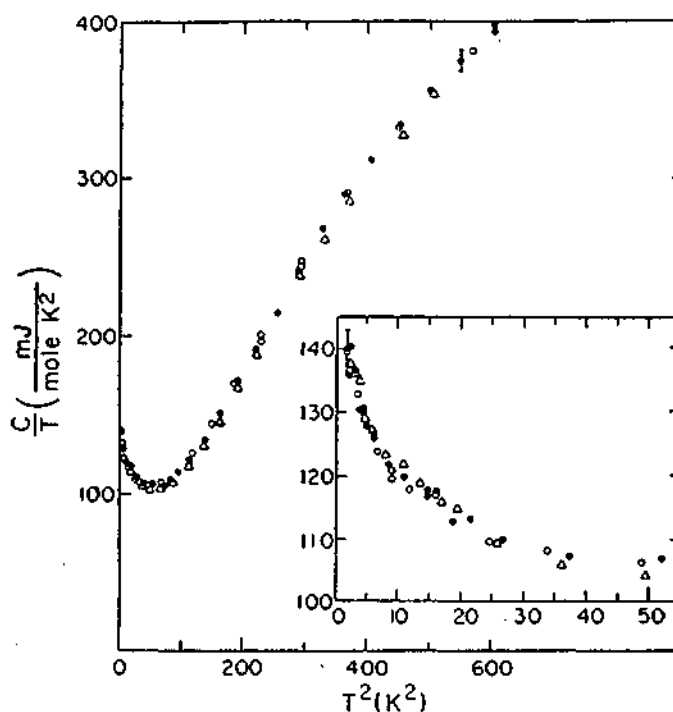


Figure 5.4: Chaleur spécifique aux basses températures de UAl₂. Résultats publiés par Stewart 83.

UAl₂ est un composé paramagnétique obéissant à la loi de Curie avec un μ_{eff} de $3,0 \mu_B$. Sa chaleur spécifique aux basses températures présente des anomalies comme le montre la figure 5.4 [Stewart 83]. Comme c'est un des seuls systèmes dans lequel la dé-

pendance en température de la chaleur spécifique est compatible avec un terme en $T^3 \ln T$, on attribue ce comportement aux fluctuations de spins [Trainor 75, Boring 85]. Le coefficient du terme linéaire en T de la chaleur spécifique d' UAl_2 vaut $142 \text{ mJ}/(\text{mol.K}^2)$.

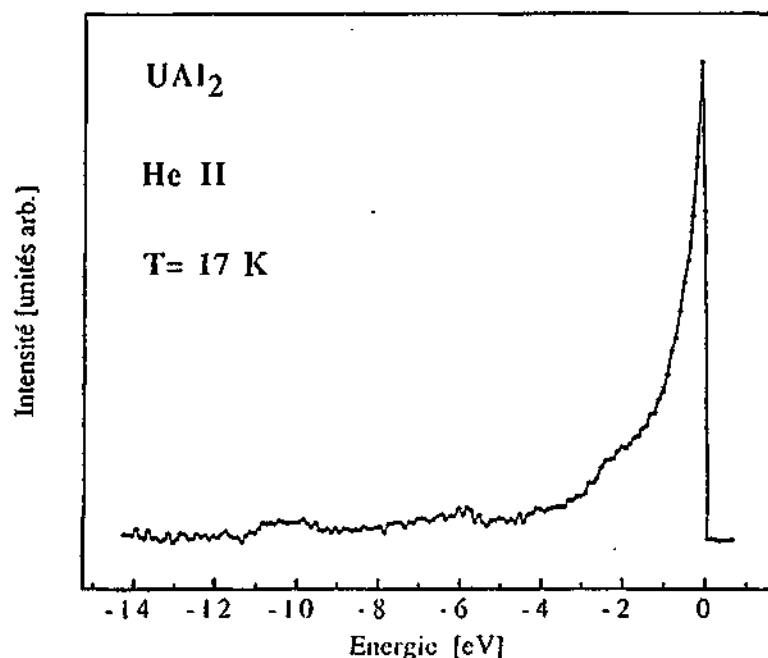


Figure 5.5: Spectre de photoémission à 40 eV d'un échantillon de UAl_2 .

Sur la figure 5.5, je présente le spectre de photoémission en HeII du composé UAl_2 . Etant données les faibles valeurs des sections efficaces des symétries s et p à 40 eV, le spectre est dominé par le signal 5f situé au seuil de Fermi. A 6 eV on discerne une faible structure provenant de la bande dérivée des états s de l'aluminium. Il n'est pas exclu qu'une légère oxydation de la surface contribue également à cette émission.

Des mesures en HeI et en HeII plus détaillées de la région proche du niveau de Fermi sont présentées dans la partie supérieure de la figure 5.6. A 2,2 eV, le spectre HeII possède un épaulement similaire à ce qu'on a rencontré dans $\alpha\text{-U}$. L'intensité du spectre HeI devient rapidement négligeable au-delà de 3eV, ce pourrait correspondre au seuil inférieur de la bande dérivée des états U 6d. En bas de la figure 5.6, j'ai reporté la différence des spectres HeII moins HeI normés tels qu'ils sont présentés. On voit clairement que la contribution spectrale 5f est essentiellement concentrée dans le premier eV près de E_F .

Si nous faisons une approximation linéaire de la densité spectrale 5f au seuil de Fermi, on trouve une structure dont la largeur totale à mi-hauteur est de 160 meV. En faisant quelques hypothèses, il est possible d'obtenir à partir des spectres de photoémission une estimation de γ . Supposons que la différence des spectres HeII moins HeI de la figure 5.6 représente la densité d'états de la bande 5f et que celle-ci contienne trois électrons par atome d'uranium, la densité d'états f au niveau de Fermi est alors d'environ 10 états/(eV.atome U). La théorie des bandes relie le terme linéaire de la contribution électronique à la chaleur spécifique à la densité d'états au niveau de Fermi par l'équation:

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D(E_F)$$

Numériquement on obtient $\gamma = 24 \text{ mJ}/(\text{mol.K}^2)$, ce qui est 5 fois trop faible en comparaison de la valeur expérimentale.

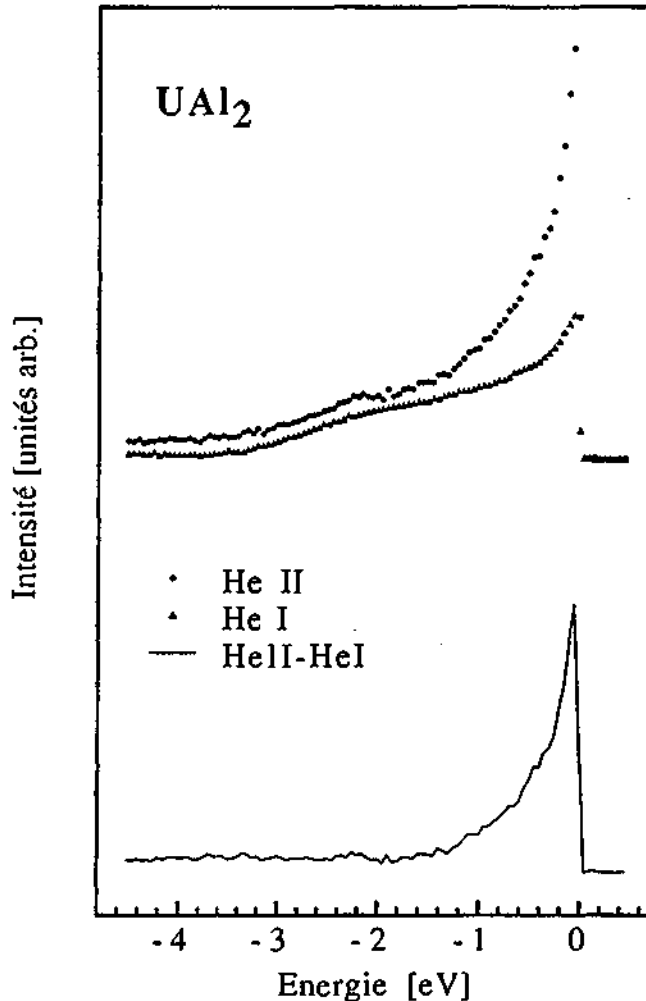


Figure 5.6: Spectres de photoémission de UAl₂. En haut: les spectres HeI et HeII. En bas: résultat de la soustraction des spectres du haut.

Les mesures présentées dans ce travail sont en bon accord avec les spectres UPS publiés par Naegele [Naegele 85], compte tenu des conditions expérimentales différentes. On peut aussi tenter de comparer nos spectres de photoémission avec des calculs de structure de bandes. Les calculs de de Groot et al. [de Groot 85] reproduisent bien le fait que la densité d'états 5f est concentrée aux alentours du niveau de Fermi. Ce qui est à relever, c'est la complexité des structures obtenues dans une plage de quelques dizaines de meV autour de E_F qui expliquerait une partie du comportement à basses températures du composé UAl_2 , comme les auteurs du calcul le prétendent. Quoiqu'il en soit, ce calcul de structure de bande donne 250 états/Ry et par cellule rhomboédrique contenant 2 atomes U comme densité d'états au seuil de Fermi. Cette valeur correspond à un γ de 22 mJ/(mol.K²), ce qui est trop faible pour expliquer la valeur expérimentale, mais compatible avec nos mesures de photoémission à haute résolution.

c) USi₃, UGe₃, USN₃ et UIn₃.

Les composés dont la formule chimique est UX_3 , où X est un élément des groupes III ou IV du tableau périodique, cristallisent généralement dans la structure cubique du type $AuCu_3$ représentée à la figure 5.7. Ces systèmes se prêtent particulièrement bien à l'étude des états 5f de l'uranium par photoémission, car les états de valence de symétrie s et p du partenaire X ont des sections efficaces de photoémission très faibles par rapport à celles des états 6d et 5f de l'uranium. L'identification du spectre dérivé des symétries de l'uranium est donc relativement aisée dans ce cas.

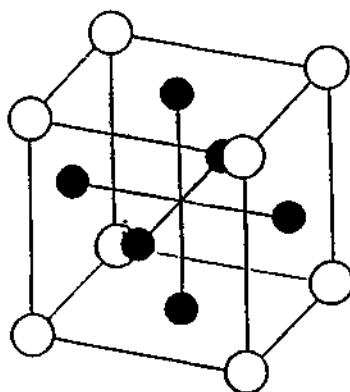


Figure 5.7: Structure cristalline du type $AuCu_3$. Les sites face-centrée sont occupés par le Cu et les sites cubique simple (les coins) par les atomes de Au.

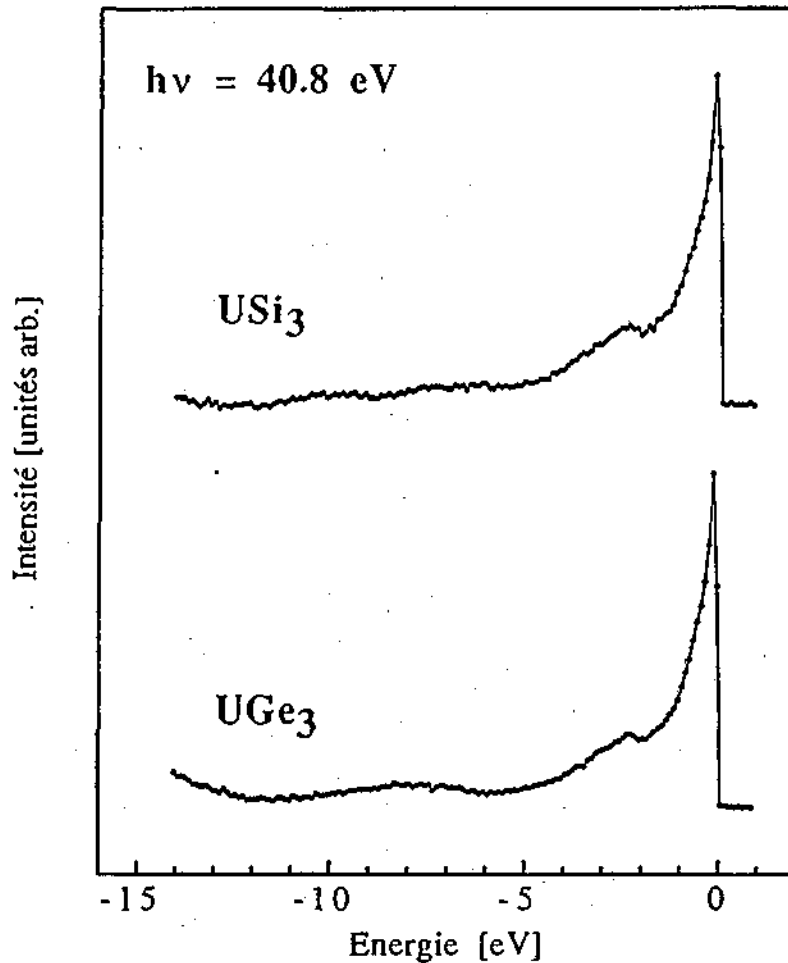


Figure 5.8: Spectres de photoémission He II de grande amplitude des composés USi_3 et UGe_3 . On notera l'absence d'oxide qui se manifesterait à 6-7 eV.

L'étude systématique de la série de composés USi_3 , UGe_3 , USn_3 et UIn_3 est particulièrement intéressante, car on y rencontre une grande variété d'états fondamentaux. Les paramètres de réseau de ces composés sont donnés dans le tableau II. On constate que la distance entre atomes d'U dans ces systèmes est plus grande que la limite de Hill qui se situe entre 3,4 et 3,6 Å. Une interaction directe des orbitales 5f n'est donc certainement pas un paramètre important pour la détermination des propriétés de l'état fondamental de ces composés.

USi_3 se comporte comme un métal conventionnel. C'est un paramagnétique de Pauli et son coefficient linéaire de la chaleur spécifique γ vaut 14 mJ/(mol.K²). UGe_3 est caractéristique d'un système à fluctuations de spin. Sa susceptibilité paramagnétique à basses température est amplifiée (environ $1300 \cdot 10^{-6}$ emu/mole).

Son γ vaut approximativement $20 \text{ mJ}/(\text{mol.K}^2)$ ce qui est déjà anormalement élevé. Du point de vue magnétique USn_3 obéit à la loi de Curie avec un μ_{eff} de $2,5 \mu_{\text{B}}$. Il est proche d'une instabilité antiferromagnétique [Normann 85]: 8% de Pb en remplacement de Sn rendent le composé antiferromagnétique. A titre d'information, on peut relever que UPb_3 s'ordonne antiferro à 32 K. Le γ d' USn_3 est élevé, il vaut $170 \text{ mJ}/(\text{mol.K}^2)$. Quant à UIn_3 , c'est un système qui transite dans une phase antiferromagnétique à 95 K.

Composé	a [Å]	d(U-X) [Å]	d(U-U) [Å]
USi_3	4.04	2.85	4.04
UGe_3	4.21	2.97	4.21
USn_3	4.63	3.27	4.63
UIn_3	4.60	3.25	4.60

Tableau II: Paramètres de réseau de quelques composés d'uranium cristallisant dans le système cubique du type AuCu_3 .

Les spectres de photoémission en HeII des composés USi_3 et UGe_3 sont présentés à la figure 5.8. D'emblée on constate leur extrême similitude découlant de leurs propriétés très voisines. Ces spectres sont dominés par une structure intense d'origine 5f située au niveau de Fermi. A 2,3 eV de celui-ci, on distingue nettement une structure dans les deux composés. L'origine de ces pics est vraisemblablement identique à celle de la structure observée dans $\alpha\text{-U}$ à la même énergie de liaison, ils seraient donc dus aux états 6d de l'uranium. L'absence d'émission particulièrement intense autour de 6 eV montre que les échantillon sont exempts d'oxyde. Les états de bande s et p du Si et du Ge sont responsables du signal que l'on observe à des énergies de liaison plus grandes, notamment entre 7 et 10 eV.

A la figure 5.9 sont comparés les mesures UPS en HeI et HeII des composés USi_3 et UGe_3 . La différence majeure qui existe entre les spectres mesurés à 40 et 21 eV réside dans le rapport d'intensité entre le signal au niveau de Fermi et le signal à 2,5 eV. De même que dans le cas de $\alpha\text{-U}$, cette constatation tendrait à dé-

montrer que ce sont les états de symétrie 6d de l'uranium qui sont responsables du signal à 2,5 eV.

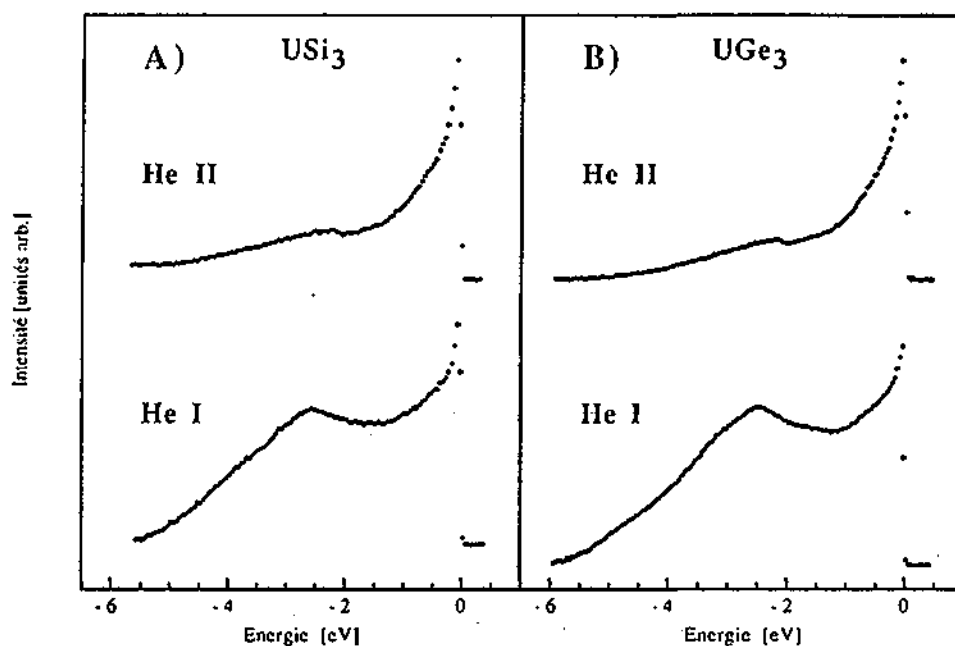


Figure 5.9: Spectres de photoémission mesurés en HeI (21.1 eV) et HeII (40.8 eV) des composés USi_3 et UGe_3 .

Les spectres UPS d' USi_3 de haute résolution ($\Delta E = 40$ meV) sont montrés à la figure 5.10. La partie a) représente le spectre HeI d'une région de 3 eV en dessous de E_F . Le signal des bandes s et p du Si est simulé par une densité constante représentée par une ligne pointillée. Sur la partie b) de la figure 5.10, le spectre en trait continu est la différence des deux densités de la partie a), c'est-à-dire le spectre He I moins une constante, alors que les points sont les mesures en He II. Le fait que le spectre He II et le spectre He I modifié se superposent à la perfection sur le premier eV en dessous du seuil de Fermi et qu'ensuite la différence devienne maximale à 2,5 eV démontre que la réponse spectrale dérivée des états U 6d est d'une part très faible au niveau de Fermi, et qu'elle a d'autre part une structure nettement marquée à 2,5 eV. Il est intéressant de prêter attention à la forme particulière de la densité spectrale 5f. Elle n'est en effet pas simplement triangulaire, mais il semble que l'on puisse la décomposer en deux contributions: à environ 250 meV de E_F , la pente a une brusque variation divisant ainsi le spectre en deux. La seconde contribution se situe donc aux alentours de 600 meV et c'est une structure large comparativement à celle dont le maximum est au niveau de Fermi.

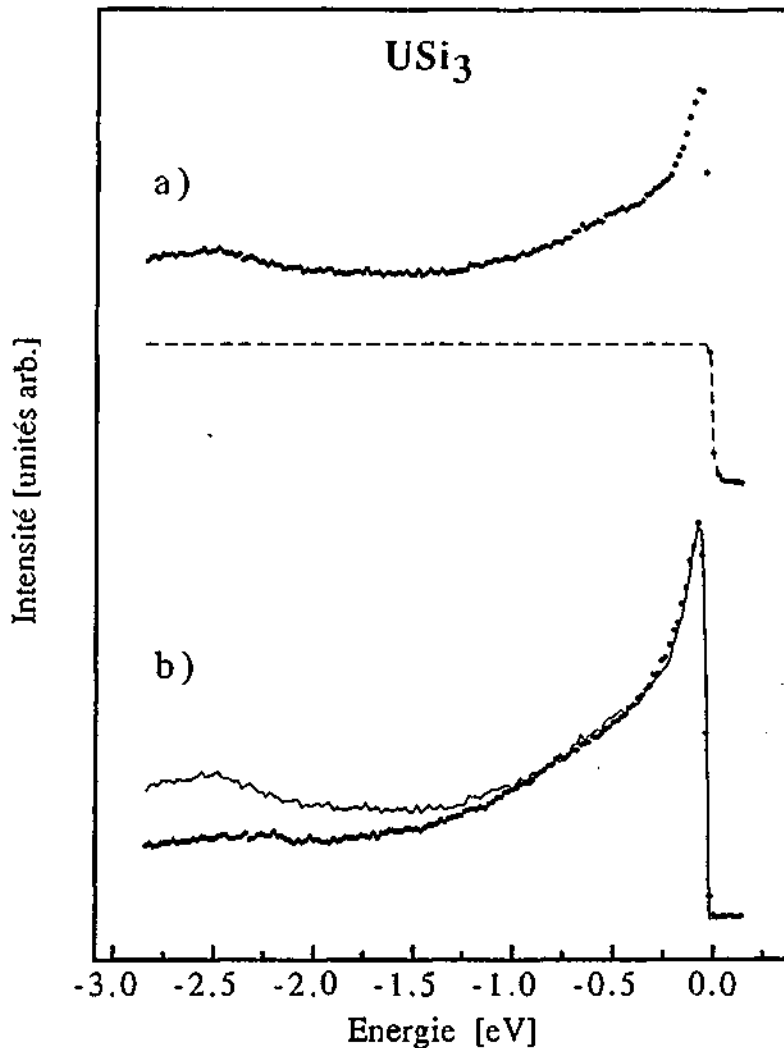


Figure 5.10: - Partie a): les points représentent le spectre He I et la ligne discontinue une estimation du signal des états de bande s et p du Si. - Partie b): le trait continu est le résultat de la soustraction du continu au spectre He I tels qu'ils sont présentés sur la partie a) de la figure. Le spectre He II est indiqué par les points.

D'une façon générale, on constate que nos mesures sont en accord avec d'autres mesures de photoémission antérieures, compte tenu évidemment des différentes résolutions [Sarma 1988, Arko 1988]. Strange [Strange 1986] a effectué un calcul de structure de bandes pour USi_3 qui prédit une densité d'états importante au niveau de Fermi de caractère majoritaire 5f, donnant lieu à un γ très proche de la valeur expérimentale. Pour UGe_3 , la densité d'états calculée par Arko et al. [Arko 1978] possède des structures qu'on retrouve dans le spectre de photoémission. Une analyse des densités d'états partielles montre que le pic situé en E_F est dû à un fort mélange d'états 4p du germanium avec des états 5f de l'uranium.

D'autre part, aux environs de 2,3 eV du niveau de Fermi, la théorie indique que non seulement la bande U 6d a un maximum mais également celle des états Ge 4p. Cela expliquerait pourquoi dans les spectres HeI, cet épaulement est plus intense par rapport à l'intensité au niveau de Fermi dans UGe_3 que dans $\alpha-U$. Toujours en se basant sur la même étude théorique, les états situés à des énergies de liaison d'environ 8 eV sont les états 4s du Ge. Finalement, la valeur de γ découlant des calculs de structure de bandes est grosso modo deux fois plus faible que la valeur expérimentale.

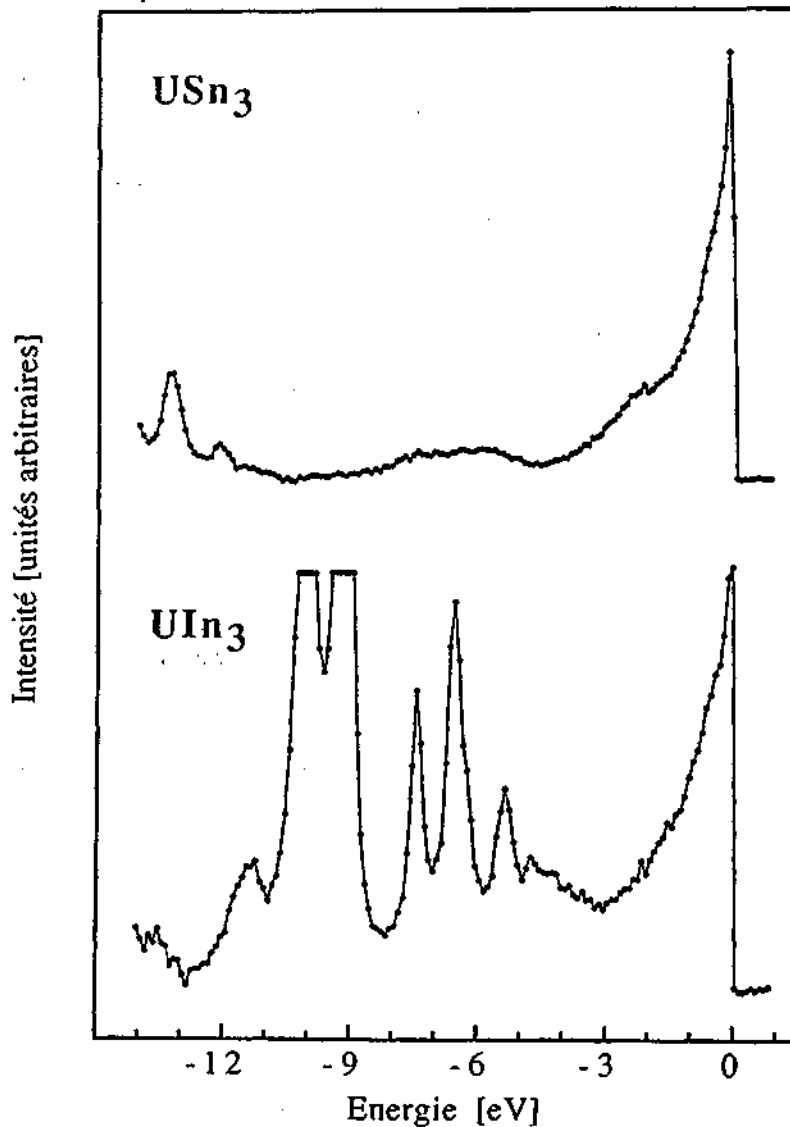


Figure 5.11: Spectres en He II ($h\nu = 40.8$ eV) des composés USn_3 et UIn_3 . Les pics apparaissant au-delà de 5eV sont dûs à la photoémission sur les états 4d par les diverses raies de He.

Les spectres de photoémission à 40,8 eV des composés USn_3 et UIn_3 sont présentés à la figure 5.11. Comme dans les systèmes précédents, on retrouve la structure caractéristique des états 5f située au niveau de Fermi. Les pics apparaissant à plus de 12 eV dans USn_3 et au-delà de 4 eV dans UIn_3 proviennent de la photoémission des états 4d de Sn et In par les raies satellites de l'hélium, le rayonnement UV de la lampe à décharge n'étant pas monochromatisé.

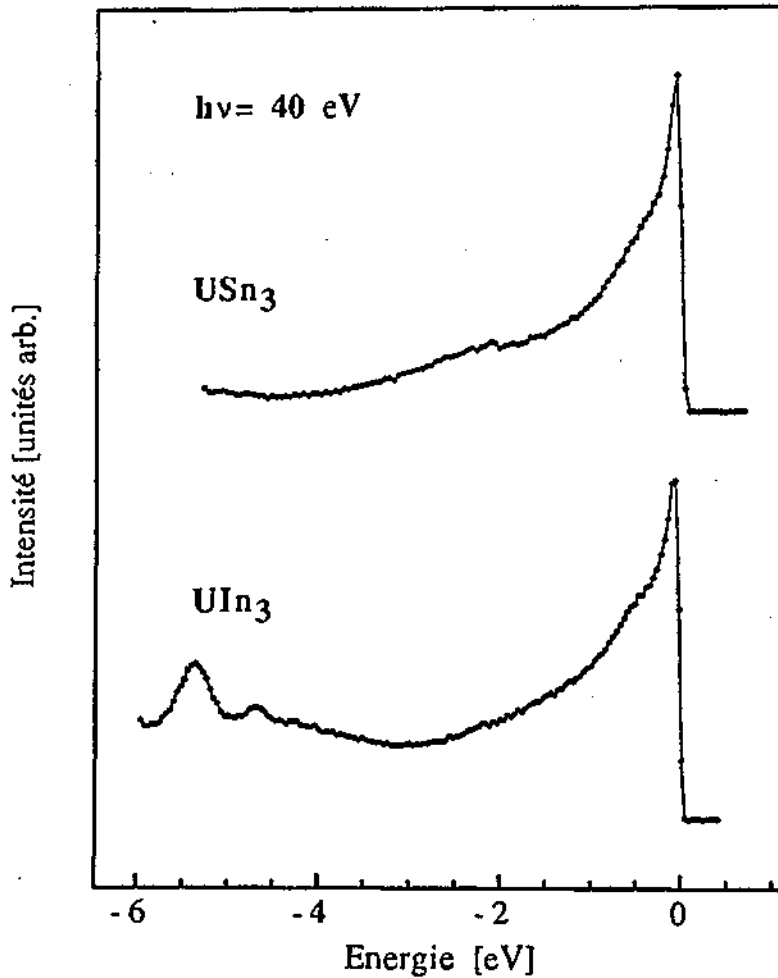


Figure 5.12: Spectres de photoémission en He II des composés USn_3 et UIn_3 .

La figure 5.12 nous permet de comparer un peu plus en détail les spectres HeII des deux systèmes. Dans USn_3 on retrouve, comme dans USi_3 et UGe_3 , une structure à 2,2 eV, alors que le spectre d' UIn_3 ne montre rien d'aussi marqué. Cette structure pourrait être

masquée dans UIn_3 par les états de bandes s et p qui ont un signal relativement intense à 1,5 eV.

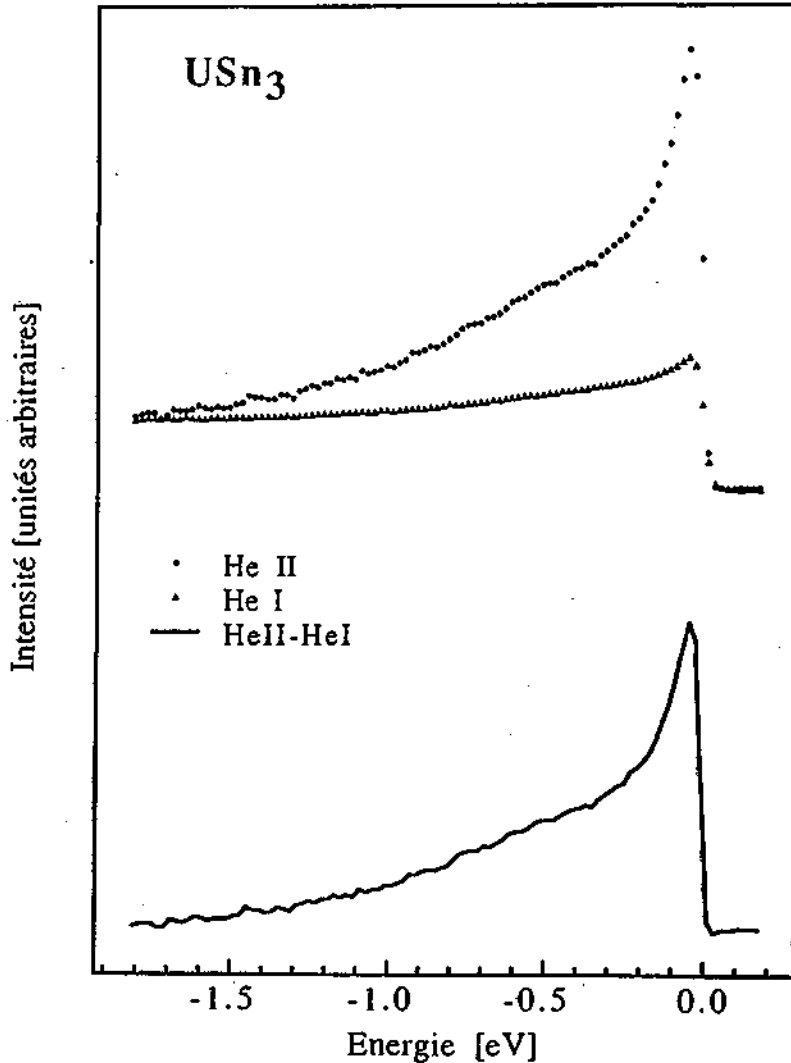


Figure 5.13: Spectres UPS à 21 et 40 eV de USn_3 . Le spectre de la partie inférieure de la figure correspond à la différence des spectres HeII moins HeI, normés tels que présentés.

La différence des spectres HeII et HeI de USn_3 est présentée à la figure 5.13. Les spectres HeI et HeII ont été normés aux alentours de 1,7 eV, ce qui paraît être un choix raisonnable compte tenu des mesures sur USi_3 qui montrent que la fonction spectrale 5f devient négligeable à partir de 1,5 eV. La largeur totale à mi-hauteur du pic résultant de la soustraction des spectres HeII moins HeI déterminée sur des mesures d'une résolution de 25 meV est de 110 meV (ces mesures ne sont pas montrés ici).

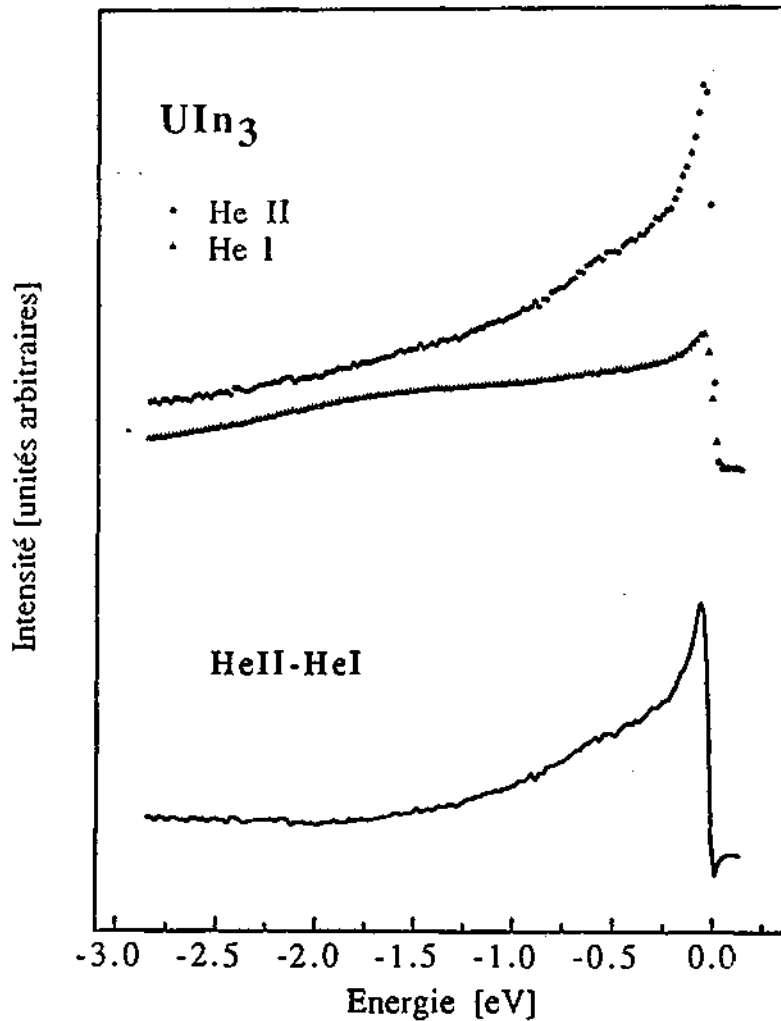


Figure 5.14: Spectres UPS en HeI et HeII de UIn₃, ainsi que le résultat de la différence des spectres HeII moins HeI.

La normalisation des spectres à 21 et 40 eV en vue de leur soustraction est moins évidente pour UIn₃, à cause des structures induites par les raies satellites de l'hélium. Néanmoins, la largeur de la structure obtenue par différence des spectres n'étant finalement pas très sensible au choix de la normalisation, la soustraction a été effectuée tels que les mesures sont présentées à la figure 5.14. A partir de mesures à haute résolution ($\Delta E = 25$ meV), la largeur mesurée du pic du spectre de la différence est de 130 meV (largeur totale à mi-hauteur).

La question qu'on se pose légitimement est de savoir si l'on peut relier la largeur de la densité spectrale 5f au terme linéaire de la chaleur spécifique à basses températures. Dans le tableau III, je

présente la liste de ces valeurs pour les quatres composés USi_3 , UGe_3 , USn_3 et UIn_3 .

Composés	γ [mJ/(mol.K ²)]	F.W.H.M. [meV]
USi_3	14	230
UGe_3	20	190
USn_3	170	110
UIn_3	50	130

Tableau III: Coefficients de la chaleur spécifique électronique de quelques composés UX_3 , ainsi que la largeur de leur spectres de photoémission 5f. La contribution 5f a été obtenue en soustrayant le spectre HeI au spectre HeII.

En fait ce qui devrait pouvoir être comparé ce sont les intensités absolues des spectres au niveau de Fermi. Malheureusement, une telle chose n'est pas possible pour diverses raisons expérimentales, l'une d'entre elles étant qu'on ne peut pas calibrer le flux de photons incidents. Si l'on fait l'hypothèse que l'intégrale du spectre 5f est identique dans tous ces composés, alors les largeurs mesurées prennent un sens. Qualitativement, on constate que les pics les plus étroits correspondent bien aux composés ayant les plus grands γ . On peut rappeler que les mesures desquelles sont tirées ces largeurs de structures ont été prises dans des conditions où la résolution totale était plus petite que 30 meV.

d) UCu₅

Parmi les composés de l'uranium, UCu_5 est tout à fait exceptionnel dans le sens où aux basses températures un état fermions lourds existe dans une phase antiferromagnétique. Comme on peut s'en rendre compte en regardant la courbe de C/T en fonction de T^2 de la figure 5.15, à 15 K il y a une singularité due à l'apparition de la phase antiferromagnétique. Aux températures bien plus basses que la transition, C/T augmente de manière significative, ce qui est la signature typique d'un état fermions lourds. Lorsque la température approche 0 K, C/T tend vers la valeur de 85 mJ/(mole K²).

Cette petite valeur provient du fait qu'une seconde transition de phase a lieu à 1 K [Ott 87]. Pour avoir une image du système de fermions lourds, il faut plutôt extrapoler à la température de 1,5 K où C/T vaut approximativement 380 mJ/mole K^2 .

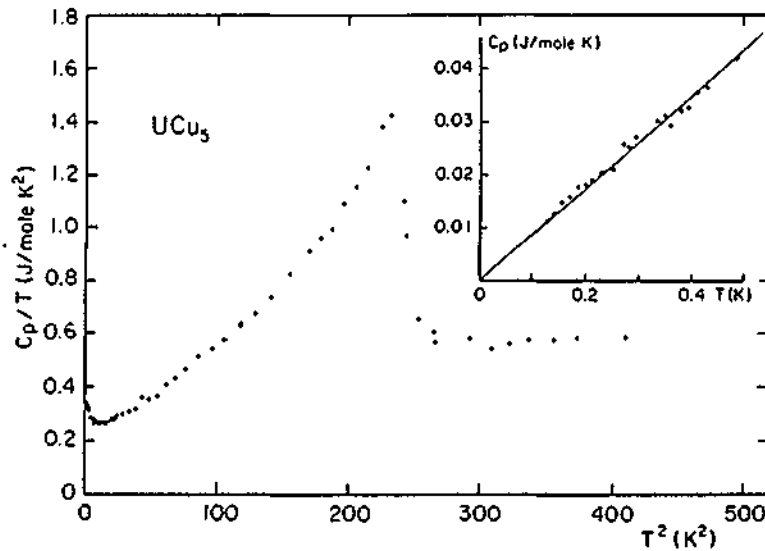


Figure 5.15: Chaleur spécifique à basses températures d' UCu_5 , (d'après Ott 87).

A priori, on pourrait s'attendre à ce que les électrons 5f du composé UCu_5 montrent des signes de localisation évidents. Cette remarque découle du fait que la distance entre atomes d'uranium vaut 4,96 Å, ce qui est vraiment important vis-à-vis de la valeur critique de Hill de 3,5 Å.

Les spectres de photoémission mesurés en HeI et HeII de la bande de valence d' UCu_5 sont présentés à la figures 5.16. La bande 3d du cuivre s'étend entre les énergies de liaison de -2 à -5 eV, la forme de son signal est similaire pour les deux énergies de photons. Dans les 2 eV au-dessous du niveau de Fermi, on trouve les états 5f de l'uranium superposés au signal des électrons 4s du cuivre. Ceci nous est suggéré par la variation des sections efficaces de photoémission entre 21 et 40 eV.

Sur la figure 5.17, j'ai représenté les spectres HeI et HeII d'une région détaillée proche du niveau de Fermi, ainsi que la différence de ces spectres. La réponse spectrale f telle qu'elle ressort de la différence HeII-HeI apparaît en deux contributions distinctes. La première est un pic étroit au niveau de Fermi. Sa largeur à mi-hauteur est d'environ 200 meV. La seconde structure f consiste en

une bosse centrée aux alentours de 500 meV. Il est à noter que ces mesures ont été prises avec une résolution de 50 meV. Pour la soustraction, les spectres ont été normés à -1,5 eV, c'est-à-dire à un endroit où l'on est sûr de n'avoir pratiquement que de la symétrie 4s et 6d.

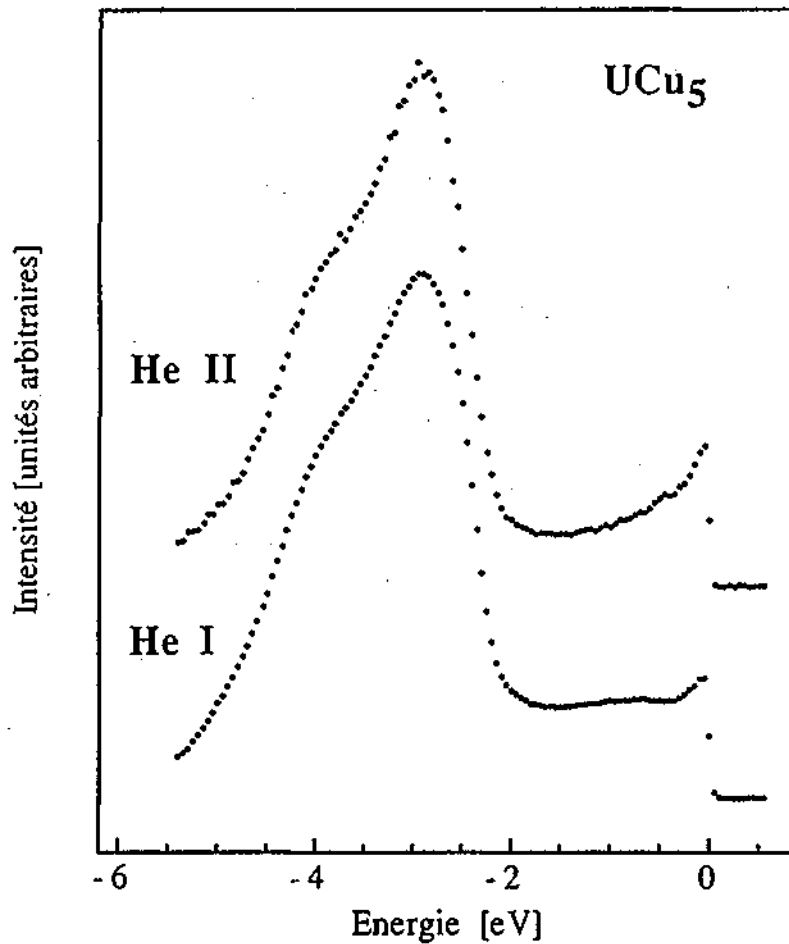


Figure 5.16: Mesures UPS à 21 et 40 eV d'un échantillon d'UCu₅.

Norman et al. [Norman 88] ont effectué des calculs de bande pour les deux phases d'UCu₅, paramagnétique et antiferromagnétique. Leurs résultats sont représentés à la figure 5.18. Nous constatons que dans la phase paramagnétique, les calculs positionnent le niveau de Fermi au milieu d'une double structure. Le pic situé dans la partie des états occupés est à une énergie de liaison de 70 meV relativement au niveau de Fermi. Nous avons mesuré avec une attention particulière ce domaine, et avec une résolution de 25 meV nous n'avons rien vu de tel.

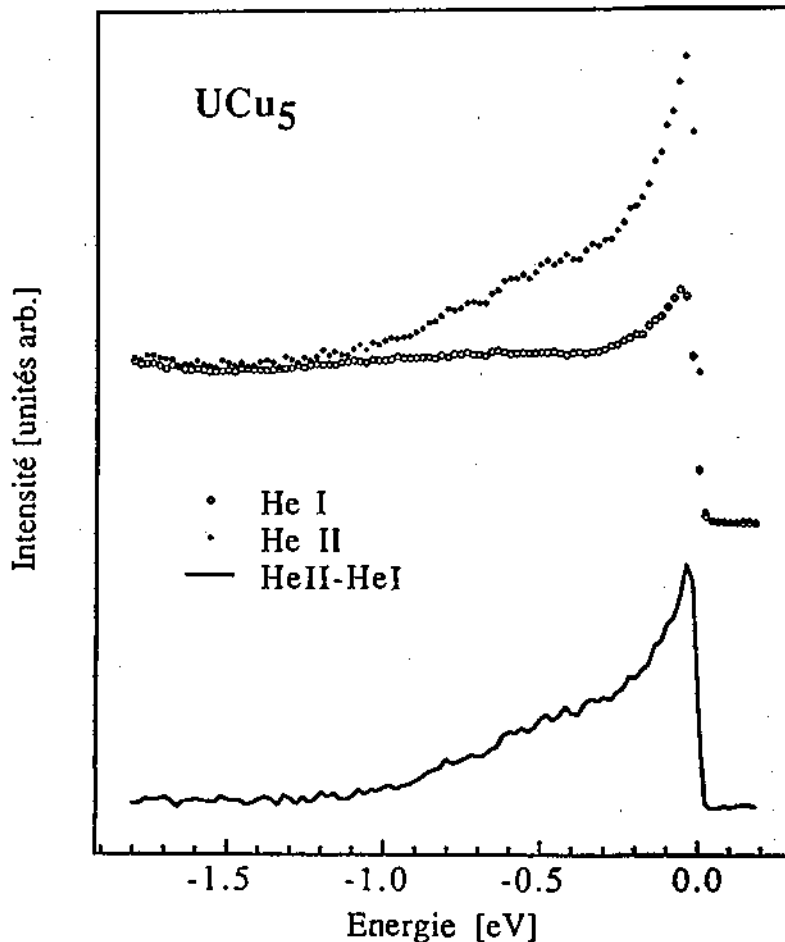


Figure 5.17: Spectres de photoémission d' UCu_5 . En haut: les mesures en He I ($h\nu = 21$ eV) et en He II ($h\nu = 40$ eV). En bas: la soustraction HeII-HeI sensée représenter la contribution 5f.

Une comparaison des densités d'états calculées pour les deux phases montre que dans la phase antiferromagnétique la densité d'états est fortement réduite au niveau de Fermi. Il ne subsiste grosso modo que le 30% de la densité de la phase paramagnétique. A l'aide d'un cryostat à hélium liquide compatible avec le technique UHV, nous avons mesuré notre échantillon à 10 K. Les spectres UPS ainsi obtenus étaient parfaitement similaires à ceux mesurés à 17 K. Actuellement nous ne savons pas exactement à quoi nous devons attribuer cette contradiction entre l'expérience et les prédictions théoriques, car nous n'avons pas la preuve expérimentale que notre échantillon soit d'une qualité suffisante pour s'ordonner à 15 K. Néanmoins, les faits montrent que nos mesures ne sont pas comparables aux calculs de densités d'états pour la phase paramagnétique d' UCu_5 .

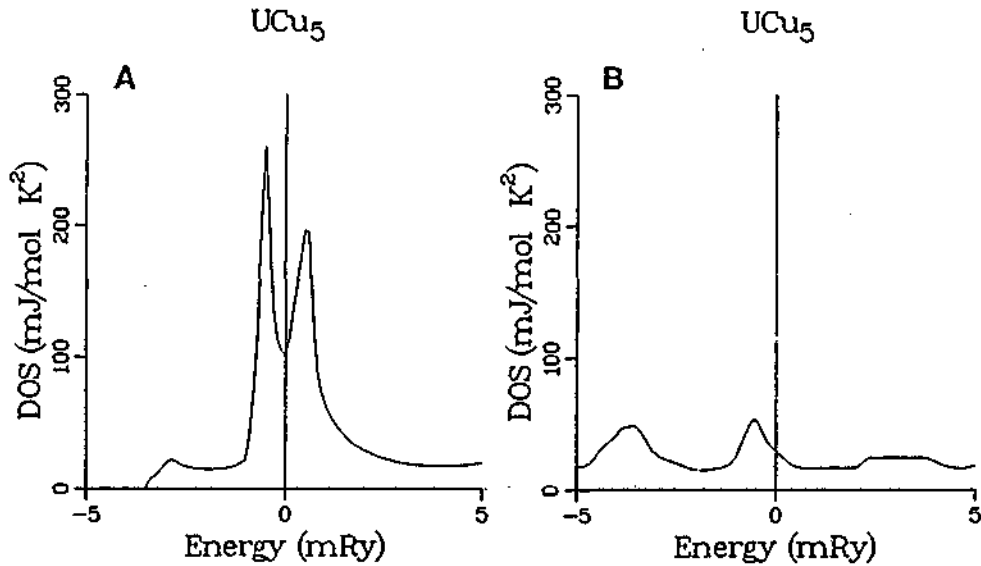


Figure 5.18: Densité d'états de UCu_5 calculée par Norman et al. [Norman 88], le niveau de Fermi est indiqué par une ligne verticale. -A: pour la phase paramagnétique. -B: pour la phase antiferromagnétique.

e) UCo_2 .

Les composés métalliques de l'uranium à base de métaux de transition ont été l'objet de nombreuses recherches dans le but de déterminer le rôle que joue l'hybridation $5f-3d$ sur la liaison chimique et sur le magnétisme. A titre d'exemple, UFe_2 et UCo_2 ont des états fondamentaux très différents: UFe_2 est ferromagnétique, alors que UCo_2 est un paramagnétique de Pauli. Les mesures de diffraction de neutrons montrent que le magnétisme de UFe_2 est avant tout associé aux atomes de Fe [Schmitzer 85] en accord avec le fait que son homologue YFe_2 s'ordonne également magnétiquement. La formation de moments localisés sur les atomes U est peut-être inhibée par les interactions $f-f$ qui peuvent prendre une certaine importance dans ces composés, car la distance entre atomes U est inférieure à la limite de Hill.

UCo_2 cristallise dans la structure cubique $MgCu_2$, avec un paramètre de maille de 7,01 Å. Les plus petites distances entre atomes U et Co et entre atomes U valent 2,89 Å et 3,03 Å respectivement. La chaleur spécifique d' UCo_2 est modérément augmentée en comparaison d'un métal ordinaire: le coefficient du terme li-

néaire en T de la chaleur spécifique vaut environ $35 \text{ mJ}/(\text{mol.K}^2)$ [Brooks 88].

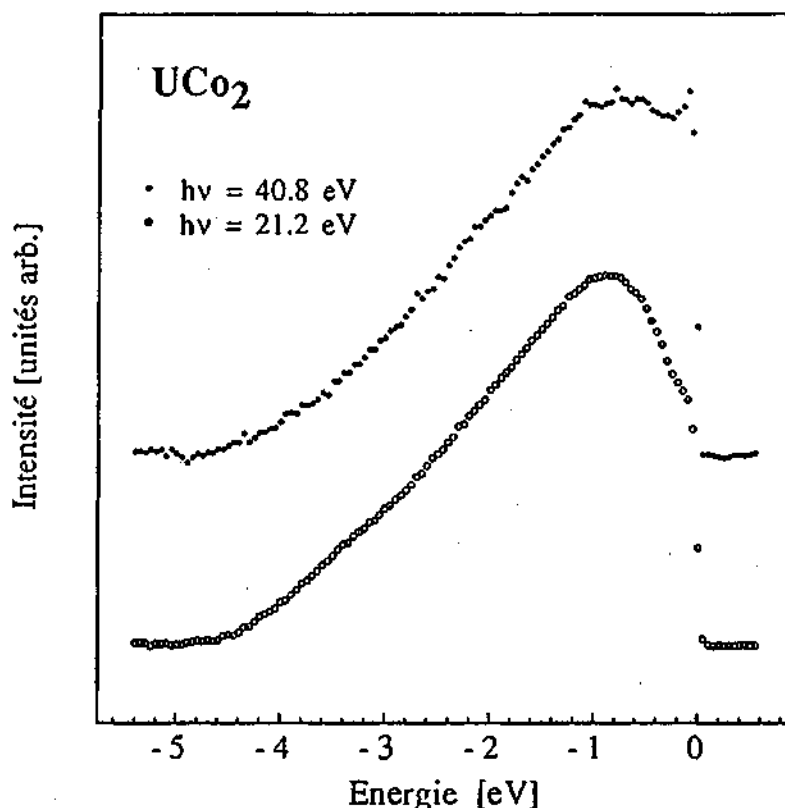


Figure 5.19: Mesures UPS en HeI et HeII de UCo₂.

Les spectres de photoémission avec des photons de 21 et 40 eV sont présentés à la figure 5.19, ils sont en parfait accord avec les mesures antérieures de Naegele et al. [Naegele 85]. Le signal dominant le spectre provient des états de la bande 3d du Co dont le maximum apparaît à 1 eV du niveau de Fermi. Avec la résolution de ces mesures qui est de 100 meV, cette bande ne révèle aucune structure particulière et sa forme est pratiquement identique en HeI et en HeII. Sur le spectre HeII, on reconnaît le pic d'origine 5f situé au seuil de Fermi. On constate que le signal 5f n'est quasiment pas décelable à 21 eV, car il est masqué par l'intensité de la bande 3d.

A la figure 5.20, je montre des spectres détaillés de la proche région du niveau de Fermi; les conditions de mesure sont telles que la largeur du seuil de Fermi est d'environ 50 meV. On voit sur le spectre HeI que la présence de la symétrie f est indiquée par un net redressement de la pente juste avant le niveau de Fermi.

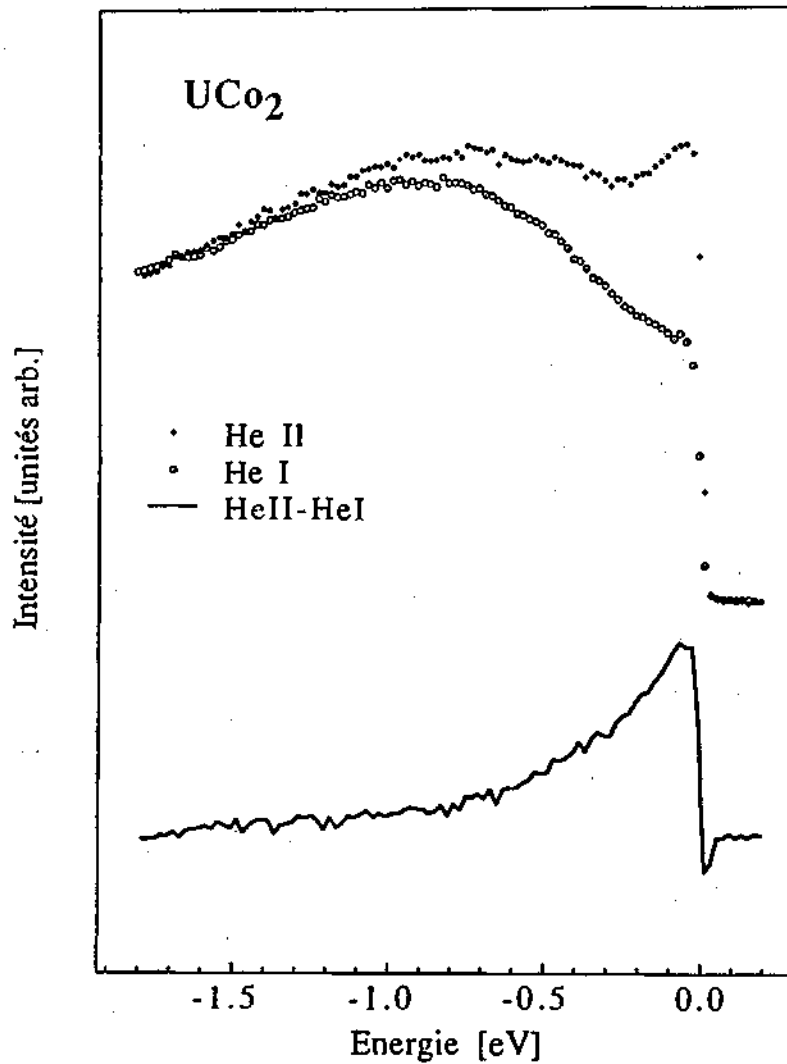


Figure 5.20: En haut: les spectres HeI et HeII de UCo₂. En bas: la contribution spectrale 5f de UCo₂ obtenue par la différence des spectres HeII moins HeI.

En se basant sur les calculs de sections efficaces atomiques de Yeh et Lindau [Yeh 85], on peut faire l'hypothèse qu'à 21 eV on ne voit pour ainsi dire que la contribution issue des états 3d du cobalt. Le spectre du bas de la figure 5.20 résulte de la différence des spectres HeII moins HeI. Les spectres sont normés avant soustraction de façon à éliminer la contribution 3d. Nous constatons que le spectre dérivé des états 5f est étonnamment étroit, puisque sa largeur totale à mi-hauteur est de 300 meV.

On peut profiter de ce système pour tenter d'évaluer le rapport des sections efficaces de photoémission dans le solide et les comparer avec les calculs atomiques. Ce composé se prête particu-

lièrement bien à cet exercice, car le fait que la forme de la bande soit identique aux deux énergies de photons utilisées nous permet d'estimer sans trop d'ambiguïté le fond continu des électrons secondaires. Sur la base de notre analyse, nous arrivons au résultat suivant: à 40,8 eV, la section efficace des états 5f est 8 fois plus faible que celle des états 3d du Co. Ce rapport n'est pas compatible avec les sections efficaces tabulées de Yeh et Lindau qui prévoient que le signal f devrait être le tiers du signal d'origine 3d.

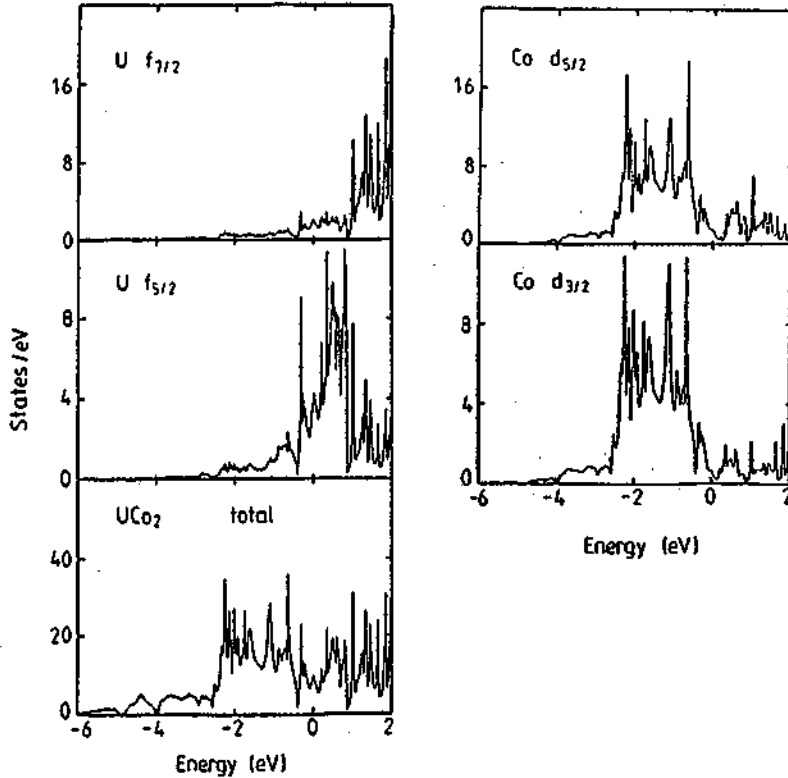


Figure 5.21: Les densités d'états totale et partielles de UCo_2 d'après les calculs de bandes de Brooks et al. [Brooks 88]. Le niveau de Fermi est au zéro de l'échelle des énergies.

Les calculs de structure de bandes de Brooks et al. [Brooks 88] montrent que dans UCo_2 les électrons 5f participent activement à la liaison. La densité d'états électroniques totale et les densités partielles sont présentées à la figure 5.21. On constate que la densité de symétrie d ne correspond pas à nos mesures, le calcul indiquant une densité quasiment nulle au niveau de Fermi. D'autre part, la théorie prédit que c'est avant tout la densité partielle $5f_{5/2}$ qui domine au seuil de Fermi. Cette même symétrie donne lieu à une première structure étroite à 300 meV et une seconde plus large à 800 meV de E_F , ce qui n'apparaît pas du tout dans nos mesures à haute résolution.

f) UPt₃.

UPt₃ est sans doute avec UBe₁₃ le composé qui a été le mieux étudié parmi les intermétalliques d'uranium. De Visser [de Visser 87] a consacré un article de revue très complet sur les propriétés magnétiques, thermiques et de transport d'UPt₃. L'intérêt suscité par ce composé est dû au fait que c'est un système à fermions lourds qui devient supraconducteur à 0.5 K.

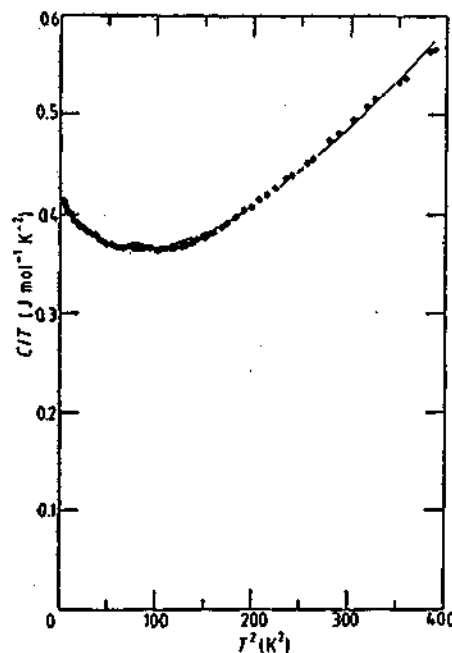


Figure 5.22: C/T en fonction de T^2 pour UPt₃ (d'après de Visser 84).

UPt₃ présente des anomalies attribuables à un système à fluctuations de spins. Sa chaleur spécifique rend compte du fameux terme en $T^3 \ln T$ prédit par les théories de paramagnons et de liquide de Fermi. La valeur de γ extrapolée juste avant la température de transition est de l'ordre de 430 mJ/(mol.K²) comme on le voit sur la figure 5.22. Cette valeur élevée est typiquement de deux ordres de grandeur supérieure à ce qu'on trouve dans les métaux conventionnels.

UPt₃ cristallise dans une structure hexagonale de type MgCd₃ représentée à la figure 5.23. Dans ce cristal, les atomes d'uranium sont entourés de 12 atomes Pt à une distance de 2.9 Å et les plus proches atomes U se trouvent à 4.1 Å les uns des autres. A hautes

températures, la susceptibilité magnétique d' UPt_3 obéit à la loi de Curie-Weiss, ce qui suggère un comportement de moment local.

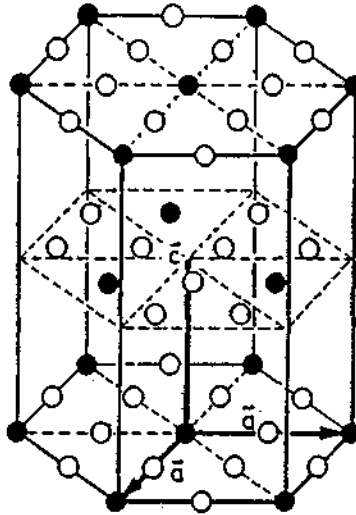


Figure 5.23: Représentation de la structure cristalline de UPt_3 . Les cercles en clair symbolisent les Pt, les cercles foncés les atomes U.

Les spectres HeI et HeII qui sont présentés à la figure 5.24 montrent l'allure générale de la totalité de la partie occupée de la bande. L'utilité pratique de tels mesures est de tester le taux de contamination de la surface mesurée. La présence de structures entre -6 et -7 eV serait typique des états 2p de l'oxygène et donc la signature d'une contamination.

La bande dérivée des états 5d du platine domine largement les propriétés spectroscopiques d' UPt_3 . Elle est quasiment pleine et s'étend jusqu'à 7eV du seuil de Fermi. Ce qui est frappant, c'est que cette bande apparaisse si différemment selon l'énergie des photons. Ceci est tout particulièrement visible sur le flan gauche de la bande, pour les structures à -4 et -5 eV. On peut encore remarquer que les maxima des spectres ne coïncident pas en HeI et HeII . Ce genre d'effets est observé dans d'autres bandes 4d et 5d. Une explication possible de ce phénomène serait que la section efficace de photoémission d dépend fortement de l'énergie de liaison pour des photons de 21 eV (à 40 eV les spectres ressemblent beaucoup aux spectres XPS).

Il y a quelques années, Arko et al. [Arko 84] ont publié des mesures de photoémission d' UPt_3 prises dans des conditions d'énergie, de température et de résolution tout à fait similaires à celles du spectre HeII de la figure 5.24. L'accord entre ces diffé-

rentes mesures est parfait en ce qui concerne les structures générales de la bande 5d. On peut émettre une petite réserve en ce qui concerne le pic au niveau de Fermi, son intensité étant plus faible dans notre spectre. Il n'est pas exclu que cet effet soit dépendant des échantillons et de la méthode de préparation de la surface.

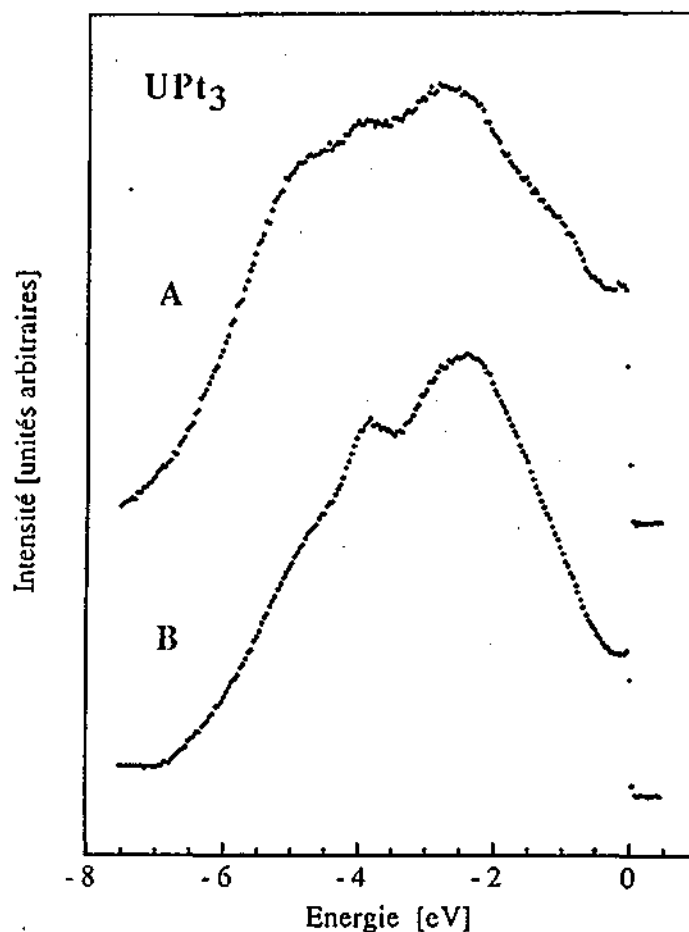


Figure 5.24: Spectres UPS de la bande de valence de UPt_3 . A: $h\nu=40$ eV. B: $h\nu=21$ eV.

Afin d'extraire le signal 5f de ces mesures, nous avons choisi de soustraire au spectre HeII une fonction simulant une densité d'états linéaire. Comme cela est montré à la figure 5.25, la pente de la fonction est ajustée au spectre expérimental entre -1,5 et -2,5 eV. Dans cette plage d'énergie, on s'attend à ce que le signal f soit négligeable, étant donné ce que l'on connaît des systèmes UX_3 avec $X=Si, Ge, Sn$. D'autre part, les calculs de structure de bandes d'Albers et al. [Albers·86] suggèrent que la densité d'états 5f s'annule pratiquement au-delà de 500 meV. Trois structures apparaissent dans la soustraction. Premièrement au niveau de Fermi on constate la présence d'un pic très étroit. Avec une résolution ins-

trumentale de 50 meV, sa largeur mesurée est inférieure à 250 meV. Arko dans le papier déjà cité ci-dessus, a estimé cette largeur à 300 meV. A 500 meV du seuil de Fermi, marquée par une flèche sur la figure, on trouve une deuxième structure partiellement masquée par une bosse assez intense centrée à -1 eV. Je pense que cette dernière structure n'est pas de caractère 5f, mais est plutôt attribuable à la bande 5d du platine. Cette conviction provient du fait que la bande du palladium possède une structure identique dans le composé YPd_3 comme nous le verrons plus loin. Par contre les deux autres structures sont sans doute la signature des états 5f recherchée. Cette double structure de la fonction spectrale 5f est quasiment la même que celle mesurée dans UCu_5 . Il n'est pas exclu que nous soyons ici en présence d'une propriété qu'il faut mettre en parallèle avec la fameuse double structure des spectres de photoémission des composés du cérium.

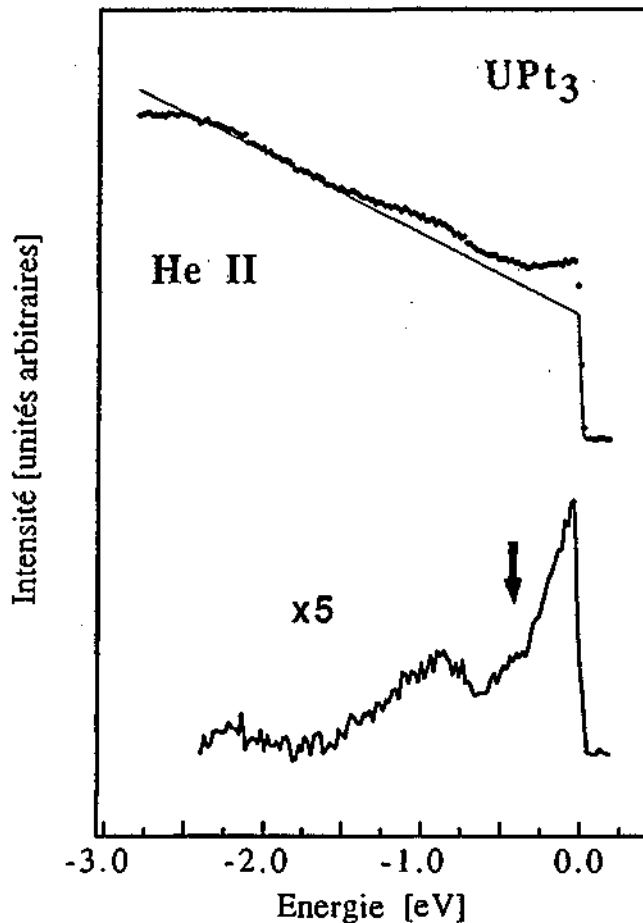


Figure 5.25: En haut: spectre UPS en HeII de UPt_3 ; le trait continu est une estimation de la densité des symétries non f. En bas: résultat de la soustraction des densités représentées dans la partie supérieure de la figure; ce spectre est sensé donner une image de la fonction spectrale 5f.

g) Le système URh_3B_x .

Nous nous sommes intéressés au système URh_3B_x qui présente d'importantes variations dans ses propriétés magnétiques et thermodynamiques dépendantes de la concentration en bore [Dunlap 89, Zolnierok 87]. URh_3 possède une chaleur spécifique à basses température voisine de celle d'un métal ordinaire avec un γ valant $14 \text{ mJ}/(\text{mol.K}^2)$. Du point de vue magnétique, il suit un comportement du type paramagnétique de Pauli. Pour ces raisons, on classe URh_3 parmi les systèmes dans lesquels les électrons 5f sont itinérants. A l'autre bout de la série, on rencontre une situation complètement différente, puisque le terme de la contribution électronique à la chaleur spécifique γ d' URh_3B devient anormalement élevé avec $120 \text{ mJ}/(\text{mol.K}^2)$. De plus, URh_3B possède un moment magnétique localisé: à hautes températures il suit la loi de Curie-Weiss et à 9.5 K il s'ordonne dans une phase antiferromagnétique. Ceci suggère donc que les états 5f ont un caractère fortement local dans URh_3B .

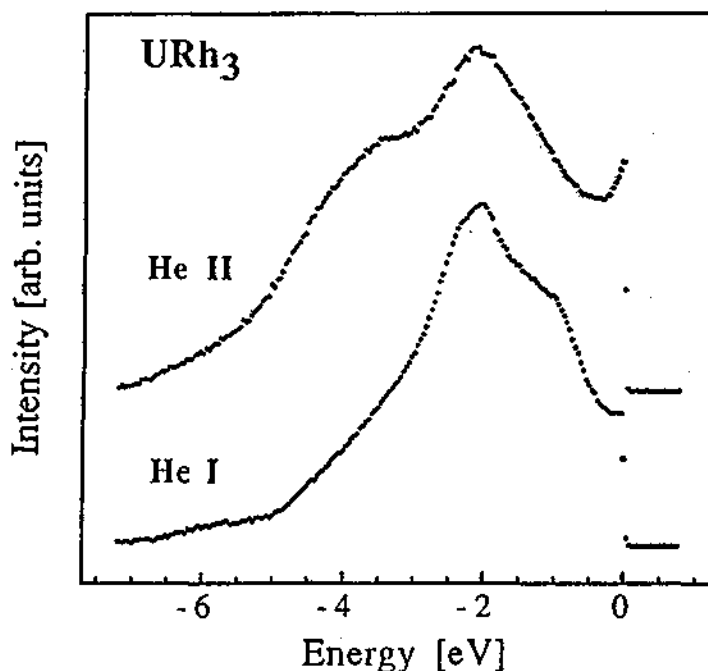


Figure 5.26: Mesures UPS à 21 et 40 eV de URh_3 .

La structure cristalline des composés de la série URh_3B_x est cubique du type $AuCu_3$. Il semble que les impuretés de bore occupent des sites interstitiels au centre de la cellule cubique. La taille de la maille augmente linéairement avec la concentration de B entre

$x=0$ et $x=0.8$ et aux concentrations plus élevées elle ne varie quasiment plus, indiquant que le bore n'est plus complètement incorporé [Dunlap 89]. Le paramètre de réseau pour URh_3 est de 3.99 Å et de 4.12 Å pour $URh_3B_{0.75}$.

Sur la figure 5.26 sont présentés les spectres de photoémission mesurés en HeI et HeII de URh_3 . Ils montrent la totalité de la partie occupée de la bande de conduction, le bas de la bande étant située à environ 6,5 eV du niveau de Fermi (zéro de l'échelle d'énergie). Ces mesures sont dominées par l'intense densité d'états de la bande dérivée des états 4d du rhodium dont le maximum se situe à une énergie de liaison de 2,1 eV. Le spectre mesuré avec des photons de 40 eV présente un pic étroit au niveau de Fermi caractéristique des états U 5f. La section efficace 5f diminuant de 40 à 21 eV, le pic au niveau de Fermi n'est pas visible en HeI où le spectre est essentiellement représentatif de la symétrie 4d.

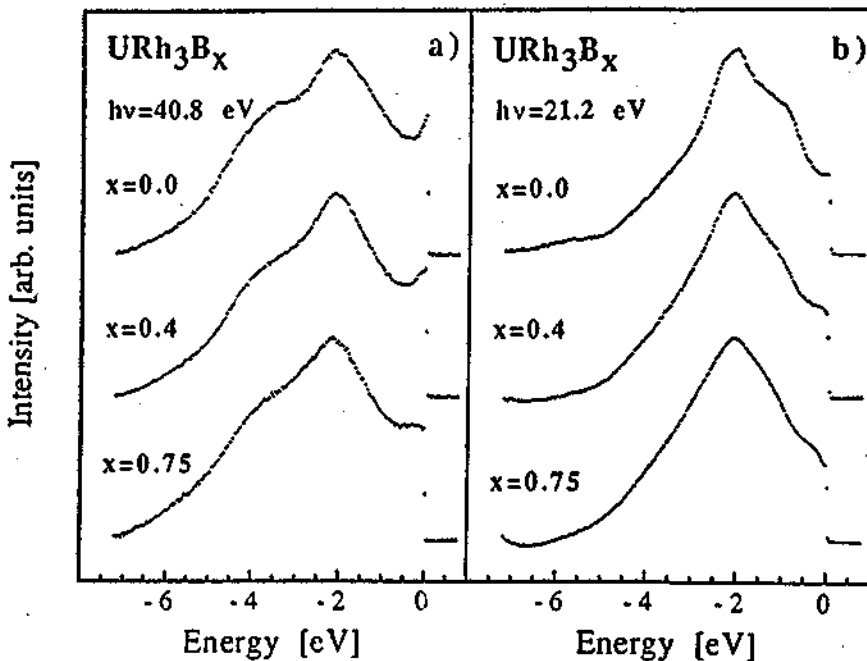


Figure 5.27: Partie a): évolution des spectres HeII dans la série URh_3B_x . Partie b): mesures UPS à 21 eV pour les composés URh_3B_x .

Nous constatons que la forme du signal de la bande dérivée des états 4d du rhodium est à plusieurs endroits très différente en HeI et en HeII. A 3,5 eV, l'épaule bien distinct en HeII disparaît complètement à 21 eV. Ceci reflète une forte dépendance de la section efficace de photoémission de la bande 4d en fonction de l'énergie de liaison (effets d'éléments de matrice). Un comporte-

ment identique est également observé pour les états de bande de symétrie 4d dans divers composés intermétalliques du palladium.

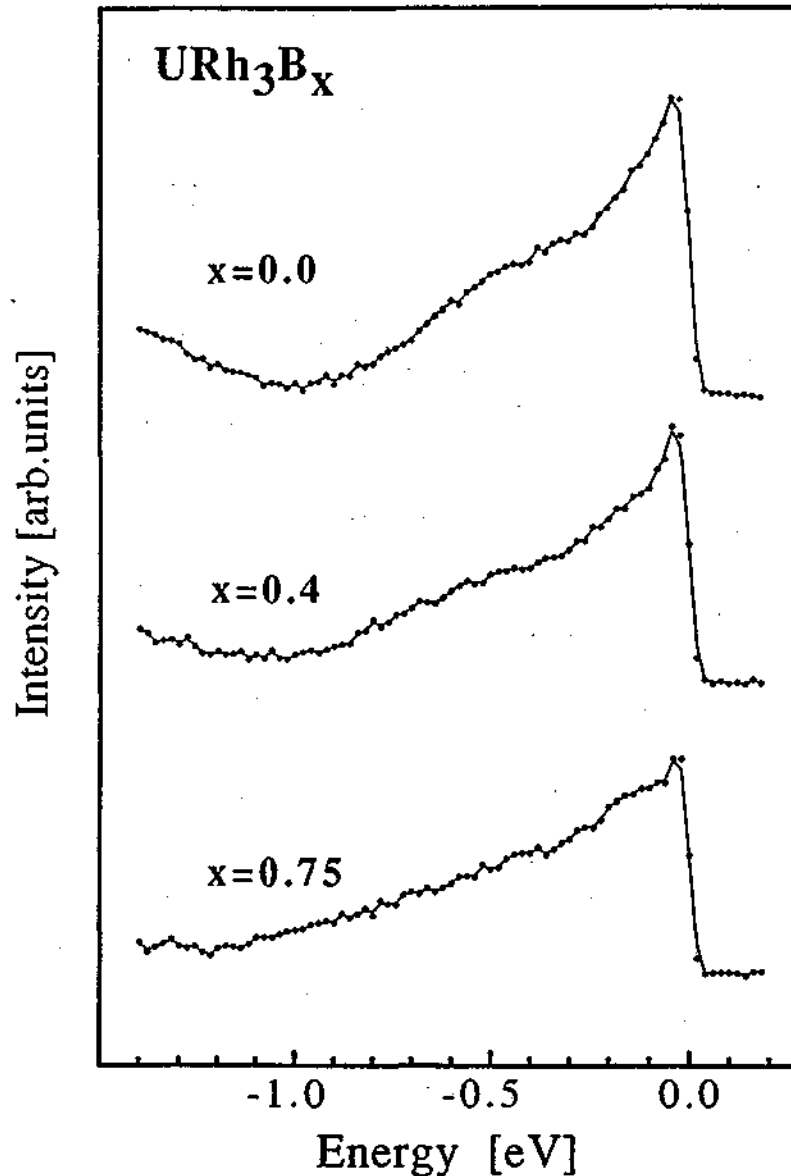


Figure 5.28: Soustractions des spectres UPS HeII moins HeI pour la série de composés URh_3B_x ; elles sont sensées mettre en évidence la contribution spectrale des états 5f.

L'évolution des spectres en fonction de la concentration en bore est montrée à la figure 5.27. Les spectres de cette figure sont normés au sommet de la bande. En HeII (partie a) on voit qu'avec une augmentation de la quantité de bore, on a surtout des modifications à 3,5 eV et au niveau de Fermi où le pic 5f s'estompe progressivement. A la figure 5.27b, l'évolution des spectres HeI montre que les états de bande d'origine Rh 4d sont profondément affectés

par l'adjonction de bore. Au niveau de Fermi, on remarque que la pente des spectres diminue avec un accroissement de la concentration en bore.

Dans le but d'obtenir une image plus précise du signal d'origine 5f, nous avons soustrait les spectres HeI aux spectres HeII. Ainsi nous profitons du fait que le rapport de sections efficaces entre les symétries 5f et 4d est nettement plus grand à 40 eV qu'à 21 eV. Le résultat de ces soustractions de mesures à haute résolution est présenté à la figure 5.28. Pour la soustraction, les spectres ont été normés au sommet de la bande, à un peu plus de 2eV du seuil de Fermi. La similitude de ces différences de spectres est vraiment étonnante: en première approximation, on peut dire que le bore n'affecte pas les états U 5f. L'intensité que l'on trouve dans le premier eV en dessous de E_F provient des électrons 5f. L'intensité du signal au niveau de Fermi diminue sensiblement lorsque x croît. A l'énergie de liaison de 500 meV, on voit un épaulement sur le spectre de URh₃. Lorsque la concentration de bore augmente, cette structure s'étale du côté des grandes énergies de liaison pour finalement être quasiment indistinguable à x= 0.75.

Expérimentalement, l'évolution des propriétés spectroscopiques d'URh₃B_x avec x croissant se fait dans le sens de celle d'UPd₃, un composé considéré comme l'archétype des systèmes à électrons 5f localisés. En effet, en ce qui concerne la photoémission de la région des états de bande, dans UPd₃ l'intensité 5f n'a pas beaucoup de poids au niveau de Fermi, mais montre un maximum à 700 meV de E_F . Les mesures BIS des trois composés sont montrés à la figure 5.29. On remarque qu'entre x=0 et x=0.4 le spectre varie considérablement, alors qu'il ne change plus en passant de x=0.4 à x= 0.75. A 1487 eV, qui est l'énergie à laquelle ont été enregistrées ces mesures BIS, les spectres sont dominés par la contribution 5f qui présente un pic à 1 eV. L'épaule qu'on distingue à environ 500 meV correspond au bord supérieur du seuil de Fermi. L'addition de bore a pour effet d'élargir le spectre BIS. Le spectre BIS d'UPd₃ consiste en une large structure s'étendant à plus de 5 eV du niveau de Fermi [Baer 80_b]. Cette tendance à l'élargissement des structures se retrouve dans les spectres XPS du niveau U 4f présentés à la figure 5.30: la largeur du pic principal augmente avec la teneur en bore, elle passe de 2,0 eV pour x= 0 à 2,3 eV pour l'échantillon avec x= 0.75, et dans UPd₃ cette largeur est de 3,3 eV. Dans le chapitre suivant, nous reviendrons plus en détail sur l'analyse des mesures XPS et BIS des composés intermétalliques d'uranium.

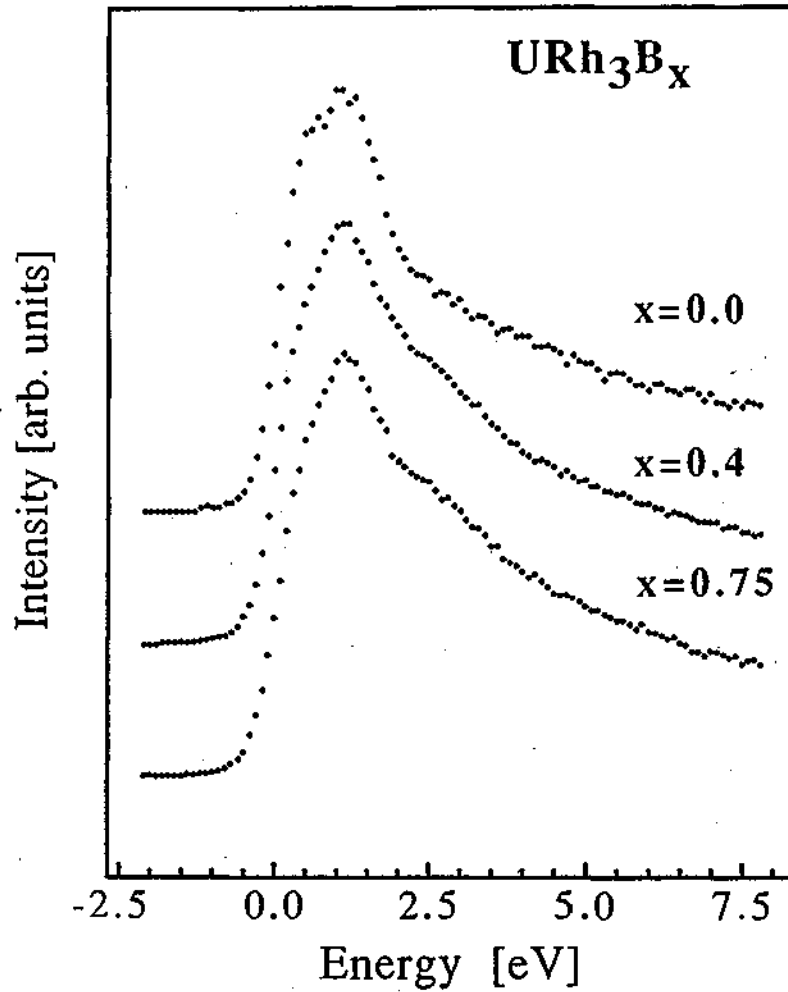


Figure 5.29: Spectres BIS des composés URh_3B_x . Le zéro de l'énergie correspond au niveau de Fermi.

Nos mesures montrent qu'avec l'adjonction de bore, URh_3 tend à se comporter comme UPd_3 qui est l'exemple toujours cité du système où les électrons 5f conservent un caractère atomique. Cette déshybridation peut provenir de ce que l'augmentation de la distance interatomique avec la concentration de bore est suffisante pour modifier de façon sensible le recouvrement des états 4d et des états 5f. Une autre possibilité envisageable est que le bore se lie au rhodium, privant ainsi l'uranium d'une possibilité d'hybridation. Cette dernière explication semble confirmée par les mesures de photo émission en HeI qui ont montré que le bore modifie de façon importante la structure de la bande 4d.

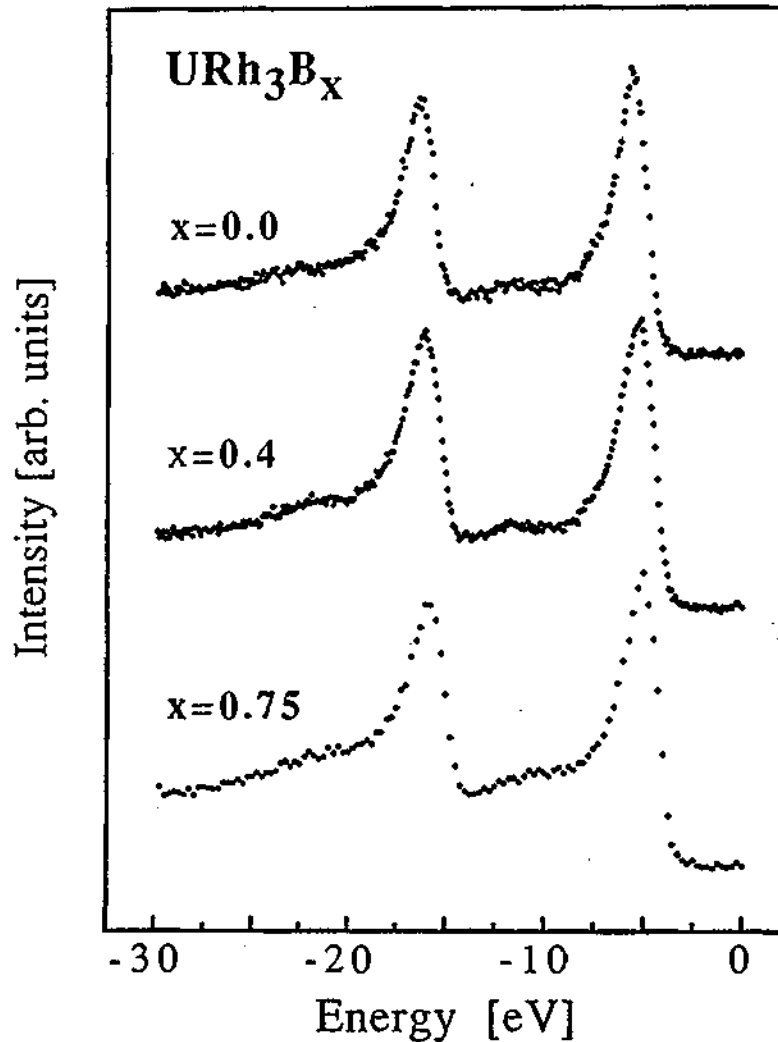


Figure 5.30: Spectres XPS des niveaux de coeur U 4f. L'origine de l'échelle des énergies est arbitraire.

Zolnierek et al. [Zolnierek 86] ont publié des mesures de photoémission résonnante d' URh_3 et d' URh_3B qui montreraient un rétrécissement de la bande 5f avec l'incorporation de bore: la largeur de ce qu'ils pensent être la bande 5f passe de 2,5 à 1 eV. Non seulement nos mesures de photoémission à haute résolution et nos mesures BIS nous conduisent à des constatations différentes, mais la largeur de ce nous attribuons aux états 5f dans les spectres de photoémission n'excède pas 500 meV. Bien que nous ne soyons pas à l'abri d'éventuels problèmes de normalisation dans notre procédure de soustraction, les largeurs que nous avons obtenus sont en accord avec celles mesurées dans USi_3 par exemple.

Récemment Dunlap et al. [Dunlap 89] ont calculé la structure de bande des composés URh_3 et URh_3B afin notamment d'expliquer

l'accroissement du terme linéaire de la chaleur spécifique γ . Les résultats de ces calculs sont une augmentation spectaculaire de la densité 5f au niveau de Fermi, cette densité étant 10 fois plus importante dans URh_3B que dans URh_3 , qui se traduit par un accroissement de la densité d'états totale à E_F d'un facteur 4. A l'évidence, nos mesures ne peuvent pas soutenir les conclusions des calculs de bandes.

h) Les composés du palladium.

Le composé UPd_3 est particulièrement intéressant car c'est le seul composé métallique d'uranium présentant toutes les caractéristiques d'un système à électrons 5f localisés. La valeur du terme linéaire de la chaleur spécifique illustre cela en étant comparable à celle d'un métal ordinaire. Les propriétés magnétiques d' UPd_3 suggèrent également une localisation des électrons 5f: à hautes températures on observe un comportement de Curie avec un μ_{eff} de 2,6 μ_B . Du point de vue des spectroscopies d'électrons, plusieurs travaux ont montré l'absence d'électrons 5f au niveau de Fermi [Baer 80b, Rheil 82, Kang 89].

Si le caractère localisé des électrons 5f dans UPd_3 est généralement admis, leur position énergétique relativement au niveau de Fermi n'a pas encore été déterminée avec beaucoup de précision. C'est une des motivations qui nous a encouragés à entreprendre des mesures UPS à haute résolution sur la série de composés $\text{Y}_x\text{U}_{1-x}\text{Pd}_3$. Afin d'identifier la contribution des états 5f, on substitue l'yttrium à l'uranium; l'yttrium étant en effet isoélectronique à l'atome d'uranium dans sa configuration trivalente.

Nous avons mesuré quatre composés de la série $\text{Y}_x\text{U}_{1-x}\text{Pd}_3$: UPd_3 , $\text{Y}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{Pd}_3$, $\text{Y}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{Pd}_3$ et YPd_3 . La structure cristalline d' UPd_3 est hexagonale du type TiNi_3 et la distance entre atomes U est de 4,1 Å. Les autres composés cristallisent dans la phase cubique du type AuCu_3 , mais les distances U-U et U-Pd sont approximativement les mêmes que dans UPd_3 . Il semble donc relativement raisonnable de penser que les faibles variations des distances interatomiques induites par la substitution d'yttrium aux atomes U ne devraient pas avoir d'influence sur le comportement des électrons 5f.

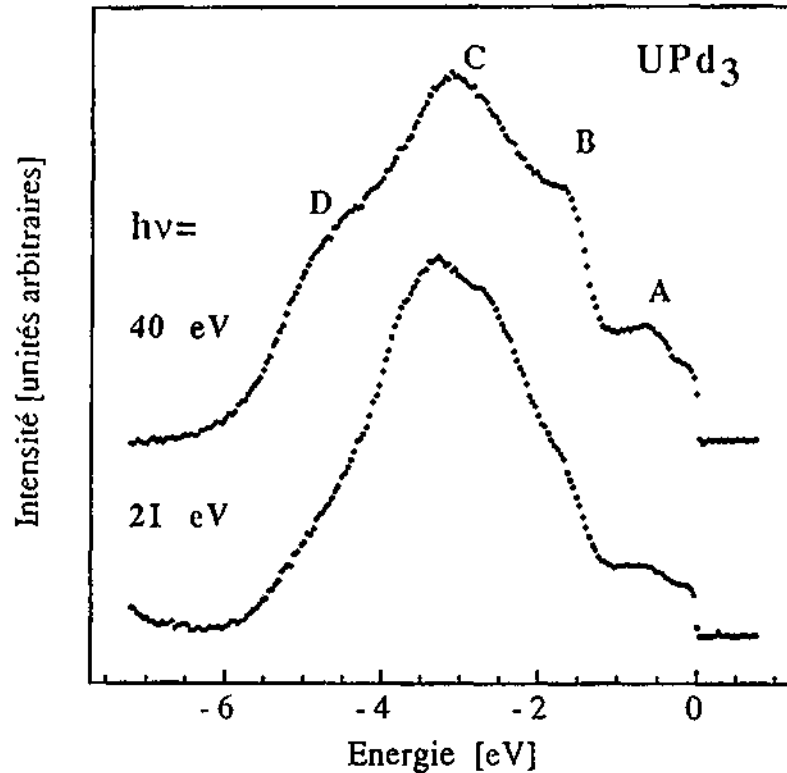


Figure 5.31: Mesures UPS à 40 et 21 eV de la bande de valence de UPd_3 .

Les spectres de photoémission d' UPd_3 à 21 et 40 eV sont présentés à la figure 5.31. Le spectre He II est très semblable à la mesure XPS de Baer et al. [Baer 80_b] et nous avons conservé la notation des auteurs mentionnés pour identifier les principales structures du spectre. Nous constatons qu'au niveau de Fermi nous n'observons pas le pic 5f habituellement rencontré, et cela constitue la majeure différence existant entre UPd_3 et les autres composés intermétalliques étudiés jusqu'ici. Entre les spectres He I et He II on remarque de nombreuses modifications, notamment en ce qui concerne la forme du signal issu de la bande 4d du palladium, et plus particulièrement au niveau des épaulements B et D. Le maximum de la bande noté C est également affecté par le changement d'énergie des photons et il n'apparaît pas exactement à la même énergie de liaison à 21 et à 40 eV. Cette évolution du spectre de la bande dérivée des états 4d du palladium peut être expliquée par une variation de la section efficace de photoémission au travers de la bande 4d comme cela a déjà été observé pour la bande du rhodium par exemple. La bosse indiquée par la lettre A et située à 800 meV du niveau de Fermi devient moins intense relativement au signal de la bande 4d lorsque l'énergie du photon diminue. En se ré-

férant au calcul de sections efficaces atomiques, ce comportement est celui que l'on attend d'une structure de symétrie 5f.

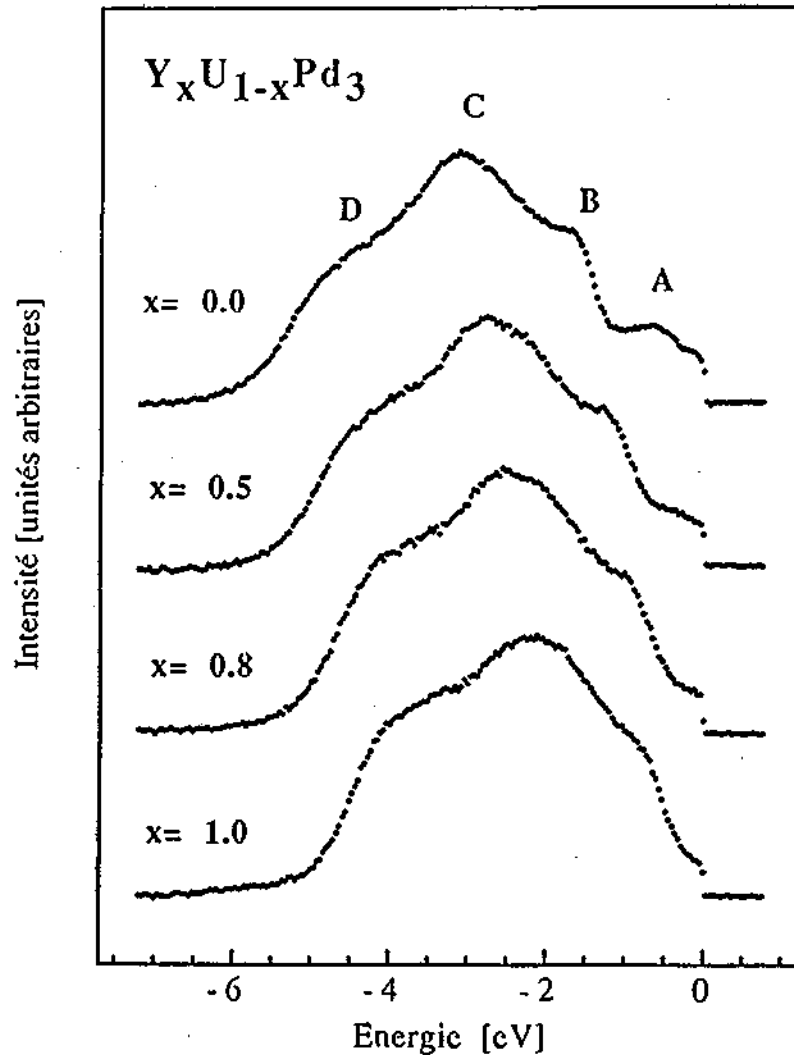


Figure 5.32: Evolution des spectres UPS en He II dans la série $Y_xU_{1-x}Pd_3$.

Aux figures 5.32 et 5.33 on peut voir l'évolution des spectres HeI et HeII pour la série complète $Y_xU_{1-x}Pd_3$. D'emblée nous constatons que la bande issue des états 4d du palladium se déplace en direction du niveau de Fermi lorsque la concentration en yttrium augmente. Cet effet provient de ce que Y ne contribue pas de la même façon que U au remplissage de la bande 4d du palladium. Ceci démontre donc que U n'est pas trivalent dans UPd_3 , et nous sommes amenés à conclure que la configuration de l'uranium dans le composé UPd_3 est la configuration f^2 . En ceci nous rejoignons bon nombre d'auteurs qui ont émis cette possibilité en se basant sur des

mesures de diffractions de neutrons [Shamir 78] ou sur la similitude des propriétés spectroscopiques avec le composé ionique UO_2 .

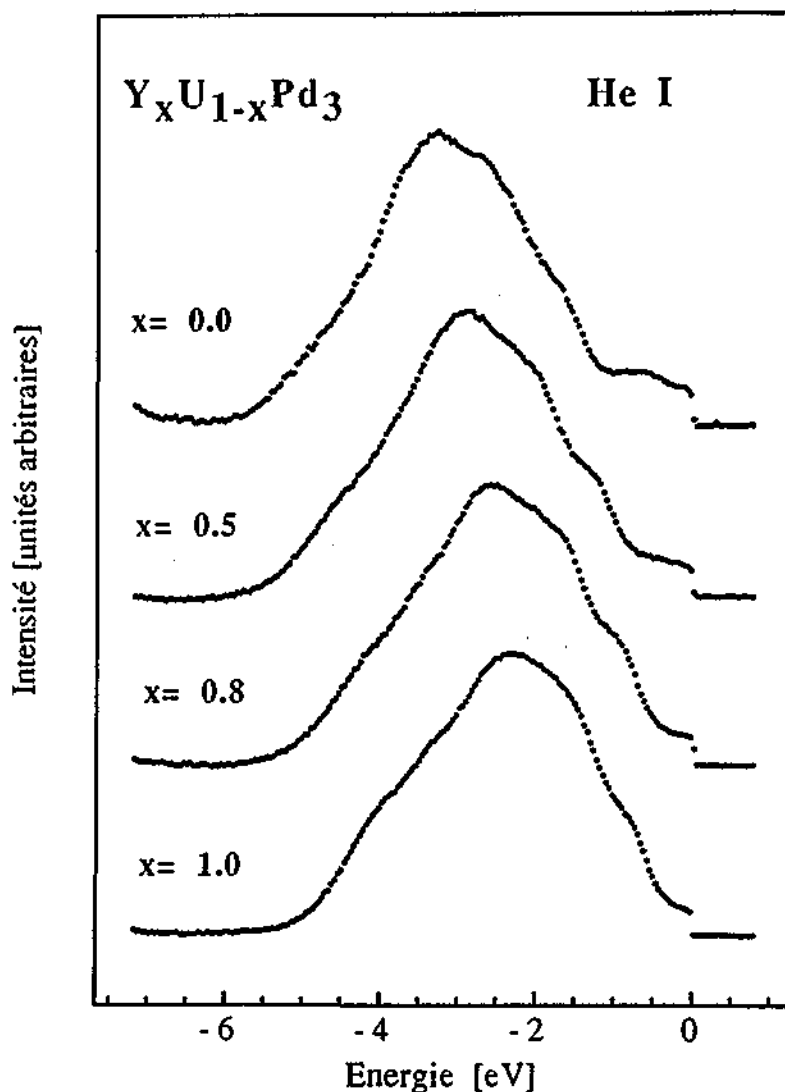


Figure 5.33: Evolution des spectres UPS à 21 eV dans la série de composés $\text{Y}_x\text{U}_{1-x}\text{Pd}_3$.

Dans le but d'identifier la réponse spectrale d'origine 5f, j'ai comparé les spectres HeII détaillés des échantillons UPd_3 et $\text{Y}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{Pd}_3$ comme le montre la figure 5.34. Les deux spectres ont été normés sur l'épaule B à 1,4 eV. On remarque nettement la variation d'intensité de la structure A qui doit en fait être le signal 5f recherché.

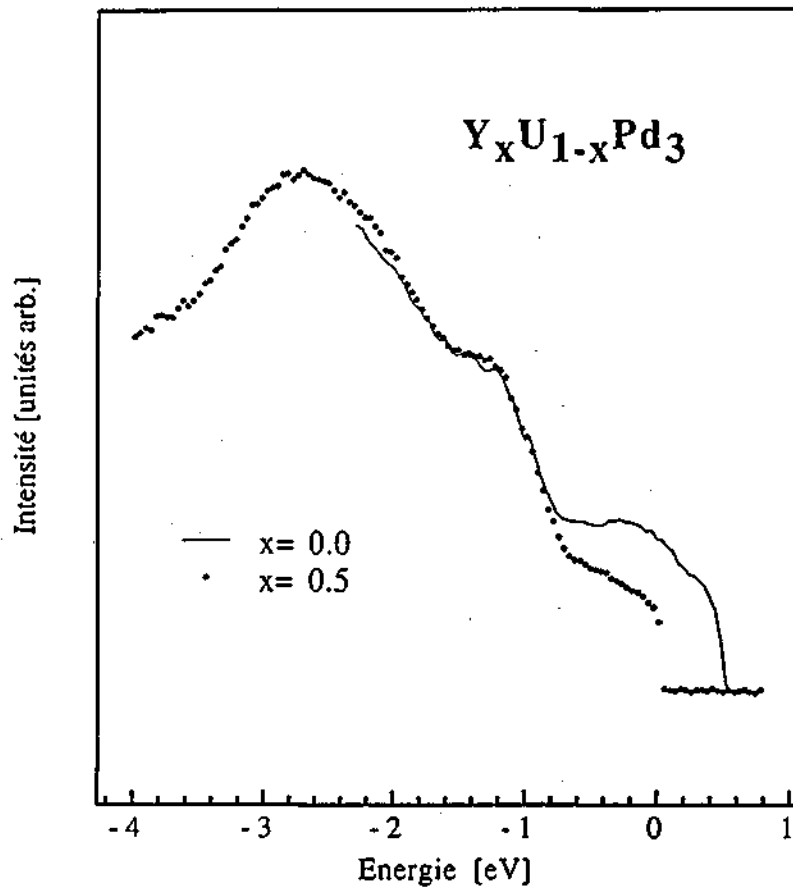


Figure 5.34: Comparaison des spectres en He II de UPd₃ (en trait continu) et de Y_{0.5}U_{0.5}Pd₃ (points).

CHAPITRE 6: discussion des résultats et conclusion.

A ce point de cette étude, on se rend compte que les spectres UPS de tous les composés intermétalliques d'uranium, mis à part UPd_3 , sont finalement très semblables. Je vais brièvement présenter maintenant les spectres XPS sur le niveau U 4f de quelques systèmes ainsi que quelques spectres BIS.

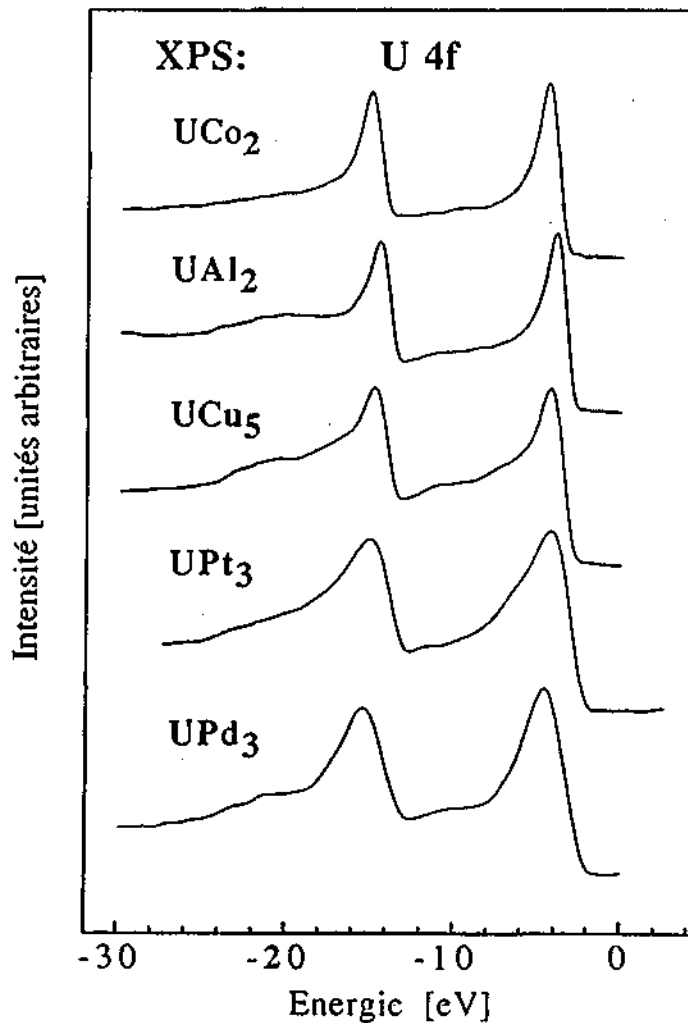


Figure 6.1: spectres de photoémission sur le niveau U 4f de divers composés intermétalliques.

a) Les spectres XPS des niveaux de coeur.

Les spectres XPS des niveaux de coeur des composés du La et du Ce ont été très utiles pour la compréhension de la structure électronique de ces matériaux [Schneider 85]. Ils ont notamment permis d'estimer quelques propriétés de l'état fondamental, comme l'occupation moyenne du niveau 4f ainsi que la force de l'hybridation entre les états 4f de la terre rare et les états de la bande de conduction. Dans les composés à base d'uranium, les spectres de photémission sur le niveau profond 4f de l'uranium montrent d'importantes variations en passant d'un système dans lequel les électrons 5f sont itinérants à un composé où ces états 5f ont un comportement local. Il est donc légitime d'espérer que de telles mesures dans les systèmes d'uranium vont nous permettre d'obtenir des renseignements aussi utiles que dans les lanthanides.

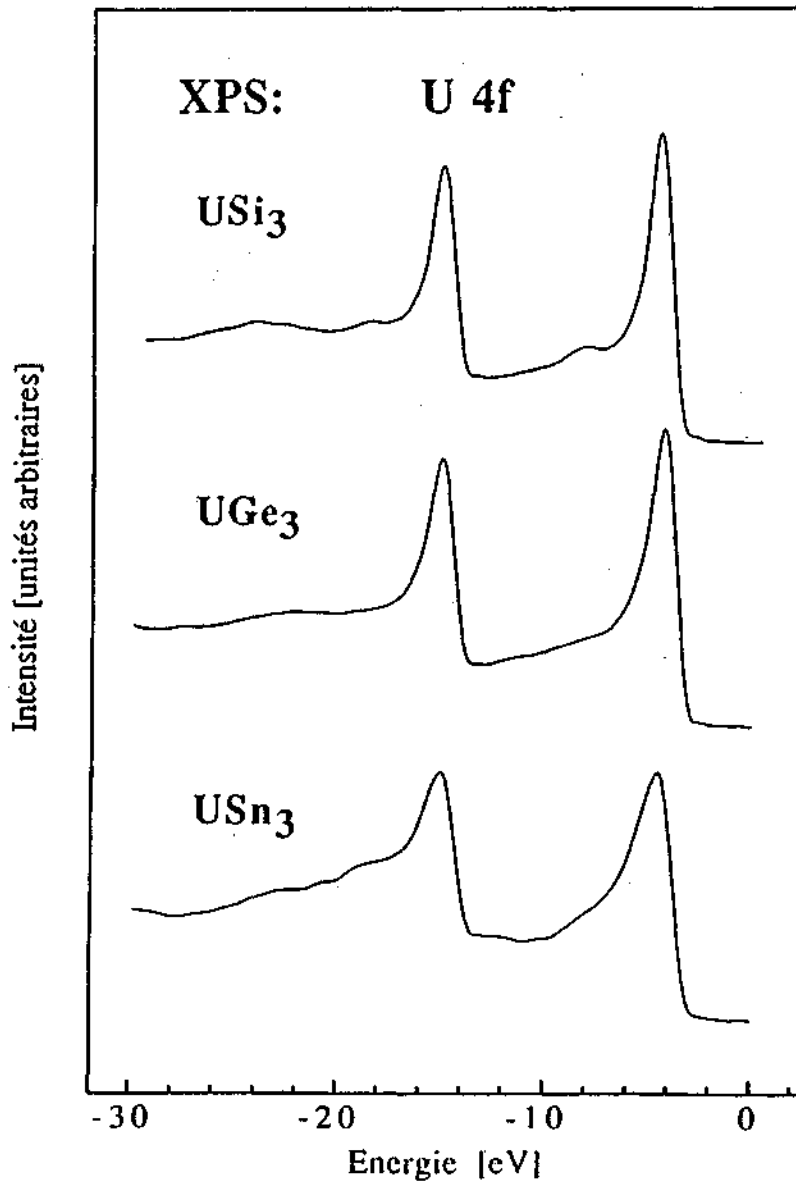


figure 6.2: spectres XPS du niveau de coeur U 4f des composés USi_3 , UGe_3 et USn_3 . L'origine de l'échelle d'énergie est arbitraire.

A la figure 6.1 sont présentés les spectres XPS du niveau U 4f de quelques composés. Les deux lignes principales distantes de 10,5 eV correspondent au doublet spin-orbite $4f_{5/2}$ et $4f_{7/2}$. A gauche de ces lignes principales, c'est-à-dire du côté des plus hautes énergies de liaison, on trouve des raies satellites qui sont la signature d'états finals pour lesquels les processus d'écrantage du trou de coeur sont différents. Le terme linéaire de la chaleur spécifique γ des ces systèmes augmente du haut vers le bas. On passe donc du système itinérant UCo_2 pour terminer au système complètement localisé UPd_3 .

L'évolution des spectres de la figure 6.1 peut se résumer en deux points principaux:

- la largeur de la raie principale augmente avec la localisation des états 5f. Elle vaut environ 2 eV dans UCo_2 et 4 eV dans UPt_3 .

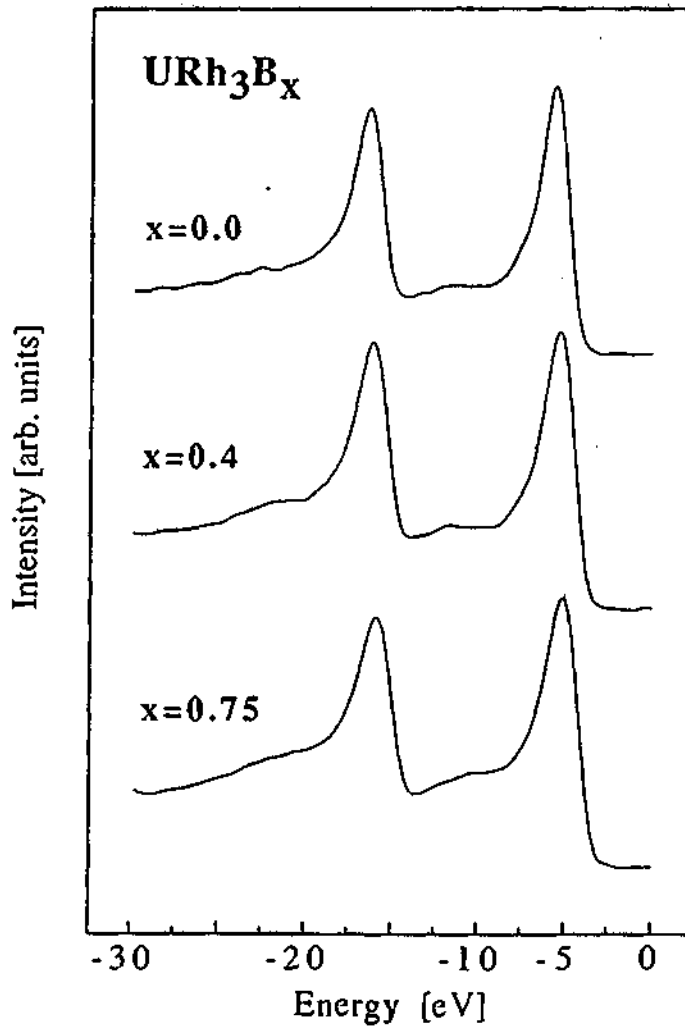


Figure 6.3: mesures XPS du niveau de coeur U 4f dans la série de composé URh_3B_x avec $x= 0, 0.4$ et 0.75 .

- le nombre de satellites est très variable. Dans UCO_2 on n'en distingue aucun, alors que dans UAl_2 un satellite apparaît à environ 6eV du pic principal. Dans les autres composés, ce sont deux satellites qu'on observe: un premier à typiquement 3 eV de la ligne principale et un second entre 5 et 7 eV. Donc plus γ est grand, et plus l'intensité des satellites est importante.

Ces mêmes comportements se retrouvent dans d'autres séries de composés. Sur les figures 6.2 et 6.3 sont reportées les mesures XPS du niveau U 4f des composés UX_3 avec $X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ et de URh_3B_x . Dans la série UX_3 , la largeur de la ligne principale passe de 1.8 eV dans USi_3 à 3 eV dans USn_3 . On constate que USi_3 possède un satellite très étroit à 3.6 eV de la raie principale et qu'au même endroit on ne devine qu'une large structure dans UGe_3 . Dans le système URh_3B_x , on observe également un élargissement des structures avec un accroissement de la teneur en bore, c'est-à-dire avec une augmentation du caractère localisé des électrons 5f.

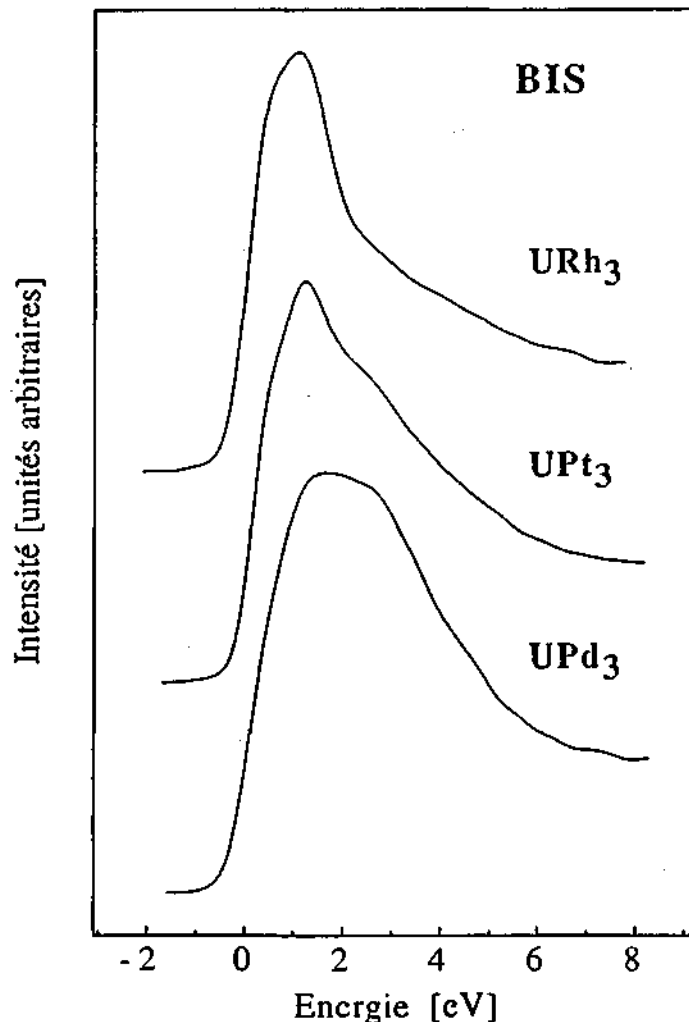


Figure 6.4: spectres BIS des composés URh_3 , UPt_3 et UPd_3 . Le niveau de Fermi est situé au zéro de l'échelle d'énergie.

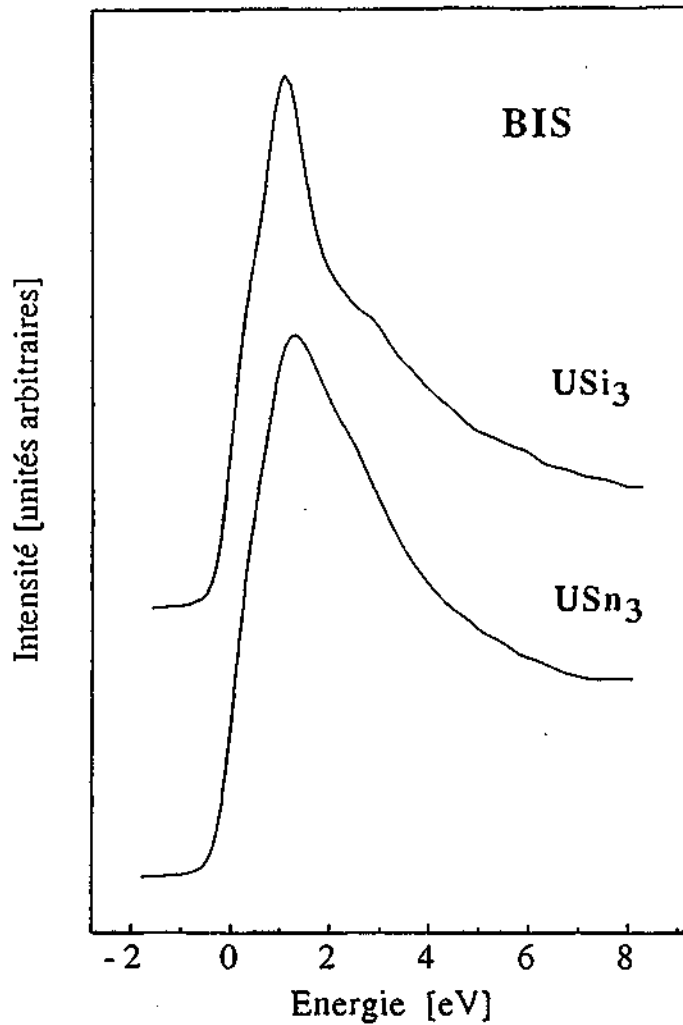


Figure 6.5: mesures BIS à 1486 eV de USi_3 et de USn_3 . Le zéro de l'énergie correspond au niveau de Fermi.

b) Les spectres BIS.

La figure 6.4 présente les spectres BIS de trois composés dans lesquels les états 5f ont un degré de localisation très différent. Il s'agit de URh_3 qui est un système à électrons 5f itinérants, de UPt_3 qui présente les caractéristiques d'un système à fermions lourds et de UPd_3 qui est l'archétype des systèmes à électrons 5f localisés. Ces mesures BIS ont été prises avec une résolution instrumentale d'environ 400 meV. Le spectre de URh_3 est essentiellement dominé par le signal d'origine 5f qui présente un maximum à 1 eV au-dessus de E_F . Dans UPt_3 , on retrouve ce maximum à 1 eV mais une seconde structure apparaît à 3 eV. L'intensité de cette épaule devient encore plus importante lorsque la localisation est complète comme

dans UPd_3 . Sur les spectres BIS présentés à la figure 6.5, on peut voir qu'en passant de USi_3 à USn_3 (rappelons que USn_3 a un γ 10 fois plus grand que USi_3), le satellite situé à 3 eV gagne également en importance. Il semble donc que l'intensité de cette structure soit fortement liée au caractère itinérant ou localisé des électrons 5f. L'étude BIS du système URh_3B_x confirme totalement cette idée comme on peut le voir sur la figure 6.6.

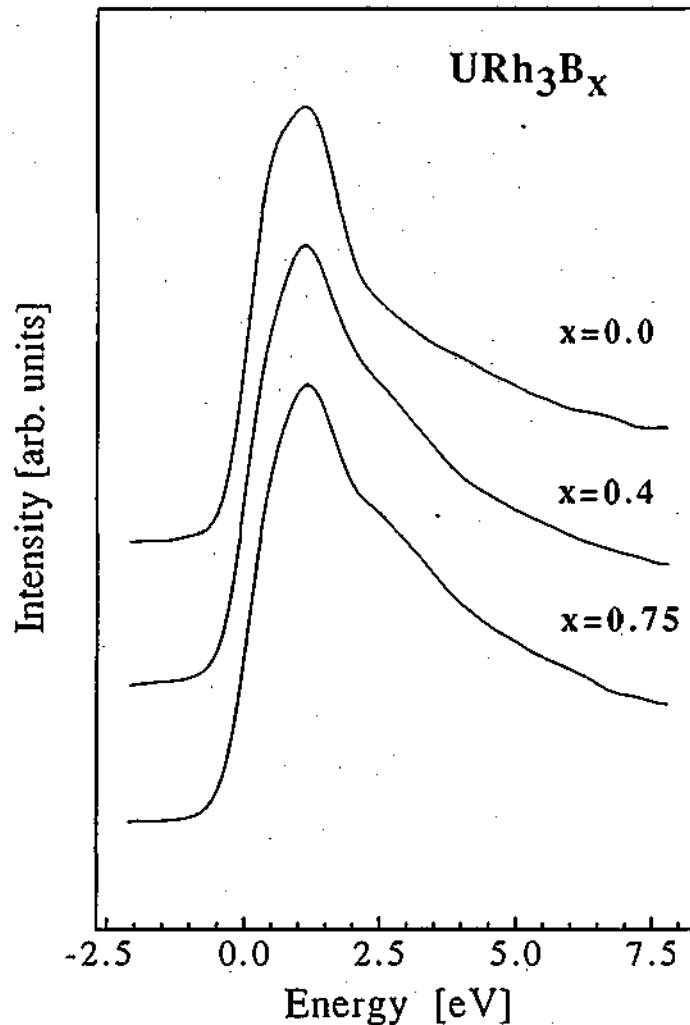


Figure 6.6: spectres BIS de la série de composés URh_3B_x .

c) L'approche de Gunnarsson et Schönhammer (GS).

Afin de voir dans quelle mesure les propriétés spectroscopiques des systèmes à base d'uranium peuvent être reliées aux propriétés de l'état fondamental, nous nous sommes basés sur

l'Hamiltonien d'Anderson à une impureté pour calculer quelques fonctions spectrales qui pourraient représenter des situations possibles pour ces systèmes. Il s'agit en fait d'appliquer à l'uranium et ses composés le formalisme développé pour les systèmes de cérium par Gunnarsson et Schönhammer. Une telle démarche a déjà mené à quelques succès pour les composés du thorium [Sarma 86], de même que pour les spectres de coeur de UCu_5 et de UAl_2 [Sarma 87]. D'autre part, Gunnarsson et al. [Gunnarsson 88] ont montré qu'une analyse basée sur l'Hamiltonien d'Anderson à une impureté donne une image cohérente des divers aspects spectroscopiques des oxydes des actinides légers (c'est-à-dire ThO_2 , UO_2 et NpO_2). Sans vouloir reproduire les détails des spectres expérimentaux, j'ai fait quelques simulations numériques avec un programme écrit pour le cérium selon l'approche de GS. Tout en étant conscient du fait que la situation rencontrée dans les systèmes de l'uranium est très différente de celle du cérium (nombre d'électrons dans la couche f, importance des effets multiplets, etc...), les principales propriétés peuvent être interprétées de la même manière dans les systèmes 4f et 5f.

Les résultats présentés aux figures 6.7 et 6.8 ont été obtenus avec une bande semi-elliptique d'une largeur totale de 8 eV, le niveau de Fermi passant au milieu de cette bande. Certains paramètres du modèle nous sont soit fournis par l'expérience, soit par la théorie. Pour le paramètre de la répulsion coulombienne f-f, j'ai pris $U = 2,5$ eV en me basant sur les calculs de Herbst et al. [Herbst 76]. La différence d'énergie entre les configurations f^1 et f^0 utilisée dans ces calculs est $\epsilon_f = -0.5$ eV. Pour le calcul des spectres de photoémission sur les niveaux de coeur, il est nécessaire de tenir compte de l'énergie de Coulomb U_{fc} entre le trou du niveau de coeur et les états f de l'impureté. Les calculs ont été effectués avec $U_{fc} = 4.0$ eV, valeur proche de l'estimation de Gunnarsson et al. [Gunnarsson 85] pour les composés intermétalliques du thorium ($U_{fc} \approx 5$ eV).

Les calculs des spectres XPS de coeur en fonction de la force de l'hybridation Δ entre les états f et la bande de conduction sont présentés à la figure 6.7. Les résultats ont été convolués avec une Lorentzienne d'une largeur totale de 1,8 eV pour tenir compte de l'élargissement naturelle et de la résolution instrumentale. On voit qu'à faible hybridation, les spectres sont larges et les satellites nettement distinguables. Lorsque Δ augmente, il ne reste plus que la raie principale étroite et un satellite à plus de 5 eV du pic principal. La position de ce satellite est essentiellement gouvernée par le paramètre d'hybridation. On constate donc que les principaux faits expérimentaux sont qualitativement bien reproduits par cette simulation où l'on ne tient pas compte des multiplets.

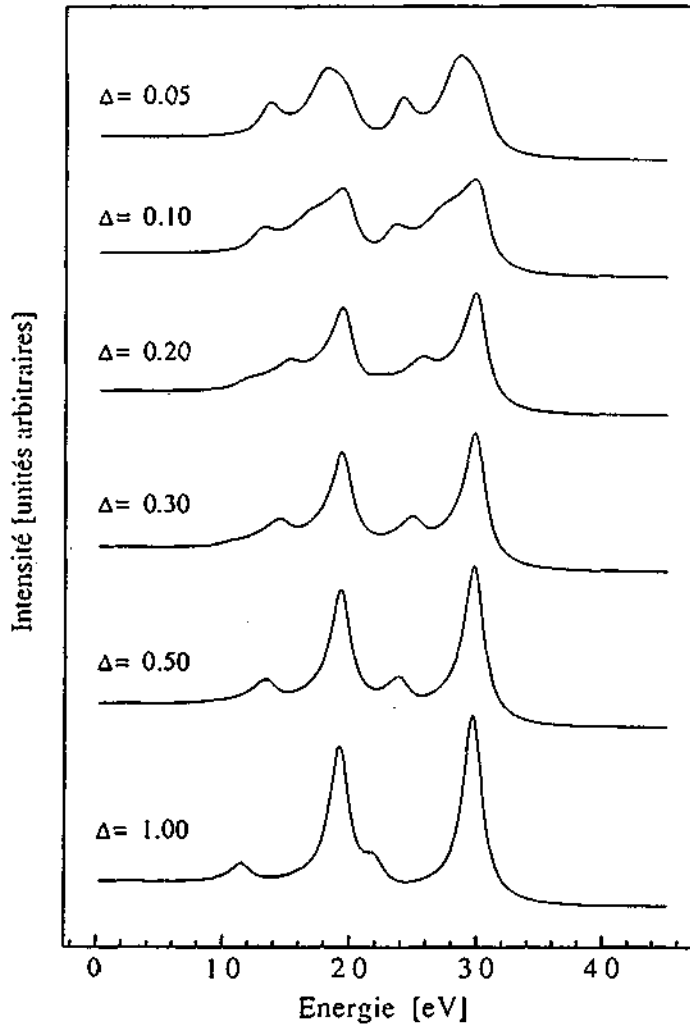


Figure 6.7: calculs du type GS des spectres de photoémission sur le niveau de coeur U 4f pour différentes valeurs du paramètre d'hybridation Δ . Les autres paramètres du modèle sont $\epsilon_f = -0.5$, $U_{fc} = 4.0$ et $U = 2.5$ eV. Un bruit de fond intégral a été ajouté.

A la figure 6.8, je montre les résultats des calculs pour la photoémission sur la région de la bande de valence et pour BIS. Afin de simuler les élargissements du temps de vie et de la résolution, la fonction spectrale est convoluée avec une Lorentzienne de 400 meV de largeur. Les paramètres utilisés pour cette série de calculs sont identiques à ceux des niveaux de coeur, c'est-à-dire $\epsilon_f = 0.5$ et $U = 2.5$ eV. Bien que la discrétisation en énergie de la bande ne soit pas suffisante dans ce programme pour que les résultats puissent être valablement comparés aux mesures UPS, le spectre de photoémission calculé a une tendance significative à s'élargir avec les Δ croissants. La partie BIS de la fonction spectrale a une variation beaucoup plus marquée que la partie photoémission, surtout en ce qui concerne le pic situé à plus de 3 eV du niveau de Fermi. Ce pic s'interprète comme un état final de caractère majoritaire f^{n+1}

(par rapport à l'état fondamental où la configuration f^n domine). On constate que les structures proches du niveau de Fermi sont relativement peu affectées par les variations de Δ , alors que le pic BIS situé au-delà de 3 eV perd rapidement de l'intensité lorsque l'hybridation augmente. Cette structure semble un bon indicateur du degré de localisation des états f , puisqu'elle disparaît lorsque l'on va en direction d'un système itinérant. Il est remarquable que cette tendance soit en bon accord avec les spectres expérimentaux.

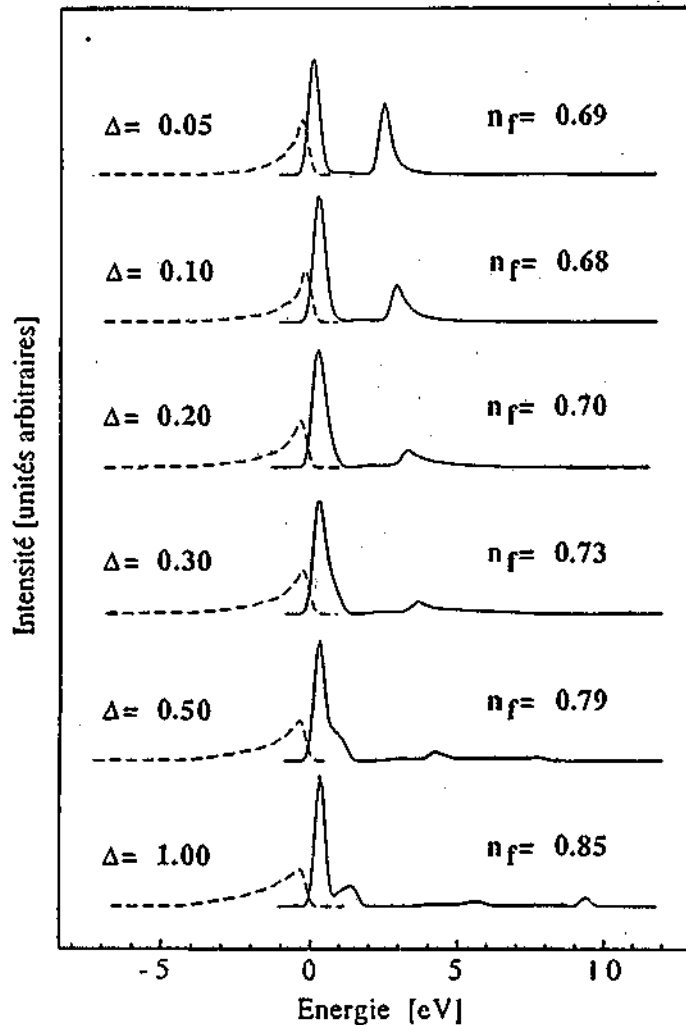


Figure 6.8: spectres de photoémission de valence et BIS calculés selon l'approche de GS en fonction de l'énergie d'hybridation Δ . Les autres paramètres du modèle sont $\epsilon_f = -0.5$ et $U = 2.5$ eV. n_f est l'occupation moyenne de l'état f dans l'état fondamental.

Le spectre BIS correspondant à la plus forte hybridation ($\Delta = 1$ eV) présente deux structures dont je n'ai pas encore parlé, l'une se trouvant à 1,5 eV et l'autre à 9,5 eV. Pour le calcul de la fonction spectrale BIS, nous avons considéré des états finals de caractère f^1

où un électron de bande est promu au-dessus du niveau de Fermi laissant un trou dans la mer de Fermi. Ce sont ces états qui sont responsables de la bosse située juste en dessus de E_F et ils n'apparaissent comme une nouvelle structure qu'à très forte hybridation où un gap s'ouvre pratiquement entre l'état de plus basse énergie et les autres états; ceci se manifeste dans le spectre par une structure qui s'éloigne du niveau de Fermi lorsque Δ augmente. Quant au petit pic à 9,5 eV, il provient essentiellement d'états finals dont le niveau f est doublement occupé et qui ont un trou au bas de la bande, c'est-à-dire 4 eV en dessous de E_F ; c'est la raison pour laquelle ce pic apparaît 4 eV plus haut que la structure principale f² qui nous intéresse.

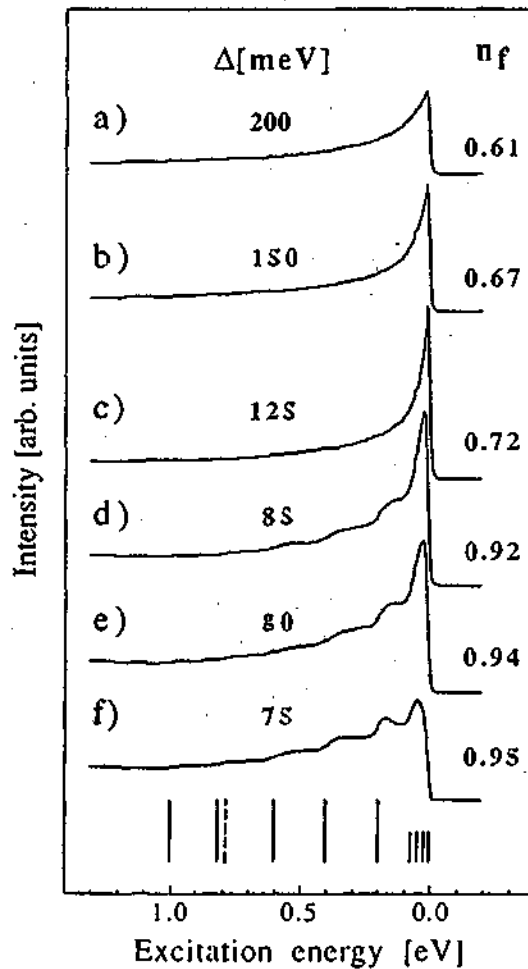


Figure 6.9: fonctions spectrales f calculées dans l'approximation NCA pour différentes valeurs de la force d'hybridation Δ . Les traits verticaux en bas de la figure indiquent la position des différents états sans hybridation ainsi que leur degré de dégénérescence.

Il reste un point important à éclaircir en ce qui concerne les spectres UPS à haute résolution. En effet, alors que dans les systèmes à base de cérium les structures observées près du niveau de Fermi sont très étroites et sensibles à la force du couplage entre états 4f et états de conduction, les mesures UPS des composés d'uranium montrent peu de variation en comparaison des propriétés thermodynamiques et magnétiques. L'explication que nous proposons est la suivante: ce sont les multiplets qui élargissent la fonction spectrale 5f et qui la rendent peu sensible à la valeur de l'hybridation. Pour tester cet argument nous avons fait des simulations numériques avec un programme basé sur une approximation appelée NCA (Non Crossing Approximation) et qui permet d'inclure des multiplets f^1 , mais qui ne permet pas de tenir compte d'une double occupation du niveau f. Les résultats sont présentés à la figure 6.9; la résolution numérique du programme est adaptée à la technique UPS et la fonction spectrale a été convoluée avec une Gaussienne d'une largeur totale de 30 meV pour tenir compte de la résolution instrumentale. Les traits dessinés au bas de la figure indiquent les positions relatives des différents multiplets f^1 (en trait plein) et de la configuration f^0 (en trait discontinu). La hauteur des traits est proportionnelle à la dégénérescence des multiplets. Nous constatons que la fonction spectrale est large dans deux limites:

- à forte hybridation, elle s'élargit avec un accroissement du paramètre d'hybridation Δ . Ceci est la tendance qu'on obtient également sans multiplets. L'élargissement observé provient de ce que la largeur de la résonance Kondo est proportionnelle au gain d'énergie du système par hybridation. Ce sont les spectres a), b) et c) qui illustrent cette situation.

- à faible hybridation, les différents multiplets contribuent à la fonction spectrale. En passant du spectre d) au spectre f), l'ensemble s'élargit. Cet élargissement provient partiellement de l'intensité de la résonance de Kondo qui diminue plus rapidement que les autres structures lorsque Δ décroît. Cette situation peut expliquer la situation que nous avons rencontrée dans le système URh_3B_x .

Donc en tenant compte d'effets multiplets, on parvient à obtenir des fonctions spectrales dont la largeur est compatible avec les mesures UPS à haute résolution. D'autre part, ces effets permettent d'expliquer, du moins qualitativement, le comportement expérimental du système URh_3B_x , où un élargissement des spectres UPS a été observé lors de l'augmentation de la localisation des états 5f par l'accroissement de la teneur en bore.

CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce travail les mesures UPS à haute résolution de quelques composés d'uranium possédant des propriétés très diverses. Nous avons été surpris de constater que ces spectres sont quasiment tous identiques, insensibles au degré de localisation des états 5f de l'uranium, mis à part UPd₃ qui est l'exemple d'un système où les états 5f sont complètement localisés.

Les spectres de coeur XPS sur le niveau U 4f montrent un comportement systématique lorsque l'on passe d'un système itinérant à un système localisé: les raies principales s'élargissent et l'intensité des satellites augmente. La tendance à la localisation des états 5f s'observe également dans les spectres BIS où l'intensité d'une structure située environ 3 eV au-dessus du niveau de Fermi est liée au degré de localisation des états 5f.

Nous avons vu que les propriétés spectroscopiques des systèmes à base d'uranium ne peuvent pas être décrites de façon satisfaisante par les théories à une particule. Nous avons donc tenté une analyse basée sur l'Hamiltonien d'Anderson à une impureté, approche qui permet de traiter les fortes corrélations. Qualitativement, l'évolution observée des spectres de coeur XPS et des spectres BIS lors de la variation du caractère itinérant des électrons 5f a pu ainsi être expliquée. En ce qui concerne les mesures de photoémission à haute résolution de la région proche du niveau de Fermi, nous avons montré qu'en tenant compte d'effets multiplets, l'approche à une impureté (dans l'approximation NCA) donne également des résultats en accord avec les mesures. La conclusion que nous tirons de cela est que l'Hamiltonien d'Anderson à une impureté contient les ingrédients physiques qui régissent les systèmes à base d'uranium, comme c'est le cas de ceux du cérium. L'aspect délocalisé des états 5f serait donc essentiellement dû au phénomène d'hybridation entre ces états 5f et les états de conduction, hybridation qui résulte du recouvrement de fonctions d'onde 5f et des fonctions d'onde des électrons de valence des atomes des sites voisins de l'uranium.

En conséquence, je pense qu'une amélioration des modèles d'impureté serait souhaitable afin d'obtenir des accords quantitatifs entre les calculs et les mesures. Il serait à mon sens nécessaire de pouvoir calculer la fonction spectrale 5f avec des configurations contenant un nombre d'électrons élevé et d'inclure leurs multiplets. Sur le plan expérimental, un effort important devrait être consenti

pour améliorer la résolution en énergie de la technique BIS, car nous avons pu constater qu'elle délivre des informations précieuses. Je pense que le potentiel de cette spectroscopie mérite d'être développé et qu'elle aura dans l'avenir un rôle à jouer tout aussi important que celui de la technique UPS.

REMERCIEMENTS.

Je remercie sincèrement mon directeur de thèse, le Professeur Yves Baer, de m'avoir offert la possibilité d'effectuer ces recherches. Il a su me faire profiter de sa riche expérience dans le domaine des spectroscopies d'électrons.

Ma reconnaissance va également à W.-D. Schneider et F. Patthey avec qui j'ai collaboré pendant de nombreuses années.

Une grande partie des mesures présentées ont été réalisées dans le cadre de travaux de diplôme et je profite de cette occasion pour remercier les personnes qui y ont collaboré en tant qu'étudiants: P. Brunner, P. Weibel et B. Dardel.

Finalement, j'aimerais encore exprimer ma gratitude à M. Grioni et D. Malterre ainsi qu'aux personnes qui de près ou de loin ont contribué à ce que ce travail voit le jour.

REFERENCES

- Albers 86 R.C. Albers, A.M. Boring, N.E. Christensen,
Phys. Rev. B 33, 8116, (1986)
- Allen 81 J.W. Allen, S.-J. Oh, I. Lindau, J.M. Lawrence,
L.I. Johansson, S.B. Hagström,
Phys. Rev. Lett. 46, 1100, (1981)
- Andres 75 K. Andres, J.E. Graebner and H.R. Ott, Phys. Rev.
Lett. 35, 1779, (1975)
- Arko 78 A.J. Arko and D.D. Koelling, Phys. Rev. B 17,
3104,(1978)
- Arko 84 A.J. Arko, C.G. Olson, D.M. Wieliczka, Z. Fisk,
J.L. Smith, Phys. Rev. Lett. 53, 2050, (1984)
- Arko 87 A.J. Arko, B.W. Yates, B.D. Dunlap, D.D. Koelling,
A.W. Mitchell, D.J. Lam, Z. Zolnierok, J. of the Less-
Common Met. 133, 87, (1987)
- Arko 88 A.J. Arko, D.D. Koelling, C. Capasso, M. del Giudice,
C.G. Olson, Phys. Rev. B 38, 1627, (1988)
- Baer 80_a Y. Baer, Physica 102B, 104, (1980)
- Baer 80_b Y. Baer and H.R. Ott, Solid State Comm. 36,
387,(1980)
- Boring 85 A.M. Boring, R.C. Albers, G.R. Stewart, D.D. Koelling,
Phys Rev B 31, 3251, (1985)
- Brooks 88 M.S.S. Brooks, O. Eriksson, B. Johansson,
J.J.M.Franse, P.H. Frings,
J. Phys. F: Met Phys 18, L33, (1988)
- Campbell 56 I.E. Campbell, "High-Temperature Technology",
J. Wiley & Sons, Inc., New York 1956.
- Cardona 78 Photoemission in Solids 1, General Principles
(Editors: M. Cardona and L. Ley), Topics in Applied
Physics, Vol. 26, Springer Verlag, Berlin 1978.
- de Groot 85 R.A. de Groot, D.D. Koelling, M. Weger,
Phys Rev. B 32, 2659, 1985

- de Visser 84 A. de Visser, J.J. Franse, A. Menovsky, T.T.M. Palstra, J. Phys. F: Met. Phys. 14, L191, (1984)
- de Visser 87 A. de Visser, A. Menovsky and J.J.M. Franse, Physica 147B, 81, (1987)
- Dunlap 89 B.D. Dunlap, G.W. Crabtree, J.D. Jorgensen, H.A. Kierstead, D.D. Koelling, W.K. Kwok, D.J. Lam, S.K. Malik, A.W. Mitchell, S.C. Strite, Phys. Rev. B 39, 5640, (1989)
- Erdman 82 P. W. Erdman and E. C. Zipf, Rev. Sci. Instrum. 53, 225, (1982)
- Freeman 79 A.J. Freeman, D.D. Koelling and T.J. Watson Yang, Journal de physique, Tome 40, C4-134, (1979)
- Greuter 80 F. Greuter, E. Hauser, P. Oelhafen and H.-J. Güntherodt, Physica 102B, 117, (1980)
- Gunnarsson 83_a O. Gunnarsson and K. Schönhammer, Phys Rev. Lett 50, 604, (1983)
- Gunnarsson 83_b O. Gunnarsson, K. Schönhammer, Phys. Rev. B 28, 4315, (1983)
- Gunnarsson 85 O. Gunnarsson, K. Schönhammer, Phys. Rev. B 31, 4815, (1985)
- Gunnarsson 88 O. Gunnarsson, D.D. Sarma, F.U. Hillebrecht, K. Schönhammer, J. Appl. Phys. 63, 8, (1988)
- Herbst 76 J.F. Herbst, R.E. Watson, I. Lindgren, Physical Review B, 14, 3265, (1976)
- Hill 70 H.H. Hill: The early Actinides..., in "Plutonium 1970", Met. Soc. AlME, New-York, (1970)
- Hillebrecht 86 F.U. Hillebrecht, D.D. Sarma, Nils Mårtensson, Phys. Rev. B 33, 4376, (1986)
- Ho 66 J.C. Ho, N.E. Phillips and T.F. Smith, Phys. Rev. Lett. 17, 694, (1966)
- Iwan 81 M. Iwan, E.E. Koch, F.-J. Himpsel, Phys. Rev. B 24, 613, (1981)

- Kang 87 J.S. Kang, J.W. Allen, M.B. Maple, M.S. Torikachvili, B. Pate, W. Ellis, I. Lindau., Phys. Rev. Lett. 59, 493, (1987)
- Kang 89 J.-S. Kang, J.W. Allen, M.B. Maple, M.S. Torikachvili, W.P. Ellis, B.B. Pate, Z.-X. Shen, J.J. Yeh, I. Lindau, Phys. Rev. B. 39, 13529,(1989)
- Mortimer 79 M.J. Mortimer, Journal de physique, Tome 40, C4-124, (1979)
- Naegele 85 J.R. Naegele, Physica 130B, 52, (1985)
- Norman 85 M.R. Norman and D.D. Koelling, Physica 135B, 95,(1985)
- Norman 88 M.R. Norman, B.I. Min, T. Oguchi, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 38, 6818, (1988)
- Ott 87 H.R. Ott, Helvetica Physica Acta, vol. 60, 62, (1987)
- Patthey 89 F. Patthey, travail de thèse, Université de Neuchâtel, (1989)
- Prutton M. Prutton, "Surface Physics", Oxford University Press, Second Edition
- Purcell 38 E.M. Purcell, Phys. Rev 54, 818,(1938).
- Rheil 82 B. Rheil, N. Mårtensson, D.E. Eastman, A.J. Arko, O. Vogt, Phys. Rev. B. 26, 1842, (1982)
- Rheil 85 B. Rheil, M. Domke, G. Kaindl, G. Kalkowski, C. Laubschat, F. Hulliger, W.-D. Schneider, Phys. Rev. B 32, 3530, (1985)
- Samson 69 J.A.R. Samson, Rev. Sci. Instrum. 40, 1174, (1969)
- Sarma 86 D.D. Sarma, F.U. Hillebrecht, O. Gunnarsson, K. Schönhammer, Z. Phys. B. 63, 305, (1986)
- Sarma 87 D.D. Sarma, F.U. Hillebrecht, M.S.S. Brooks, J. Magn. Magn. Mat. 63&64, 509, (1987)
- Sarma 88 D.D. Sarma, S. Krummacher, F.U. Hillebrecht, D.D. Koelling, Phys.Rev. B 38, 1, (1988)
- Schmitzer 85 C. Schmitzer, E. Gmelin, G. Hilscher, Physica 130B, 237, (1985)

- Schneider 85 W.D. Schneider, B. Delley, E. Wuilloud, J.M. Imer, Y. Baer, Phys. Rev. B 32, 6819, (1985)
- Shamir 78 N. Shamir, M. Melamud, H. Shaked, M. Weger, Physica 94B, 225, (1978)
- Smith 83 J.L. Smith and E.A. Kmetko, Journal of the Less-Common Metals, 90, 83, (1983)
- Stevens 83 H.A. Stevens, A.W. Donoho, A.M. Turner and J.L. Erskine, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 32, 327, (1983)
- Strange 86 P. Strange, J. Phys. F: Met. Phys. 16, 1515, (1986)
- Stewart 83 G.R. Stewart, A.L. Giorgi, B.L. Brandt, S. Foner, A.J. Arko, Phys Rev. B 28, 1524, (1983)
- Trainor 75 R.J. Trainor, M.B. Brodsky and H.V. Culbert, Phys. Rev. Lett. 34, 1019, (1975)
- Wuilloud 85 E. Wuilloud, travail de thèse, Université de Neuchâtel, (1985)
- Zolnierek 86 Z. Zolnierek, A.J. Arko, D.D. Koelling, J. Less-Comm. Met. 122, 89, (1986)
- Zolnierek 87 Z. Zolnierek and D. Kaczorowski, J. Magn.Magn.Mat. 63 & 64, 178, (1987)

Electron spectroscopy in the URh₃B_x system

J. M. Imer, D. Malterre, M. Grioni, P. Weibel, B. Dardel, and Y. Baer
Institut de Physique, Université de Neuchâtel, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

B. Delley

Paul Scherrer Institut, Badenerstrasse 569, CH-8048 Zürich, Switzerland
 (Received 30 August 1990)

High-resolution photoemission and bremsstrahlung-isochromat spectroscopy measurements have been carried out in the URh₃B_x alloys. In this system, specific-heat and magnetic-susceptibility data suggest a progressive localization of 5*f* electrons with increasing boron content. Our photoemission experiments show that the 5*f* spectral function is nearly insensitive to the boron addition, in disagreement with existing band-structure calculations which predict a pronounced increase in the density of 5*f* states at the Fermi level between URh₃ and URh₃B. We discuss these results in the framework of the Anderson impurity model developed for strongly correlated systems like cerium-based compounds. We show that multiplet effects strongly affect the 5*f* spectral function and could explain the spectroscopic experiments.

I. INTRODUCTION

A large number of compounds containing a lanthanide or actinide element (mainly uranium and cerium) exhibit unusual physical properties, such as a large coefficient of the specific heat, an anomalous magnetic susceptibility, etc., which reflect the partial delocalization of *f* electrons. A wide variety of situations can be encountered in such systems, from itinerant-electron behavior (Pauli susceptibility, even superconductivity) to spin fluctuations, as well as heavy-fermion and local-moment formation with magnetic order in some cases.¹

In the last decade, extensive spectroscopic studies on cerium compounds have revealed that the strong intra-atomic Coulomb interaction and the weak hybridization of the 4*f* electron with the conduction states are responsible for these particular behaviors.² Photoemission spectra are dominated by many-body effects and can be satisfactorily described in the framework of a single-impurity model based on the Anderson Hamiltonian [Gunnarsson-Schönhammer (GS) model].³ In this model, mainly applied to Ce, the *f* electrons are described by a localized degenerate level (ionization energy ϵ_f) with intra-atomic Coulomb correlation U_{ff} and they interact with the conduction states via a hybridization term. In core-level excitations, the final-state Hamiltonian is modified in order to account for the Coulomb interaction between the *f* electrons and the core hole. Well-separated features are clearly shown in all spectroscopic measurements, reflecting the highly correlated character of *f* electrons in these systems. For example, the x-ray photoemission spectroscopy (XPS) spectra of the 3*d* level exhibit structures which can be constructed on the basis of the 4*f*², 4*f*¹, and 4*f*⁰ configurations in the final state. A similar behavior is observed in the combined photoemission and bremsstrahlung-isochromat spectra: two

structures at about -2 and +5 eV resulting roughly from the 4*f*¹→4*f*⁰ and 4*f*¹→4*f*² transitions, a sharp peak in the vicinity of the Fermi level interpreted as a Kondo resonance, and a satellite at -0.28 eV due to the excitation of a spin-orbit component. From the positions and the relative intensities of these different structures, it is possible to extract the ground-state parameters.^{4,5} It has been shown that the main quantity responsible for the wide variety of the physical properties is the hybridization strength, the other parameters (i.e., ϵ_f and U_{ff}) being approximately constant in metallic systems.

Although the physical properties of uranium compounds are very similar to those of cerium, their spectroscopic properties appear to be quite different:⁶ in most uranium-based compounds, the 5*f* spectra exhibit a triangular peak with no fine structure and its maximum is located at E_F within the instrumental resolution. This structure is surprisingly broad (about 1 eV), even in heavy-fermion materials for which, from the large linear coefficient of the specific heat, one would expect a narrow resonance at E_F with a small weight. Then, an apparent contradiction is encountered between these high-energy experiments and the thermodynamic measurements. The only exception known at present is UPd₃ for which a gap in the 5*f* spectral function is observed around E_F .⁷ This gap is considered as a proof of the localized character of the 5*f* states and its width provides a measure of the Coulomb interaction U_{ff} .

Two alternative approaches have been proposed to describe the ground state of uranium compounds: (i) Several authors assume that the physical properties are dominated by correlations and interpret the spectroscopic measurements in the spirit of the GS model but with reduced Coulomb interactions with respect to the cerium case.⁸⁻¹⁰ However, the GS model has not been rigorously extended yet to systems with more than one electron or one hole and it fails to account for the experimental 5*f* spectral shape in the energy range close to E_F . (ii) An

opposite point of view considers the f correlations to be smaller than the one-electron bandwidth and describes the $5f$ electrons in the framework of itinerant models.¹¹⁻¹⁴ Such an approach provides a qualitative description for itinerant-electron compounds like URh₃, USi₃, etc., but it is unable to reproduce the properties of heavy-fermion compounds for which the calculated one-electron bands are too broad to account for the large value of the linear specific-heat coefficient γ but still too narrow to account for the measured $5f$ spectral function.⁶

The comparison between the spectroscopic results and the theoretical calculations is usually inconclusive: the temperature is too high and the energy resolution insufficient to reveal the presence of a Kondo resonance at the Fermi level in the photoemission spectra. In an attempt to clarify these points, we have performed low-temperature, high-resolution measurements of the $5f$ spectral function in the system URh₃B_x where a progressive localization of $5f$ electrons is expected when x increases from 0 to 1. URh₃ is known to have itinerant- f -electron character, it exhibits a Pauli susceptibility and has a small linear coefficient of the specific heat. Addition of boron to URh₃ leads to an increase in the lattice constant, the appearance of magnetic order (URh₃B orders antiferromagnetically at $T_N=9.5$ K), and an increase in the specific-heat coefficient,¹⁵ suggesting a modification of the density of states at the Fermi level. As a consequence, a strong variation of hybridization with boron concentration is expected in this system. We have carried out ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS) measurements of URh₃B_x alloys at $T=15$ K and with an energy resolution better than 20 meV. In order to get complementary information, we also performed XPS measurements of the U $4f$ level and bremsstrahlung-isochromat-spectroscopy (BIS) experiments.

The paper is organized as follows: in Sec. II, sample preparation and instrumental techniques are briefly described. Section III is devoted to the presentation of the experimental results: UPS, XPS, and BIS spectra of several URh₃B_x alloys are presented. Finally, in Sec. IV we discuss the results and try to give a coherent description of these high-energy experiments.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

Samples were made by arc-melting the constituent materials several times under argon atmosphere. X-ray powder diffractions have confirmed the single phase nature of each sample. URh₃ crystallizes in the cubic AuCu₃ structure, and boron is introduced in the octahedral interstitial site at the center of the cubic cell. This leads to an increase in the lattice constant which varies linearly with boron concentration up to URh₃B_{0.8}.

The different measurements were performed in an apparatus combining UPS, XPS, and BIS. In all experiments, the samples were cooled below 20 K. In UPS the overall energy resolution estimated from the width of the Fermi step is better than 20 meV. Monochromatized Al $K\alpha$ radiation was used for XPS measurements, yielding

an energy resolution of about 0.3 eV. BIS spectra were obtained with a photon energy of 1486.6 eV and a total energy resolution of 0.5 eV was achieved. The pressure was below 5×10^{-11} Torr for XPS and UPS and 10^{-10} Torr for BIS. Clean samples were obtained by scraping the surface with a diamond file.

III. EXPERIMENTAL RESULTS

A. UPS experiments

Figure 1 shows the He I and He II spectra of URh₃ ($h\nu=21.2$ and 40.8 eV, respectively), from which inelastic backgrounds have been removed by a standard method. Both spectra are dominated by a broad feature between -0.5 and -6 eV which can be attributed to the rhodium $4d$ -derived band. In rhodium metal, the $4d$ band is not completely filled but charge-transfer and/or hybridization mechanisms in compounds with an actinide or lanthanide element favor the filling of the rhodium $4d$ band. Then, band-structure calculations suggest that in URh₃ the rhodium $4d$ -derived band (about 6 eV wide) is nearly filled with a Fermi energy lying in the vicinity of its top where the density of states is low.¹⁵ Our measurements qualitatively confirm this picture. Nevertheless, the He I and He II spectra show clear differences which can have various origins. In He I spectra, the spectral function can still be markedly influenced by joint-density-of-states effects. Moreover, the variation of cross sections with photon energy between 20 and 40 eV is important for high-orbital-momentum symmetries. As a matter of fact, it is well known that the f cross section strongly decreases with decreasing photon energy in this range and this effect is commonly used to extract the $4f$ signal in cerium systems.^{16,17} Therefore, the tail just below the Fermi edge in the He II spectrum can be attributed to the $5f$ states. On the contrary, the attenuation of the structure at $E=-4$ eV is probably not due to the f electrons but rather to the modification of cross sec-

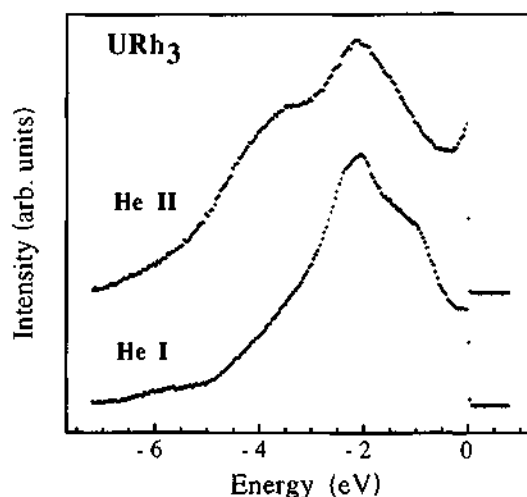


FIG. 1. UPS He I ($h\nu=21.2$ eV) and He II ($h\nu=40.8$ eV) spectra of the URh₃ compound.

tions through the d band. A similar behavior is generally observed in compounds with Rh, Pd, Ir, Ag, etc., i.e., elements with a filled or nearly filled $4d$ and $5d$ band.¹⁸

In Figs. 2(a) and 2(b), we have reported the He I and He II spectra for several URh_3B_x alloys (all spectra are normalized to the maximum of the d band). For both photon energies, important modifications of the electronic structure induced by the introduction of boron are observed. While the position of the rhodium d -band maximum is not affected, the shape is markedly modified. In particular, the intensity of the shoulder at $E = -4$ eV in He II strongly decreases with increasing boron concentration. Since a similar behavior was previously observed in the CePd_3B_x system,¹⁹ we can conclude that addition of boron substantially modifies this region of the rhodium-derived d band. On the other hand, the intensity of the structure near the Fermi level decreases. In He I, the $5f$ cross section is negligible with respect to the cross section of conduction d states. Thus the decrease in the spectral intensity just below E_F must mostly reflect the evolution of the density of d states when x increases from 0 to 0.75. On the contrary, $5f$ states contribute to the evolution in He II spectra in this energy range. In order to isolate the $5f$ spectral weight, we have subtracted the He I spectra from the He II spectra. The differences, which are assumed to reflect the $5f$ states only, are plotted in Fig. 3. We can see in this figure that the $5f$ peak culminating at E_F is not sharp as naively expected but extends over approximately 1 eV. Moreover, its weight is nearly independent of the boron content but its intensity at E_F seems to be slightly attenuated and a weak broadening occurs with increasing boron composition. The $5f$ spectral function appears to be quite insensitive to the changes in hybridization and $5f$ localization. We will discuss these puzzling observations in Sec. III B.

B. BIS experiments

In Fig. 4, we have reported BIS spectra for the three URh_3B_x alloys. In this system, most of the Rh $4d$ weight

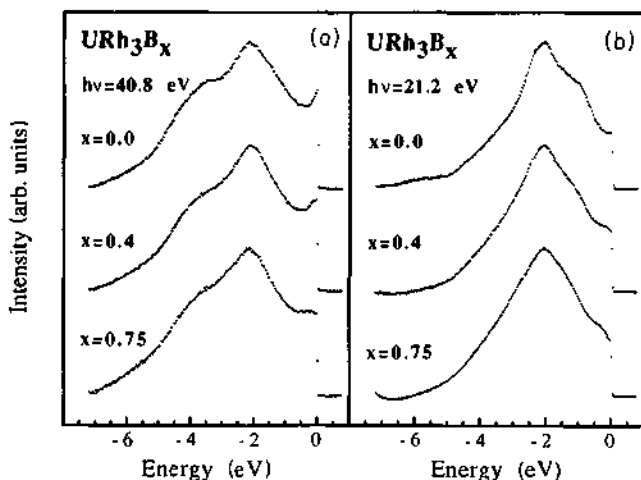


FIG. 2. (a) UPS He II spectra for several URh_3B_x alloys. (b) UPS He I spectra for several URh_3B_x alloys.

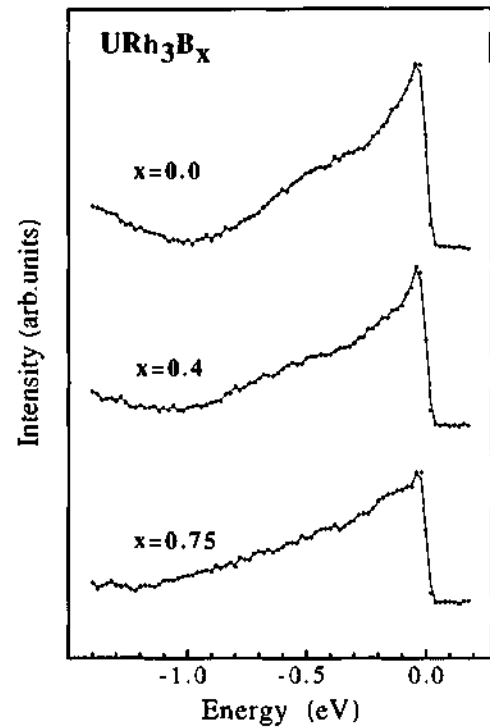


FIG. 3. $5f$ spectral contribution determined by the differences between He I and He II spectra for several boron concentrations. The line is a guide for the eye.

lies below E_F and the spectra are dominated by the $5f$ contribution. In URh_3 the $5f$ spectral feature appears just above the Fermi level and its width is comparable to those observed in other itinerant-electron systems like USi_3 .²⁰ The spectrum consists of a shoulder at about 0.5 eV and a peak at 1 eV which are interpreted as resulting

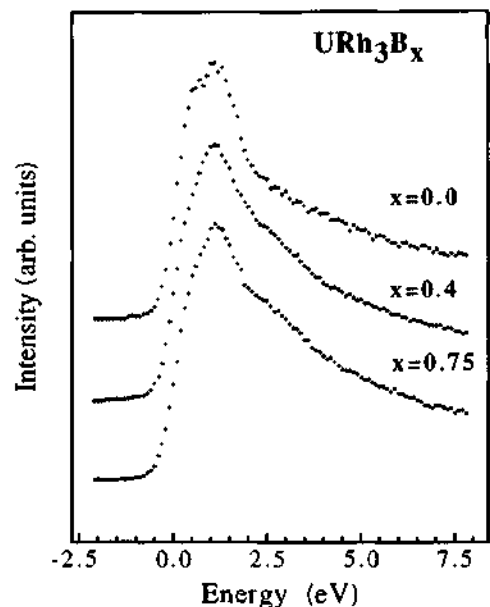


FIG. 4. Inverse photoemission spectra (BIS, $h\nu = 1486.6$ eV) for several boron concentrations.

from the $5f$ spin-orbit splitting.

The addition of boron induces an increase in the width of the spectrum which is possibly due to the growth of a satellite at larger energy. The main evolution occurs between URh₃ and URh₃B_{0.4} while for larger boron concentrations, the BIS spectra remain roughly unchanged. Such a modification is usually observed for a $5f$ evolution toward a localized character. For example, in the UNi_{5-x}Cu_x alloys,²¹ the relative intensity in the 2–5-eV energy range increases with decreasing hybridization. Let us also mention that in UPd₃, the archetype for $5f$ localization, a very broad structure extending up to 6 eV is observed.⁷

C. XPS experiments

In highly correlated systems, core-level photoemission provides a powerful tool for investigating the electronic structure. The U $4f$ XPS spectra of the URh₃B_x alloys are represented in Fig. 5. The spectra show a 9.4-eV spin-orbit splitting into $4f_{5/2}$ and $4f_{7/2}$ components. The lines are broad and asymmetric and the only effect of boron addition is an increase of their widths from 2 eV in URh₃ to 2.2 eV in URh₃B_{0.75}. Furthermore, a weak satellite at 7 eV is observed. In cerium-based compounds, such satellites are present in core-level spectra and are interpreted in the framework of the GS model. They can be expressed on the basis of the integral configurations $4f^2$, $4f^1$, and $4f^0$. Recently, some attempts to apply this model to actinides (mainly thorium and uranium) have shown that the final states are strongly mixed, leading to a dependence of the satellite intensity on the occupied density of band states.^{9,22,23} In a study on U sp -element compounds,²⁴ it has been suggested that this 7-eV satellite is associated with final states of localized f character, but more recent experiments on intermetallic itinerant-

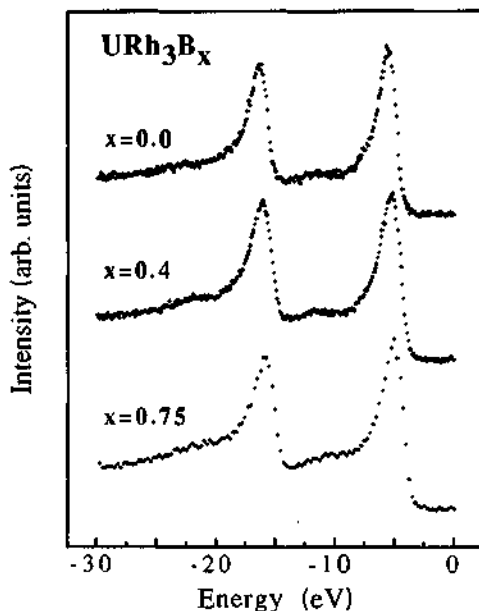


FIG. 5. X-ray photoemission spectra on the uranium $4f$ level for several URh₃B_x alloys.

electron and heavy-fermion compounds do not support this assumption.²⁵ Thus the origin of this satellite and its relationship to the hybridization remain unclear.

IV. DISCUSSION

All available band calculations of URh₃ (Refs. 11, 13, and 15) yield essentially the same picture for the $5f$ density of states. It consists of three parts: (i) two large peaks above E_F associated with nearly pure f states reminiscent of the atomic $5f_{7/2}$ and $5f_{5/2}$ states. (ii) A broad structure extending from E_F toward higher binding energies and deriving mainly from f states but with a small admixture of rhodium d orbitals. (iii) A peak centered at a binding energy of about 2 eV and representing f states strongly hybridized with the rhodium d states. The addition of interstitial boron atoms modifies this picture. They expand the lattice and compete with uranium for bonding with the Rh $4d$ states. This leads to an overall decrease in the $5f$ character admixed into the $4d$ band. In order to maintain the $5f$ count, the Fermi energy is shifted so that it now cuts the high density of states that are empty in URh₃, giving rise to an extremely intense and narrow peak at the Fermi edge. An increase in the $5f$ density of states at E_F from 29 to 130 states/Ry between URh₃ and URh₃B is predicted, yielding specific-heat coefficients of 10 and 46 mJ/mol K², respectively.¹⁵ The corresponding experimental γ values are 14 and 120 mJ/mol K². The theoretical prediction based on the local-density-approximation (LDA) band structure is smaller than the experimental result, as usually observed in heavy-fermion materials,¹ and it fails by a factor of about 3 to predict a mass enhancement in agreement with the experimental values of γ .

Our experimental spectra are not consistent with these theoretical predictions. As shown in Fig. 3, the occupied partial $5f$ density of states (DOS) at the Fermi energy does not increase with boron concentration; on the contrary, we observe an intensity decrease exceeding the uncertainty resulting from the data calibration. Moreover, we do not observe the predicted shift and distribution of the $5f$ states when the boron concentration increases. The position of the BIS peak remains unchanged and its width, always too large, increases. One has to conclude that, as a consequence of correlation, it is not valid to interpret these $5f$ photoemission spectra in terms of single-particle density of states obtained from band calculations.

It is also interesting to notice that our $5f$ spectra are substantially narrower than those obtained with the resonant photoemission technique.²⁶ One can argue that our procedure underestimates the $5f$ width because the Rh-derived band prevents us from extracting the $5f$ intensity for binding energies larger than 1 eV. However, we have observed such a small width in a compound like UCu₅ (Ref. 27) where the position of the d band would have allowed us to identify without ambiguity a $5f$ contribution down to -2 eV. Further high-resolution resonant photoemission experiments should clarify this point.

Alternative descriptions of the photoemission measurements have been proposed. Recent valence-band photo-

emission experiments on $U_{1-x}Y_xAl_2$ (Ref. 28) have shown that the $5f$ spectral function is nearly composition independent, leading to the conclusion that atomic correlation is much larger than one-electron bandwidth. It is then suggested that the numerous multiplet terms of the involved $5f$ configurations in uranium are likely to be responsible for an important weight near E_F in photoemission spectra. On the other hand, the observation of a $5f$ width larger than that predicted by LDA calculations has led Arko *et al.*²⁶ to analyze the photoemission spectra in terms of multiple channels. They assumed that two components coexist: a well-screened structure lying at E_F which can be described by band calculations and a poorly screened structure at lower energy (about -1 eV) whose intensity would reflect the strength of correlations and then is a measure of the $5f$ localized character. In the URh_3B_x alloys, these authors have interpreted their resonant photoemission spectra as indicative of a progressive localization of $5f$ states with increasing boron content.

A similar idea was recently used to explain the inverse photoemission spectra in uranium systems. The width of BIS spectra which is too broad to be described in a one-electron band model is assumed to arise from the $5f$ correlations.^{8,29} Then, following an idea previously proposed to explain the origin of a satellite in the nickel valence-band photoemission,³⁰ Sarma *et al.* have developed a model based on a perturbation treatment of the Hubbard Hamiltonian to describe the effect of the Coulomb interaction on BIS.³¹ The excess of intensity is then interpreted by the formation of a two-electron final state. In this approach, the photoemission spectrum is not affected by this mechanism and then can be described with one-electron band-structure calculations. Unlike the case of cerium compounds, no coherent description of combined photoemission spectroscopy (PES) - BIS experiments has been proposed yet for uranium systems.

As discussed in the Introduction, cerium- and uranium-based compounds exhibit many analogies in their physical properties, but large differences in their respective electronic excitation spectra. Arguments can be invoked to explain these contrasted behaviors. The $5f$ states are more extended than the $4f$ ones and then their hybridization with the conduction states must be larger and their Coulomb interaction smaller; moreover, the mean f occupation number is also larger in U and multiplet effects must be more important.

The numerical approaches based on the single-impurity model developed to explain the different properties of Ce systems have been very successful. In that form, however, they cannot be used to describe rigorously the spectroscopic measurements in a uranium compound. They should be adapted in order to correctly account for higher f counts (f^4, f^3, f^2 which have tens of multiplets). It is well known that when spin-orbit and crystal-field effects are included in the Hamiltonian for cerium systems, additional structures appear near the Fermi level⁵ which have been ignored erroneously for many years. In order to investigate the influence of these multiplets in uranium, we have modified the model used for cerium by introducing several f^1 excited levels. This multiplet structure does not realistically simulate the

complex situation encountered in uranium and thus the spectral functions can only be used for qualitative considerations. Moreover, the calculated ground state is a mixture of $4f^1$ and f^0 configurations whereas the average $5f$ occupation number is thought to be between 2 and 3 in uranium compounds. The spectral functions are calculated in the framework of the noncrossing approximation^{32,33} (NCA) which offers the advantage of converging for low initial state degeneracy. In this approach valid for cerium, the Coulomb interaction is supposed to be infinite. Translated for uranium, this means that only the f^3 and f^2 configurations can be taken into account, a questionable approximation in the case of uranium where U_{ff} is about 2.5 eV.³⁴ Despite all these limitations, this model offers the opportunity to investigate the influence of multiplets on the spectral function.

In order to model the situation encountered in uranium systems, we have chosen $\epsilon_f = -0.8$ eV according to theoretical estimations.³⁴ Moreover, the multiplet structure used in the calculation is illustrated in Fig. 6. As levels in the vicinity of the unhybridized ground state have an important influence on the spectral function, we have introduced three levels just above ϵ_f ; these states contribute to the low excitation energy range (0–100 meV). Five levels separated from each other by 200 meV roughly account for the multiplet structure at higher energy. Terms at even higher energy do not affect the spec-

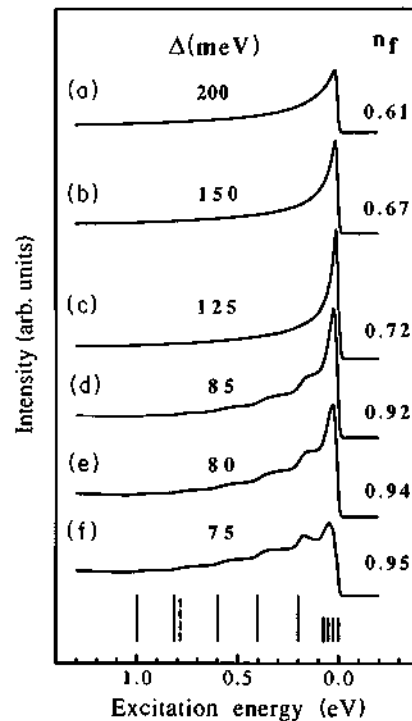


FIG. 6. Calculated spectral functions for several hybridization parameters Δ . The multiplet structure introduced in the calculation is illustrated by the vertical bars: solid lines represent the different f^1 multiplets (bar lengths are proportional to the level degeneracy) and the dashed line the f^0 level. The calculated values of the f occupation number n_f are also indicated.

tra. The spectral functions calculated with this model for several values of the hybridization parameter Δ are reported in Fig. 6. The effect of hybridization appears to be very contrasted. For low hybridization parameter [Fig. 6(f), $\Delta=75$ meV], the spectrum exhibits a broad feature still reminiscent of the atomic multiplet structure. The density of $5f$ states at the Fermi level is in fact low, as expected for a nearly f^1 configuration ($n_f=0.95$), then the Kondo resonance is weak and the spectral weight is transferred into the first excited multiplet levels. Such a behavior has been already observed in cerium-based heavy-fermion compounds for which the intensity near the Fermi level results from crystal-field and spin-orbit excitations and not from the Kondo resonance.^{16,17} Surprisingly, this spectrum has the appearance of a band of extended states. This aspect would become even more striking if we included an instrumental linewidth larger than the 20 meV used in the present calculation and an energy-dependent lifetime broadening. When the hybridization strength increases [Figs. 6(e) and 6(d)] the weight in the multiplet satellites decreases, leading to a progressive narrowing of the spectral function, whereas the intensity at the Fermi level grows.

In contrast to this trend predicted in the range of rather well-localized $5f$ states, a further increase in the hybridization strength cuts off the contribution of the multiplet satellites located not too close to E_F and a familiar behavior is observed: the Kondo resonance moves away from the Fermi level and broadens so that the spectral intensity at E_F weakens and the width of the occupied part of the Kondo peak increases. Between these two domains where opposite behaviors are observed with increasing hybridization strength, the overall shape of the spectral function remains rather insensitive to the modification of hybridization. This result could explain the fact that in all spectra of metallic uranium systems measured until now (except UPd₃) the widths of the $5f$ spectral functions are always surprisingly broad and seem not to reflect the strength of $5f$ correlation deduced from other properties. In the present study of URh₃B_x alloys, the spectral functions obtained from the model calculation for small hybridization parameters [Figs. 6(f)–6(d)] very roughly reproduce widths, shapes, and intensity evolution of the experimental spectra. Of course, in view of the unrealistic assumptions made in our model and of the arbitrary choice of the parameters, this apparent agreement should not be taken too seriously. Nonetheless we believe that these calculations demonstrate that the single-impurity model has the potential to describe the low-energy $5f$ excitations in photoemission spectra of uranium systems.

Multiplet effects can also be invoked to explain the evolution of BIS and core-level XPS results qualitatively.

As in valence-band spectra, the width of the BIS structure depends on the $5f$ localization: the more localized the $5f$ states are, the broader the spectral lines are. This broadening of BIS structures should reflect a transfer of spectral weight from the Kondo resonance into the different multiplet levels when the $5f$ states localization increases. This interpretation in terms of multiplet effects is corroborated by recent investigation on very dilute U systems where the BIS 6 eV width has been shown to be consistent with atomic multiplet calculations.²⁹ Similar mechanisms could explain the concomitant broadening of the XPS $4f$ level. Calculations are in progress to confirm these points.

V. CONCLUSION

In this paper, we have presented and discussed the spectroscopic properties of the URh₃B_x alloys. We observed a systematic broadening of the spectral functions (U $4f$ XPS, BIS, PES) which is correlated with the progressive localization of $5f$ electrons with increasing boron concentration in this system. We have shown that the experimental $5f$ spectra cannot be interpreted on the basis of the LDA band-structure calculations. This disagreement reveals that the correlation between $5f$ electrons must be very important. In its simplest form, the single-impurity model developed for Ce systems appears to be inappropriate for U compounds since it always yields an f structure near E_F which is much narrower than the measured spectra, even in high-resolution photoemission experiments. We suggest that the numerous multiplet terms of the relevant f configurations in U are responsible for this effect. In order to test this assumption, we have performed calculations with a modified NCA model allowing us to include artificially many multiplet terms in the lowest f configuration. For a suitable choice of the parameters, the results show that the spectral functions can be broad and remain rather insensitive to hybridization-strength variations in a large domain. One can even obtain an increase in the f signal width when the hybridization decreases. This purely qualitative issue is important since it demonstrates that the usual criterion correlating the width of f signals near E_F with the degree of f delocalization is likely to be misleading in uranium systems. We shall attempt to perform more realistic calculations in order to settle these results and to analyze the spectra with sound parameters which should reflect the other properties of the correlated f electrons in uranium systems.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique.

¹P. A. Lee, T. M. Rice, J. W. Serene, L. S. Sham, and J. W. Wilkins, *Comments Cond. Mater. Phys.* **12**, 99 (1986).

²J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Z. Zolnierak, R. Lässer, Ch. Freiburg, O. Gunnarsson, and K. Schönhammer, *Phys. Rev.*

B 27, 7330 (1983).

³O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **28**, 4315 (1983).

⁴J. W. Allen, S. J. Oh, O. Gunnarsson, K. Schönhammer, M. B.

- Maple, and M. S. Torikachvili, *Adv. Phys.* **35**, 275 (1986).
- ⁵F. Patthey, J.-M. Imer, W.-D. Schneider, H. Beck, Y. Baer, and B. Delley, *Phys. Rev. B* **42**, 8864 (1990).
- ⁶J. W. Allen, *J. Magn. Magn. Mater.* **76-77**, 324 (1988).
- ⁷Y. Baer, H. R. Ott, and K. Andres, *Solid State Commun.* **36**, 3680 (1980).
- ⁸J. W. Allen, S. J. Oh, L. E. Cox, W. P. Ellis, M. S. Wire, Z. Fisk, J. L. Smith, B. B. Pate, I. Lindau, and A. J. Arko, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2635 (1985).
- ⁹O. Gunnarsson, D. D. Sarma, F. U. Hillebrecht, and K. Schönhammer, *J. Appl. Phys.* **63**, 3676 (1988).
- ¹⁰A. Grassmann, *Physica B* **163**, 547 (1990).
- ¹¹O. Eriksson, B. Johansson, M. S. S. Brooks, and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B* **40**, 9508 (1989).
- ¹²P. Marksteiner, P. Weinberger, R. C. Albers, A. M. Boring, and G. Schadler, *Phys. Rev. B* **34**, 6730 (1986).
- ¹³T. Oguchi and A. J. Freeman, *J. Magn. Magn. Mater.* **61**, 233 (1986).
- ¹⁴R. C. Albers, A. M. Boring, and N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **33**, 8116 (1986).
- ¹⁵B. D. Dunlap, G. W. Crabtree, J. D. Jorgensen, H. A. Kierstead, D. D. Koelling, W. K. Kwok, D. J. Lam, S. K. Malik, A. W. Mitchell, and S. C. Strite, *Phys. Rev. B* **39**, 5640 (1989).
- ¹⁶F. Patthey, B. Delley, W.-D. Schneider, and Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1528 (1985).
- ¹⁷F. Patthey, B. Delley, W.-D. Schneider, and Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1283 (1987).
- ¹⁸J. Freeouf, M. Erbudak, and D. E. Eastman, *Solid State Commun.* **13**, 771 (1973).
- ¹⁹E. Wuilloud, W. D. Schneider, B. Delley, Y. Baer, and F. Hulliger, *J. Phys. C* **17**, 4799 (1984).
- ²⁰D. D. Sarma, S. Krummacker, F. U. Hillebrecht, and D. D. Koelling, *Phys. Rev. B* **38**, 1 (1988).
- ²¹F. U. Hillebrecht, D. D. Sarma, and N. Martensson, *Phys. Rev. B* **33**, 4376 (1986).
- ²²O. Gunnarsson, K. Schönhammer, D. D. Sarma, F. U. Hillebrecht, and M. Campagna, *Phys. Rev. B* **32**, 5499 (1985).
- ²³D. D. Sarma, F. U. Hillebrecht, O. Gunnarsson, and K. Schönhammer, *Z. Phys. B* **63**, 305 (1986).
- ²⁴W. D. Schneider and C. Laubschat, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1023 (1981).
- ²⁵J. W. Allen, J. S. Kang, Y. Lasailly, M. B. Maple, M. S. Torikachvili, W. Ellis, B. Pate, and I. Lindau, *Solid State Commun.* **61**, 183 (1987).
- ²⁶A. J. Arko, B. W. Yates, B. D. Dunlap, D. D. Koelling, A. W. Mitchell, D. L. Lam, Z. Zolnierrek, C. G. Olson, Z. Fisk, J. L. Smith, and M. del Giudice, *J. Less Comm. Met.* **133**, 87 (1987).
- ²⁷J. M. Imer (unpublished).
- ²⁸J.-S. Kang, J. W. Allen, M. B. Maple, M. S. Torikachvili, B. Pate, W. Ellis, and I. Lindau, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 493 (1987).
- ²⁹F. U. Hillebrecht, H. J. Trodahl, V. Sechovsky, and B. T. Thole, *Z. Phys. B* **77**, 373 (1989).
- ³⁰G. Tréglia, F. Ducastelle, and D. Spanjaard, *Phys. Rev. B* **21**, 3729 (1980).
- ³¹D. D. Sarma, F. U. Hillebrecht, W. Speier, N. Martensson, and D. D. Koelling, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2215 (1986).
- ³²H. Keiter and J. C. Kimball, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 672 (1970); H. Keiter and G. Morandi, *Phys. Rep.* **109**, 227 (1984).
- ³³N. E. Bickers, D. L. Cox, and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **36**, 2036 (1987).
- ³⁴J. F. Herbst and R. E. Watson, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1395 (1975).

High-Resolution Photoemission Study of the Low-Energy Excitations Reflecting the Superconducting State of Bi-Sr-Ca-Cu-O Single Crystals

J.-M. Imer, F. Patthey, B. Dardel, W.-D. Schneider, and Y. Baer
Institut de Physique, Université de Neuchâtel, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

Y. Petroff

Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, Centre National de la Recherche Scientifique, Commissariat à l'Energie Atomique, Ministère de l'Education Nationale, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

A. Zettl

*Department of Physics, University of California, Berkeley, California 94720, and
Materials and Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California 94720
(Received 18 November 1988)*

uv-photoemission spectra ($h\nu=21.2$ eV) of single-crystal specimens of the high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ have been measured with a resolution of 20 meV in the normal state at 105 K and in the superconducting state at 15 K. In a narrow energy range of 120 meV below the Fermi energy, the low-temperature spectra reveal unambiguously the low-lying quasiparticle excitations reflecting the superconducting state. A straightforward analysis of these spectra provides strong evidence for the existence of a superconducting gap with a reduced value $2\Delta/k_B T_c \approx 8$.

PACS numbers: 74.70.Vy, 74.30.-e, 79.60.Cn

The recent discovery of high- T_c superconductors in a class of materials which are not far from the insulating state is at the origin of the sudden revival of this field.¹ In a very short period of time, new compounds have been discovered and important progress has been made in the preparation of monocrystalline samples of well-defined structure and stoichiometry. It would seem that their macroscopic bulk properties are now rather well established. On the other hand, the microscopic description of the basic mechanism responsible for the occurrence of high-temperature superconductivity is not settled and contradictory models are presented in the literature.² This confusing situation arises from the lack of consensus on the experimental data yielding a direct description of the microscopic phenomena taking place at the energy scale characteristic for superconductivity.

One of the most fundamental pieces of information which could allow one to test the validity of the assumptions underlying the different models is the spectrum of the low-energy excitations reflecting the superconducting state. From the analysis of numerous optical-spectroscopy³ and electron-tunneling^{3,4} data the existence of a superconducting gap was inferred and values of $2\Delta/k_B T_c$ ranging from 2 to 18 have been proposed in La-Sr-Cu-O and Y-Ba-Cu-O systems. Until now photoemission studies of the relevant narrow energy range below E_F have not yielded conclusive results. At $T > T_c$ the Fermi edge is at best barely discernible in Y-Ba-Cu-O systems,^{5,6} whereas it can be clearly observed in Bi-Ca-Sr-Cu-O systems.⁷⁻⁹ Upon cooling, both compounds show only extremely weak modifications^{5,6} or in one case¹⁰ a rather large variation considered by the authors

to be consistent with the opening of a gap (see below). In this Letter we present and discuss high-resolution photoemission spectra of Bi-Sr-Ca-Cu-O monocrystals reflecting the typical low-energy excitations originating unambiguously from the superconducting state.

The crystals of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ were grown from a mixture of Bi_2O_3 , CuO, SrCO_3 , and CaCO_3 with molar percentages of 22.4%, 32%, 26.9%, and 18.7%, respectively. The powders were mixed in a ball mill with acetone, then placed in a gold crucible and heated at 920°C for 5 h and cooled to 820°C at a rate of 3°C/h in flowing oxygen. The result was a black, glassy mass that cleaved into micaceous sheets. X-ray analysis showed that the c axis was perpendicular to the cleavage plane and had a spacing of 3.0 nm in agreement with the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ compound identified by Suhrmanian *et al.*¹¹ The stoichiometry was confirmed by scanning-electron-microscopy elemental analysis of single crystals from the same preparation batch. The samples were characterized by both four-probe dc resistance and dc magnetic susceptibility measurements, which indicated a bulk transition temperature of approximately 88 K. Full resistive transition widths were of order 2–3 K.

The relatively large samples, showing well oriented regions with glossy surfaces, were fixed with a conducting epoxy resin to a copper plate in good thermal contact with the cold finger of a closed-cycle He refrigerator. The temperature was measured with a Rh-Fe resistor attached to the copper support below the sample. From the lowest sample temperature at 15 K which could be achieved, a heating element allowed us to reach continuously higher temperatures up to 400 K. The photoemis-

sion measurements were performed in a spectrometer equipped with a commercial gas-discharge lamp producing the very narrow He I and He II resonance lines at 21.2 and 40.8 eV. The base pressure in the system was 3×10^{-11} Torr and rose to 3×10^{-10} Torr during the measurements with the discharge lamp. We have measured two samples from different batches. The first sample (S1) consisted of many sizable monocrystals with different orientations so that we cleaned its surface *in situ* with a tungsten brush. The second sample (S2) was a monocrystal with a large surface perpendicular to the *c* axis. In this case we could peel off extremely thin layers by gently rubbing the surface with the sharp edge of a blade oriented perpendicular to the surface. This produced perfectly glossy surfaces so that we believe it to be rather equivalent to a cleaving. Both procedures erode the sample rather slowly and could be repeated many times. During the measurements we created a fresh surface every 20 min in order to get rid of the adsorbates and to avoid important changes of the oxygen concentration in the Cu-O planes near the surface. Otherwise, during the 3 h necessary to accumulate a high-resolution spectrum with sufficient statistics, the characteristic feature attributed to the superconducting state is no longer observed. The position of the Fermi level used as the energy reference in all spectra was determined with an accuracy of ± 2 meV in each run by measurement of the Fermi edge of the copper plate on which the sample is fixed in good thermal and electrical contact. From this calibration at 15 K we also found that our total instrumental resolution was 20 meV. The intensity of the spectra presented below is given in arbitrary units, the maximum of the signal in the narrow-range spectra is about 4×10^3 counts and only a constant background has been subtracted from the rough data.

We are aware that a discussion of photoemission spectra in terms of density of states, apart from cross-section effects, is no longer straightforward when correlation

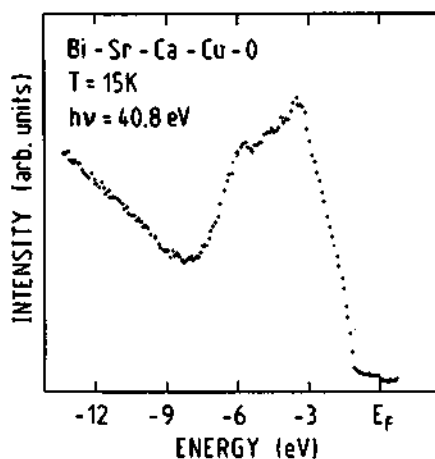


FIG. 1. Photoemission spectrum of Bi-Sr-Ca-Cu-O sample S2 in a wide energy range 12 eV below E_F .

among the band electrons is large, as is likely the case in this class of oxides. Furthermore, the low angular acceptance of our analyzer limits the sampling of the Brillouin zone. (However, the two different samples yield the same results.) Without underestimating the possible importance of these facts, we shall tentatively ignore them in the discussion of our spectra. We believe that they do not invalidate the relevance of the observed temperature effects.

Spectra taken with the He II line (40.8 eV) at 105 and 15 K in an energy range of 12 eV below the Fermi energy are in overall agreement with published data.⁷⁻⁹ A representative spectrum of our measurements on sample S2 is shown in Fig. 1. We observed, however, that the spectra recorded under different conditions (samples, preparation, temperature, integration time) are not reproducible in the range between 5 and 12 eV. We intend to investigate specifically this effect since it may contribute to the characterization of the relation between the oxygen stoichiometry and the superconducting properties.^{12,13} The main point of interest in the present study is, however, the observation of a well-defined Fermi edge, which we will concentrate on in the following.

In Fig. 2 we present high-resolution photoemission

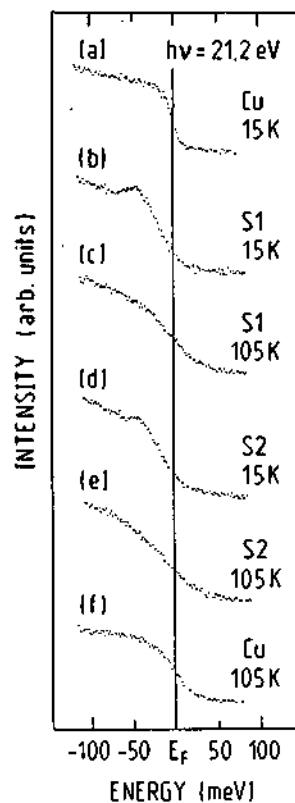


FIG. 2. Photoemission spectra of Bi-Sr-Ca-Cu-O samples (S1, S2) in the normal state [(c) and (e)] and the superconducting state [(b) and (d)]. Reference spectra of Cu [(a) and (f)] recorded under identical conditions. Note that the 200-meV energy range of these spectra corresponds to two data points around E_F in the wide energy range spectrum of Fig. 1.

spectra taken at $h\nu = 21.2$ eV for the samples S1 [Figs. 2(b) and 2(c)] and S2 [Figs. 2(d) and 2(e)] in a narrow energy range of 120 meV below E_F . The spectra are obtained at the sample temperatures of 15 and 105 K which are, respectively, far below and markedly above $T_c = 88$ K. Figures 2(a) and 2(c) show also, as a reference, the Cu Fermi edge recorded under identical experimental conditions. The most striking feature in this figure is the appearance of a peak at about 30 meV below E_F in the superconducting phase of both samples. Its amplitude is slightly lower in sample S2 than in sample S1 but its position is the same within the experimental uncertainty. This peak observed at low temperature might be simply due to an inherent structure of the density of states. We can rule out this possibility since by multiplying the low-temperature spectrum [Figs. 2(b) and 2(d)] with a Fermi function for $T = 105$ K, this peak is only weakly attenuated, in contrast with the spectrum at 105 K [Figs. 2(c) and 2(e)]. In fact, since this peak has disappeared at 105 K, its presence at temperatures below $T_c = 88$ K can be associated unambiguously with the concomitant change of the electronic structure upon the superconducting phase transition.

Many microscopic mechanisms have been proposed for the explanation of the new high- T_c superconductivity but at the present time, as far as we are informed, the only tractable prediction of the density of states in supercon-

ductors is still given by the Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) model. This density of states is characterized by the opening around E_F of a gap 2Δ bordered by two peaks falling off very rapidly to the normal density of states. An useful aspect for the comparison with experiment is that the number of new states created below the gap in the superconducting phase corresponds to the number of normal states which have disappeared within Δ below E_F .¹⁴

In Fig. 3 we compare the measured spectra [Figs. 3(a) and 3(b)] of samples S1 and S2 [see Figs. 2(b)-2(e)] normalized at -120 meV, with a simple model calculation [Fig. 3(c)]. The normal-state curve for $T = 105$ K has been simulated by the assumption of a linearly decreasing density of states convoluted with a Gaussian instrumental line of 20 meV (FWHM) and multiplied by the Fermi function. Comparison with the experiment confirms that this curve describes satisfactorily the photoemission spectra near E_F at 105 K. For $T \ll T_c$ the BCS density of the quasiparticle excitations in the superconducting state was calculated from the density of normal states observed below E_F .¹⁴ It was convoluted with the instrumental-resolution function and multiplied by the Fermi function. Then, the value of the gap parameter Δ was varied until satisfactory agreement with the observed spectrum was obtained. The overall agreement between this simple model and the experiment, as displayed in Fig. 3, is striking. We obtain a gap parameter of $\Delta = 30 \pm 5$ meV, corresponding to a reduced gap parameter $2\Delta/k_B T_c = 8 \pm 1.4$. This value is much larger than the BCS prediction of 3.5 in the weak-coupling regime but lies within the range of values obtained by low-energy techniques which might not yield the same information. The interpretation of such spectra as revealing the formation of a gap is corroborated by the observation that the intensity increase corresponding to the peak is about equivalent to the intensity decrease in the Fermi-energy region, as shown in Figs. 3(a) and 3(b) by the comparison of the spectra recorded at 15 and 105 K. We believe that the spectral modifications reported in Ref. 10 do not have the same origin.¹⁵

However, the agreement between the model calculations and the spectra is by far not perfect. In the superconducting state, the spectra clearly show a finite intensity in the gap which cannot be attributed to the instrumental resolution, as demonstrated by the comparison with the steep Fermi edge of Cu at 15 K [Fig. 2(a)]. Since it is known that the crystals cleave between the two Bi-O planes,¹⁶ we tentatively ascribe this intensity in the gap to states belonging mainly to the nonsuperconducting layers^{17,18} between the surface and the first Cu-O plane. At all events, we have found an experimental confirmation that this intensity is originating from the first surface layers whereas the superconducting signal accounts for states located deeper below the surface. By changing the electron takeoff angle from the direction

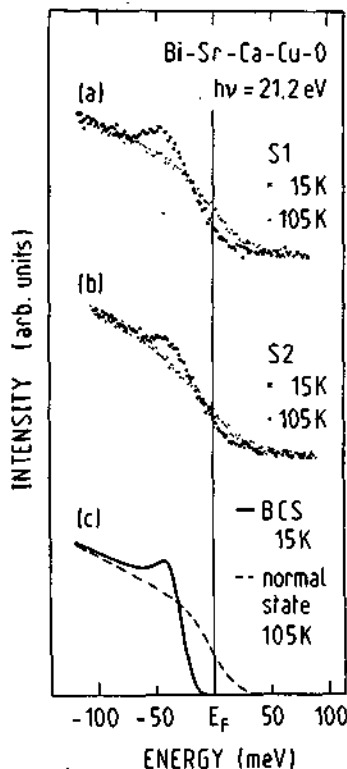


FIG. 3. (a) and (b) Comparison between the experimental spectra of Fig. 2 and (c) a model calculation of the density of states (see text).

normal to the surface to 45° , the escape depth of the emitted electrons is decreased by 30%. The consequence is a clear weakening without energy shift of the peak at -30 meV whereas the low-energy flank of the spectrum is not modified. Qualitatively the same effect has been observed for the two samples.

In this Letter we have presented the first high-resolution photoemission spectra of the low-lying quasiparticle excitations which reflect specifically the superconducting state of Bi-Sr-Ca-Cu-O. The comparison of these data with a simple model for the density of states above and below T_c provides a strong evidence for the opening of a superconducting gap with a reduced value $2\Delta/k_B T_c = 8 \pm 1.4$. We hope in the nearest future to be able to contribute to the elucidation of the superconducting mechanism in this compound by measuring the temperature dependence of the gap.

J.M.I., F.P., B.D., W.D.S., and Y.B. would like to thank H. Bock and P. Martinoli for encouragement and advice; the Swiss National Science Foundation is gratefully acknowledged for financial support. Y.P. thanks M. L. Cohen for stimulating discussions and acknowledges support from the Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur (Contract No. 87 A0609). We thank P. Pinsukajana for help with the crystal synthesis. A.Z. acknowledges support from National Science Foundation Grants No. DMR84-00041 and No. DMR8351678 and from the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division of the U.S. Department of Energy Contract No. DE-AC03-76SF00098.

¹J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 188 (1986).

²For a description of theoretical models, see, for example, T. M. Rice, *Z. Phys. B* **67**, 141 (1987); and P. Fulde, *Physica (Amsterdam)* **C153-155**, 1769 (1988).

³See, for example, *Proceedings of the International Conference on High Temperature Superconductors and Materials*

and Mechanisms of Superconductivity, Interlaken, Switzerland, 28 February-4 March 1988, edited by J. Müller and J. L. Olsen [*Physica C* **153-155**, (1988)].

⁴See the review of tunneling-spectroscopy results by K. E. Gray, M. E. Hawley, and E. R. Moog, in *Proceedings of the International Workshop on Novel Mechanisms of Superconductivity, Berkeley, California, 22-26 June 1987*, edited by S. A. Wolf and V. Z. Kresin (Plenum, New York, 1987).

⁵E. R. Moog, S. D. Bader, A. J. Arko, and B. K. Flandermeyer, *Phys. Rev. B* **36**, 5583 (1987).

⁶P. Thiry, G. Rossi, Y. Petroff, A. Revcolevshi, and J. Jegoudez, *Europhys. Lett.* **5**, 55 (1988).

⁷P. Steiner, S. Hüfner, A. Jungmann, S. Junk, V. Kinsinger, I. Sander, and W. R. Thiele, *Physica (Amsterdam)* **C156**, 213 (1988).

⁸M. Onellion, Ming Tang, Y. Chang, G. Margaritondo, J. M. Tarascon, P. A. Morris, W. A. Bonner, and N. G. Stoffel, *Phys. Rev. B* **38**, 881 (1988).

⁹T. Takahashi, H. Matsuyama, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, S. Hosoya, K. Seki, H. Fujimoto, M. Sato, H. Inokuchi, to be published.

¹⁰Y. Chang, Ming Tang, R. Zanon, M. Onellion, R. Joynt, D. L. Huber, G. Margaritondo, P. A. Morris, W. A. Bonner, J. M. Tarascon, and N. G. Stoffel, to be published.

¹¹M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdry, and A. W. Sleight, *Science* **239**, 1016 (1988).

¹²T. Takahashi, F. Maeda, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, T. Suzuki, A. Fujimori, S. Hosoya, S. Shamoto, and M. Sato, *Phys. Rev. B* **37**, 9788 (1988).

¹³R. S. List *et al.*, *Phys. Rev. B* **38**, 11966 (1988).

¹⁴M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (Krieger, Huntington, NY, 1980).

¹⁵F. U. Hillebrecht *et al.*, *Phys. Rev. B* **39**, 236 (1989).

¹⁶R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. J. Angel, N. L. Roy, L. W. Finger, C. G. Hadjidakos, D. R. Veblen, P. J. Heaney, P. H. Hor, R. L. Mong, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, Z. J. Huang, L. Gao, J. Bechtold, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1174 (1988).

¹⁷L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **38**, 5012 (1988).

¹⁸P. Marksteiner, S. Massida, Jaejun Yu, A. J. Freeman, and J. Redinger, *Phys. Rev. B* **38**, 5098 (1988).

Comment on "High-Resolution Photoemission Study of the Low-Energy Excitations Reflecting the Superconducting State of Bi-Sr-Ca-Cu-O Single Crystals"

A recent Letter by Imer *et al.*¹ confirms the photoemission detection of low-energy quasiparticle excitations reflecting the superconducting state of Bi-Ca-Sr-Cu-O, obtained earlier by our group.² Imer *et al.* quote our result with the comment "We believe that the spectral modifications . . . do not have the same origin" (as the effect they see). We challenge this statement as incorrect and misleading.

The work of Imer *et al.* merely corroborates our earlier results, since the data are equivalent (allowing for differences in temperature and resolution) as one can see from the spectra published in Refs. 1 and 2.³ From our results we derived a value of the superconductivity gap parameter, $\Delta = 30 \pm 15$ meV, which is confirmed by the estimate of Imer *et al.* We believe, however, that their quoted accuracy of ± 5 meV is an underestimate because of problems with normalization, with the approximations used in the data analysis, and with the role of the coherence length, which are discussed in our paper² but neglected or downplayed in Ref. 1.

The curve normalization is a crucial issue, in particular, because it affects the crossover point of the low- and high-temperature curves. For example, different normalization procedures can move the crossover point to energies above E_F . Because of this, the best evidence for the creation of a gap is the large decrease in the signal above E_F . With a gap parameter $\Delta = 30$ meV, model calculations like those presented in Refs. 1 and 2 predict a large decrease of up to 100 counts/sec with our experimental conditions and, in particular, with our resolution. A decrease of this magnitude can be easily detected, and in fact, it was detected in our experiment. On the other hand, such a large decrease is very difficult to explain without a gap of the magnitude derived by us and confirmed by Ref. 1.

The speculation by Imer *et al.* that the two effects "do not have the same origin" implies that other unspecified temperature effects exist in the photoemission spectra. No evidence is offered by the authors to support this hypothesis. They simply refer, without further comments, to a paper by Hillebrecht *et al.*⁴ which merely states that their measurements "down to $T = 30$ K showed . . . no hint of a superconducting gap." Since Ref. 4 does not refer to our work, we can only assume that it would disagree not only with our data, but with those of Imer *et al.* as well.

Finally, the data interpretation proposed by Imer *et al.* lacks microscopic justification. This is a crucial point,

since the analysis in terms of quasiparticle excitations is by no means trivial. We addressed this point in Ref. 2, developing a quasiparticle picture for the photoelectric effect in the superconducting state that justifies the interpretation of the data in terms of a gap in the quasiparticle spectrum. In particular, we pointed out that the simple renormalization of the one-electron density of states by the BCS factor $|E|/(E^2 - \Delta^2)^{1/2}$, which was assumed in Ref. 1, is obtained *only* if the density of states is constant in the neighborhood of E_F . In the general case, the photoemission spectrum is characterized by the BCS factor multiplied by the weighted average of the densities of states at energies $\pm E$ relative to E_F .

In summary, there is no evidence that the effect we reported² is different from that recently observed by Imer *et al.* The work of Ref. 1 qualitatively and quantitatively confirms our conclusion that a superconducting gap exists in the photoemission spectrum, and provides no evidence for any other effect.

This work was supported by the National Science Foundation, by the Office of Naval Research, and by the Wisconsin Alumni Research Foundation.

Y. Chang, Ming Tang, R. Zanoni, M. Onellion, Robert Joynt, D. L. Huber, and G. Margaritondo

Department of Physics and Synchrotron Radiation Center
University of Wisconsin
Madison, Wisconsin 53706

P. A. Morris, W. A. Bonner, J. M. Tarascon, and N. G. Stoffel

Bellcore
331 Newman Springs Road
Red Bank, New Jersey 07701

Received 9 February 1989

PACS numbers: 74.70.Vy, 74.30.-e, 79.60.Cn

¹J.-M. Imer, F. Patthey, B. Dardel, W.-D. Schneider, Y. Baer, Y. Petroff, and A. Zettl, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 336 (1989).

²Y. Chang, Ming Tang, R. Zanoni, M. Onellion, R. Joynt, D. L. Huber, G. Margaritondo, P. A. Morris, W. A. Bonner, J. M. Tarascon, and N. G. Stoffel, *Phys. Rev. B* **39**, 4740 (1989).

³The energy resolution of Ref. 1 is better than that of our earlier experiment, but our data demonstrate that the resolution was sufficient to establish the existence of this phenomenon. Incidentally, we note that the BCS model curve of Fig. 3 in Ref. 1 is not consistent with the quoted resolution (20 meV Gaussian FWHM), and corresponds to much higher instrumental or inhomogeneous broadening.

⁴F. U. Hillebrecht, J. Fraxedas, L. Ley, H. J. Trodahl, J. Zaenen, W. Braun, M. Mast, H. Petersen, M. Schaible, L. Bourne, P. Pinsukanjana, and A. Zettl, *Phys. Rev. B* **39**, 236 (1988).

Imer *et al.* Reply: In the previous Comment¹ on our recent Letter² Chang *et al.* refute our opinion that the spectral modifications that they have observed³ do not have the same origin as those presented in our Letter. We maintain our opinion which is based on the facts discussed in the following.

The superconducting transition should not affect the density of states at binding energies much larger than the gap. Therefore the spectra above and below T_c should be identical in this energy range where the intensities of the spectra have to be normalized. This criterion, satisfied in Fig. 1, must be respected since it determines the point of intersection of the two curves.

The central argument of Chang *et al.*³ is that they can observe shifts of leading edges which are estimated after deconvolution of the instrumental broadening to range from 15 to 45 meV. In order to verify this statement we have repeated with the same parameters the model calculation presented in Fig. 3 of Ref. 3. As shown by the arrow in Fig. 1(b), we find that the point of intersection of the two convoluted curves is located at -15 ± 5 meV (below E_F). This negative value is a stringent consequence of the existence of a gap and can be used to test the experimental data. In an enlarged picture of the spectra plotted in Fig. 1 of Ref. 3, we have made a linear fit of the edge points. With an uncertainty due to the reproduction which should not exceed ± 10 meV, we obtain points of intersection located at $+20$ and $+50$ meV (above E_F). This fact is illustrated by the arrow in Fig.

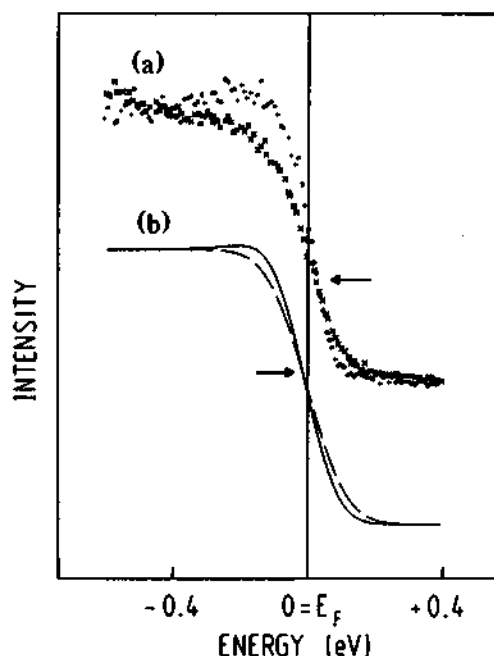


FIG. 1. (a) Photoemission spectra of Bi-Ca-Sr-Cu-O at room temperature (crosses) and at 60 K (dots) reproduced from Fig. 1, Ref. 3. (b) Model calculation including instrumental contribution (see text) for a Fermi-Dirac function at 300 K (dashed) and for a BCS function (full curve). The arrows indicate the points of intersection of the corresponding curves in (a) and (b). For intensity normalization, see text.

1(a) where the best spectra (Fig. 1 of Ref. 3), i.e., showing the largest temperature effect, have been reproduced. This observation of an experimental shift opposite to that predicted by the calculation is in glaring contradiction with the BCS model involving the formation of a gap. Moreover, one can easily verify by superimposing the curves of Figs. 1(a) and 1(b) that for both temperatures and over the whole energy range the model calculations are in poor agreement with the measured spectra.

Below E_F the spectra show the largest temperature effect, but this observation is discarded from the quantitative data interpretation of Ref. 3. In this energy range the prediction of the BCS model shows the correct trend of the observed temperature effect, but with a much smaller amplitude. Within this framework we have not found any qualitative argument explaining the origin of this discrepancy. In our data² the situation is reversed⁴ and we believe that this can be explained by surface effects or gap anisotropy. In Ref. 3, Chang *et al.* argue that the intensity excess observed at low energy might be consistent with a strong-coupling theory, but provide no data analysis within this new framework.

Our conclusion is that the work of Chang *et al.*,³ in contrast to our work,² has not provided evidence for the creation of a superconducting gap. The inconsistencies between the BCS model and the data suggest that the effect observed in Refs. 3 and 2 has a different origin.

J.-M. Imer, F. Patthey, B. Dardel, W.-D. Schneider, and Y. Baer

Institut de Physique, Université de Neuchâtel
CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

Y. Petroff

Laboratoire pour l'Utilisation
du Rayonnement Electromagnétique
CNRS, CEA, MEN
Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

A. Zettl

Department of Physics, University of California
Berkeley, California 94720
and Materials and Chemical Sciences Division
Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, California 94720

Received 6 March 1989

PACS numbers: 74.70.Vy, 74.30.-e, 79.60.Cn

¹Y. Chang *et al.*, preceding Comment, Phys. Rev. Lett. 63, 101 (1989).

²J.-M. Imer *et al.*, Phys. Rev. Lett. 62, 336 (1989).

³Y. Chang, Ming Tang, R. Zanon, M. Onellion, R. Joynt, D. L. Huber, G. Margaritondo, P. A. Morris, W. A. Bonner, J. M. Tarascon, and N. G. Stoffel, Phys. Rev. B 39, 4740 (1989).

⁴We agree with footnote 3 of the Comment where a difference between our resolution and the BCS curve is pointed out. We have discovered a numerical inaccuracy in the convolution procedure at the divergence $E = -\Delta$. The corrected model calculation shows a relative peak height 7% higher than in Ref. 2; this does not alter the interpretation of our spectra.

High-resolution photoemission study of the low-energy excitations in 4*f*-electron systems

F. Patthey,* J.-M. Imer, W.-D. Schneider,* H. Beck, and Y. Baer
Institut de Physique, Université de Neuchâtel, CH-2000, Switzerland

B. Delley

Paul Scherrer Institut, Badenerstrasse 569, CH-8048 Zürich, Switzerland

(Received 14 May 1990)

We present an extensive photoemission study of the low-energy excitations in a series of Ce and Yb systems showing quite different electronic properties resulting from the weak hybridization of the 4*f* electrons with band states. We discuss briefly the application of the single-impurity model to the calculation of the excitation spectra and review the influence of the different parameters. We analyze the spectra of each compound separately and show that they can be remarkably well simulated within the single-impurity framework. From these data we attempt to predict the linear coefficient of the specific heat and the magnetic susceptibility at $T=0$ K. A comparison with experimental values points to the limitations of this model to yield a unified description of different properties.

I. INTRODUCTION

One of the fundamental motivations for electron-spectroscopic studies of solids is to deduce their electronic properties from their excitation spectra. Among the high-energy spectroscopies, photoemission has become very popular because it is commonly considered as one of the most direct methods to probe the density of the electronic states (DOS) in solids. The validity of this assumption is based on the Koopman approximation.¹ It states that, for deep core levels or valence-band states belonging to broad bands, the single-electron eigenvalues obtained from a mean-field calculation are nearly identical with the binding energies required to remove the considered electrons from the solid. However, when the correlation among the band electrons increases, the relationship between measured spectra and DOS is no longer straightforward.² This situation occurs for electrons belonging to a partly filled shell with a large orbital quantum number like 3*d*, 4*f*, and 5*f*. Among those the 4*f* states form rather well-localized charges, whereas their binding energies are of the order of the usual bandwidth. Consequently these states tend to hybridize with the band states and to contribute weakly to cohesion. In such systems the single-particle picture fails to account for many properties involving their excitations. In particular, at low temperatures, the quasiequilibrium methods (specific heat, susceptibility, transport properties) applied to the study of systems containing lanthanides, reveal very unusual manifestations characterized by the term "heavy-fermion behavior."^{3,4}

The single-impurity model of Anderson, allowing the mixing of one localized 4*f* state with extended states, has proven to yield a first approach to many important aspects of this problem.⁴ In particular, it has been used to calculate the spectral functions of high-energy spectroscopies.⁵⁻⁷ The comparison with experiments, performed with a resolution of about two orders of magnitude larger than the characteristic energy scale of these many-body

manifestations, has demonstrated that this model contains the essential mechanisms allowing one to account for the observed excitations.⁸⁻¹⁴ In this way the parameters defined in the Anderson model can be determined and, within the same model, the low-energy thermodynamic properties can be estimated.¹⁵ However, it is an experimental challenge to observe directly the low-lying many-body excitations close to the ground state and responsible for the unconventional low-temperature properties of hybridized *f* systems. Unfortunately, with the commonly achieved experimental resolution this goal remained unrealistic for a long time. We have shown recently¹⁶⁻²⁵ (that with a resolution improvement of a factor of 10 (< 20 meV) these narrow bands of low-lying excitations are accessible to experiment. These high-resolution photoemission results reveal interesting aspects when they are linked to those obtained by low-energy methods.

The aim of the present paper is to review the high-resolution results and their analysis in a systematic way in order to illustrate that at this energy scale these techniques open new possibilities to investigate the properties of condensed matter. The paper is organized as follows. In Sec. II, basic considerations on the single-impurity model applied to electron spectroscopies and the model calculation are briefly reviewed. The excitation spectra and their dependence on the different parameters are described qualitatively in Sec. III. Details on the instrument and the sample preparation are given in Sec. IV. The spectra of seven rare-earth systems and their analysis are presented in Sec. V. Finally in Sec. VI, a unified interpretation of all these data is performed and an attempt is made to compare them with the results obtained by low-energy techniques.

II. THE SINGLE-IMPURITY MODEL

A. General considerations

All experimental data presented and discussed in this paper will be interpreted theoretically on the basis of the

single-impurity model. The latter has proven to be very useful, in particular, for photoemission spectra, even though coherence effects due to the lattice are neglected. The starting point is the following Hamiltonian:

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{m\sigma} \epsilon_f a_{m\sigma}^\dagger a_{m\sigma} + \sum_{km\sigma} [V(km\sigma) a_{m\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \text{H.c.}] + \frac{1}{2} U \sum_{\substack{mm' \\ \sigma\sigma'}} n_{m\sigma} n_{m'\sigma'} \quad (1)$$

Here ϵ_k is the dispersion of the (only) band considered, which hybridizes through the third term with the degenerate local f level of energy ϵ_f (m denoting the orbital quantum number). Electrons on this level are subject to a Coulomb repulsion U . (In the presence of a magnetic field a Zeeman coupling would have to be added which would lift the degeneracy of the band and the localized states in σ and m).

For the following analysis it is useful to simplify, and at the same time to generalize this Hamiltonian in two respects.

(i) In order to account for spin-orbit coupling and crystal-field splitting the quantum numbers m and σ are replaced by μ and ν (see below).

(ii) The band states are grouped into those which, by symmetry, can hybridize with the impurity and those which are decoupled from it. The latter only determine the origin of energy, which does not enter the spectra, whereas the former are labeled by μ , ν , and an energy variable ϵ . (This transformation is discussed in more detail by Gunnarsson and Schönhammer.⁵)

These two steps yield the following Hamiltonian

$$H = \int d\epsilon \epsilon \sum_{\mu\nu} c_{\mu\nu}^\dagger(\epsilon) c_{\mu\nu}(\epsilon) + \sum_{\mu\nu} \epsilon_{f\mu} a_{\mu\nu}^\dagger a_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu} \int d\epsilon [V(\mu\nu, \epsilon) a_{\mu\nu}^\dagger c_{\mu\nu} + \text{H.c.}] + \frac{1}{2} U \sum_{\substack{\mu\mu' \\ \nu\nu'}} n_{\mu\nu} n_{\mu'\nu'} \quad (2)$$

Here μ distinguishes the various impurity levels, of degeneracy $N_{f\mu}$ to be taken into account and ν (running from 1 to $N_{f\mu}$) numbers the degenerate states belonging to the energy level $\epsilon_{f\mu}$ with the degeneracy $N_{f\mu}$. (In the usual theoretical treatments only one such level is considered and its degeneracy is usually denoted by N_f .) The relevant f -electron energies (in zero field) are then denoted as follows: ϵ_f , the energy of the lowest level considered; $\epsilon_f + \Delta_{CF}$, the energy of the higher crystal-field level in the spin-orbit multiplet considered. ($\Delta_{CF} = 0$ if crystal-field effects are neglected.) $\epsilon_f + \Delta_{s.o.}$, the energy of the higher spin-orbit level. This level structure incorporates all the available information about the systems considered in this paper.

Two other relevant energies show up in the calculation: The effective hybridization coupling

$$\Delta(\epsilon) = \pi |\bar{V}(\epsilon)|^2 \quad (3)$$

involves an average value \bar{V} of $V(\mu\nu, \epsilon)$. In practice a

simple functional dependence of Δ on ϵ is used (see Sec. II B) which involves an overall coupling strength Δ_0 , which will be used in Sec. IV as a measure for the hybridization energy. The lowest energy scale, the "Kondo energy" δ , will be introduced later.

In recent years various theoretical methods have been developed in order to evaluate the physical properties of systems which are governed by the Hamiltonian (1) or (2). Most of them are based on the fact that in the limit of a very large degeneracy ($N_f \rightarrow \infty$) of the f level things simplify considerably, and use an expansion in N_f^{-1} . Various reviews have summarized these methods in great detail.^{26,27} Here we merely quote the results which are necessary for interpreting various types of spectra and thermodynamic quantities like magnetic susceptibility and specific heat (note that for our purpose the methods discussed in^{26,27} had to be generalized in order to account for the multiplet structure mentioned above). The following two quantities have to be calculated: (i) The f spectral function

$$\rho_f(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\mu} \int dt e^{i(\omega + i\epsilon)t} G_f^{(\mu)}(t) \quad (4)$$

with

$$G_f^{(\mu)}(t) = -i\Theta(t) \langle [a_{\mu\nu}(t), a_{\mu\nu}^\dagger(0)]_+ \rangle \quad (5)$$

In the absence of a field and for the usual ν -independent hybridization $G_f^{(\mu)}$ will be independent of the quantum number ν . Thus the sum over μ in Eq. (4) and in the following includes the sum over ν .

(ii) The f -moment spectrum

$$\sigma_f(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\mu} \int dt e^{i(\omega + i\epsilon)t} M_f^{(\mu)}(t) \quad (6)$$

with

$$G_f^{(\mu)}(f) = -i\Theta(t) \langle [M_{\mu}(t), M_{\mu}(0)]_- \rangle, \quad (7)$$

M_{μ} being the magnetic moment operator associated with the level μ .

These two spectral functions immediately yield the following thermodynamic quantities: the mean occupation of the f level μ ,

$$n_f^{(\mu)}(T) = \int d\omega \frac{1}{e^{\beta\omega} + 1} \rho_f^{(\mu)}(\omega) \quad (8)$$

and the magnetic susceptibility

$$\chi(T) = P \int d\epsilon \frac{1}{\epsilon} \sigma_f(\epsilon). \quad (9)$$

Moreover $\rho_f(\omega)$ corresponds to the spectrum measured by photoemission ($\omega < E_F$) and bremsstrahlung isochromat spectroscopy (BIS) ($\omega > E_F$), E_F being the Fermi energy.

For arbitrary temperature and for infinite Coulomb repulsion U a "self-consistent diagrammatic large N_f expansion"²⁶⁻²⁸ yields, in the so-called "noncrossing" approximation (NCA),²⁹⁻³³ two coupled integral equations for the quantities $G_0(z)$ and $G_{\mu}(z)$

$$G_0(z) = \left[z - \sum_{\mu} \int d\varepsilon \frac{\Delta(\varepsilon)}{\pi} G_{\mu}(z + \varepsilon) f(\varepsilon) \right]^{-1}, \quad (10)$$

$$G_{\mu}(z) = \left[z - \varepsilon_{f\mu} - \int d\varepsilon \frac{\Delta(\varepsilon)}{\pi} G_0(z - \varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] \right]^{-1}. \quad (11)$$

Knowing these two auxiliary functions and their imaginary parts, the spectral functions ρ_0 and ρ_{μ} , one can then evaluate the following quantities: the f partition function

$$Z_f = \int d\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} \left[\rho_0(\varepsilon) + \sum_{\mu} \rho_{\mu}(\varepsilon) \right]. \quad (12)$$

This yields the thermodynamics of the f electron and, in particular, its contribution to the specific heat; the f -spectral function

$$\rho_f(\omega) = \frac{1}{Z_f} (1 + e^{-\beta\omega}) \int d\varepsilon \rho_0(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} \sum_{\mu} \rho_{\mu}(\varepsilon + \omega). \quad (13)$$

The photoemission spectrum can be split into a photoemission part ($\rho_f^<$) and a BIS contribution ($\rho_f^>$), see Sec. II B; the f -moment spectral function

$$\sigma_f(\omega) = N_f \sum_{\mu} \frac{m_{\mu}^2}{3} \frac{1}{Z_f} \int d\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} \rho_{\mu}(\varepsilon) \times [\rho_{\mu}(\varepsilon + \omega) - \rho_{\mu}(\varepsilon - \omega)], \quad (14)$$

where m_{μ} is the magnetic moment of level μ .

At $T=0$ the variational approach by Gunnarsson and Schönhammer⁵ yields a more direct insight into the structure of the ground state and of the spectral functions $\rho_f^<$ and $\rho_f^>$. This method also has the advantage of being extensible to the finite- U case (generalization of NCA to $U < \infty$ have also been put forward more recently).³⁴ Although the limit $T \rightarrow 0$ of the NCA equations is somewhat tricky (see Sec. II B for a few remarks and references), the spectra calculated by NCA for very low temperatures and those obtained for the same system at $T=0$ using the variational approach are essentially identical. Within the variational approach the Kondo energy δ , mentioned before, and thus the Kondo temperature $T_K = \delta/k_B$, can be directly identified in the calculation of the ground-state energy E_G : for the lowest-order (in N_f^{-1}) wave function δ is the "binding energy" of the impurity, i.e., E_G is given by

$$E_G = E_{FS} + \varepsilon_f - \delta, \quad (15)$$

E_{FS} being the energy of the filled Fermi sea of band states. (In NCA the Kondo energy has to be identified from the numerically evaluated form of the f -spectral function, see the end of Sec. II B). The quantity δ is given by the (largest) solution of

$$\delta = \varepsilon_f - \int \frac{d\varepsilon}{\pi} \frac{N_f \Delta(\varepsilon)}{\varepsilon - \delta}. \quad (16)$$

In the Kondo limit, where the bare f level lies well below the Fermi energy (and the hybridization is not too strong)

the solution of (16) is given by the well-known expression (which is nonanalytic in δ_0 at $\Delta_0=0$):

$$\delta = \frac{N_f \Delta_0}{\pi} e^{\pi \varepsilon_f^* / N_f \Delta_0} \quad (17)$$

with the renormalized f energy

$$\varepsilon_f^* = \varepsilon_f + \frac{N_f \Delta_0}{\pi} \ln \frac{\pi |B|}{N_f \Delta_0}. \quad (18)$$

This result is valid for a constant band density of states (of rectangular shape), B being the energy of the lower band edge (counted from the Fermi energy, which is the reference energy, i.e., the "zero," of all our calculations).

The Kondo energy also shows up in the zero-temperature susceptibility,⁵ which is, to lowest order in N_f^{-1} :

$$\chi(T=0) = \frac{1}{3} \frac{(N_f+1)(N_f-1)}{4} m_{\mu}^2 \frac{n_f(T=0)}{k_B T_K} \equiv \frac{1}{3} \frac{\bar{\mu}^2 n_f(T=0)}{k_B T_K}. \quad (19)$$

[We have replaced the usual angular momentum quantum number J by $(N_f-1)/2$, such that $J(J+1)$ becomes $\frac{1}{4}(N_f-1)(N_f+1)$.] For the two cases considered the magnetic moment m_{μ} has the following values.

(i) Spin-orbit ground state with $J = \frac{5}{2}$ or $\frac{7}{2}$ (i.e., $N_f = 6, 8$): $m_{\mu} = g_J \mu_B$; g_J being the corresponding g factor.

(ii) The crystal-field Γ_7 ground state (i.e., $N_f = 2$): $m_{\mu} = \frac{5}{3} g_J \mu_B$. Thus $\bar{\mu} = \frac{5}{3} \sqrt{3} g_J \mu_B$, as one easily verifies using the well-known linear combination of spin-orbit eigenstates that form a basis in the Γ_7 subspace.

B. Model calculations

The coupling of the localized level with the conduction electrons has been modeled by a smooth function of energy rather than taking into account the full structure, which only could come from an *ab initio* band-structure calculation. For some compounds a semielliptic band shape

$$\Delta(\varepsilon) = \frac{\Delta_0}{\pi} \left[1 - \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{b} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (20)$$

was found to be appropriate. b sets the width of the band, ε_c the center of the band, and Δ_0 the nominal hybridization strength. This type of band shape tends to give a strong ionization peak. For other compounds a Lorentzian band shape

$$\Delta(\varepsilon) = \frac{\Delta_0}{\pi} \left[1 + \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{b} \right)^2 \right]^{-1} \quad (21)$$

was chosen. This band shape tends to minimize the strength of the ionization peak. Finally, a Gaussian shape

$$\Delta(\varepsilon) = \frac{\Delta_0}{\pi} e^{-[(\varepsilon - \varepsilon_c)/b]^2} \quad (22)$$

offers a compromise concerning ionization peak strength and facilitates windowing in calculating the Green's functions.

The Green's functions G_0 and G_μ determine, in principle, the dynamical properties we are interested in. However, direct calculation of Boltzmann weighted spectral functions $b(\omega) = e^{-\beta(\omega - \epsilon_0)} (1/\pi) \text{Im}[G_0(\omega)]$ and $a_\mu(\omega) = e^{-\beta(\omega - \epsilon_0)} (1/\pi) \text{Im}[G_\mu(\omega)]$ seems essential to obtain numerically significant results since the imaginary parts of the spectral functions vanish exponentially fast below threshold. The energy ϵ_0 is introduced for computational convenience. The results do not depend on ϵ_0 , in principle, however, the accuracy of the f -partition function is quickly lost when ϵ_0 is outside a small range at the threshold energy. The self-consistent equation³⁵

$$b(\omega) = |G_0(\omega - i0)|^2 \sum_\mu \int \frac{\Delta(\epsilon)}{\pi} a_\mu(\omega + \epsilon) [1 - f(\epsilon)] d\epsilon \quad (23)$$

$$a_\mu(\omega) = |G_\mu(\omega - i0)|^2 \int \frac{\Delta(\epsilon)}{\pi} b_\mu(\omega - \epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (24)$$

yield accurate Boltzmann-weighted functions up to a normalization constant. We have chosen to renormalize a and b with the f -partition function such that

$$1 = \int \left[b(\epsilon) + \sum_\mu a_\mu(\epsilon) \right] d\epsilon. \quad (25)$$

The f -partition function Z_f can be calculated by

$$\begin{aligned} Z_f &= \frac{1}{\pi} \text{Im}[G_0(\epsilon_0 - i0)] / b(\epsilon_0) \\ &= \frac{1}{\pi} \text{Im}[G_\mu(\epsilon_0 - i0)] / a_\mu(\epsilon_0), \end{aligned} \quad (26)$$

where ϵ_0 is chosen to maximize numerical accuracy. The two sets of self-consistent equations have been solved on the real axis using fast-Fourier transform to execute the convolutions. The temperature, which remains always finite in these calculations, serves for smoothing and band limitation of the spectral functions. The size of the energy window was enlarged to the point where window-size effects were no more noticeable. At this window size the imaginary parts of the spectral functions reach a minimum value which is drowned in the roundoff error.

The spectral density relevant for ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) can be written

$$\rho^<(\omega) = \frac{1}{\pi} \sum_\mu \int a_\mu(\omega + \epsilon) \text{Im}[G_0(\epsilon - i0)] d\epsilon. \quad (27)$$

The spectral density appropriate for BIS is

$$\rho^>(\omega) = \frac{1}{\pi} \sum_\mu \int \text{Im}[G_\mu(\omega + \epsilon - i0)] b(\epsilon) d\epsilon \quad (28)$$

using the normalized a and b functions. We identify the position of the first peak at positive energy of the function $\rho(\omega) = \rho^<(\omega) + \rho^>(\omega)$ with the Kondo temperature T_0 of the system.

Some of the spectral functions were calculated using the Gunnarsson Schönhammer (GS) approach.⁵ Both NCA and GS methods yield approximate spectral func-

tions for Hamiltonian (1), NCA for finite temperature, and GS for zero temperature. For heavy-fermion compounds the instrumental broadening (including also an artificial temperature broadening in the GS case) masks features on the Kondo and crystal-field energy scale. To the experimentally accessible resolution both methods agree except for a difference in the actual value of T_K taken as the peak position of the f -spectral density in the NCA and according to Eq. (16) in the GS method. Also in the case of strong hybridization the two methods agree, as experiment remains in the low-temperature limit. In the intermediate case as exemplified by CeSi₂ the NCA is the appropriate approach to study the disappearance of the low-temperature spectral peaks.

III. THE SINGLE-IMPURITY MODEL APPLIED TO PHOTOEMISSION OF 4f STATES

A. Qualitative discussion of the excitation spectra

In the atomiclike limit the 4f states can be simply considered as weakly bound core levels showing in addition all the manifestations of the multiplets which can occur in a partly filled shell.¹² The 4f-population changes induced by a photoemission process or an inverse-photoemission process correspond to discrete increases of the total energy E_f . These excitation energies can be accurately calculated within the renormalized-atom scheme as many-electron energy differences between initial and final states.³⁶ The excitation spectrum $S(E_f)$ of a metallic sample containing localized f states without multiplet splitting is shown in Fig. 1(a).¹¹ The total energy of the ground-state configuration f^n is identified with the Fermi level (E_F) taken as reference of the energies. In order to

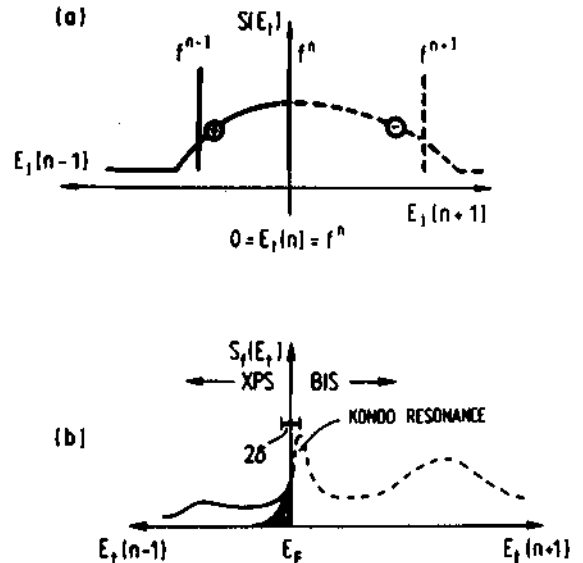


FIG. 1. (a) Excitation spectrum $S(E_f)$ of unhybridized 4f and band states as a function of the total final-state energy E_f . The ground state f^n chosen as an origin of E_f does not belong to $S(E_f)$. (b) Excitation spectrum of 4f states hybridized with a metallic band in the case of a Ce impurity (after Ref. 7). Solid line (XPS), excitations after emission of one electron. Dashed line (BIS), excitations after addition of one electron. Dark peak, low-energy excitations within the energy range δ .

be compatible with the traditional single-electron representation, the total transition energies for emission or addition of one electron are represented in opposite directions, although they are both positive. The sum of the energies of the two states f^{n-1} and f^{n+1} can be visualized as corresponding to the following transition between two independent atoms within the solid, $4f^n + 4f^n \rightarrow 4f^{n+1} \rightarrow f^{n-1}$ which defines Coulomb correlation energy U_{ff} .¹² On the other hand, the band states show an excitation spectrum which is continuous across E_F (solid line for electron emission and dashed line for electron addition). This means that at the Fermi energy the population of Bloch states can be modified for an infinitely small excitation energy.³⁷ The relative energy position between $4f$ and band excitations is fixed but in this limit no mixing takes place between these states which keep their distinct characters.

In the case of Ce [$n=1$ in Fig. 1(a)], the energy position between f^0 and f^1 is ϵ_f . When the hybridization between f states and band states is taken into account the total energy is lowered by a small energy δ defining the Kondo temperature $T_K = \delta/k_B$. This mixing involves a decrease of the f count ($n_f < 1$) and the formation of band holes which must be concentrated within an energy range of about δ above E_F in order to allow an energetically favorable hybridization. In the many-body ground state, the strong weight of f -symmetry states admixed to band states within δ is the occupied part of the Kondo peak. The parameter δ defines the relevant energy scale for all low-energy phenomena associated with the weakly hybridized $4f$ states. This peculiar ground state is reflected by the characteristic excitation spectrum represented qualitatively in Fig. 1(b). The spectral function $S_f(E_i)$ accounting only for the $4f$ signal is always superimposed on a bandlike spectrum assumed to have a simple analytical shape, for example, in Fig. 1(a). The analysis of the spectral function for photoemission shows that within δ above E_F , the final-state distribution (black peak) is proportional to the weight to the f -projected states forming the many-body ground state. The essential difference is that the integrated intensity of this peak in the photoemission spectrum is $n_f(1-n_f)$ whereas the f weight in the ground state is n_f . In Ce systems where the hybridization is usually weak, n_f is very close to one. This means that in the photoemission spectra, only a narrow and weak peak at E_F reflects directly the peculiarity of the electronic structure responsible for the heavy-electron manifestations. This tiny replica of the Kondo resonance corresponds to photoemission final states having practically the initial f population. At higher energies above E_F the final states have a character quite different from the ground state. The broad peak is reminiscent of the f^0 final state in the atomiclike limit (ionization peak) and it has an antibonding character.

In the excitation spectrum where one electron is added (inverse photoemission), a rather similar situation is observed but now the integrated intensity is $14-n_f$ and the top of the Kondo resonance is located at δ above E_F . The situation depicted by the dashed curve in Fig. 1(b) corresponds qualitatively to the case of Ce. In heavy rare-earth systems where hybridization effects can be also

important, one can take advantage of the mirror properties of an atomic shell with respect to its half population and the spectra accounting for the emission or the addition of one electron can be exchanged.⁶

When the spin-orbit interaction of the f electrons is included, the situation already becomes more complicated, even in the simplest case of Ce. Without hybridization and at $T=0$, the ground state corresponds now to the $f_{5/2}^1$ level with a degeneracy N_f which is decreased from 14 to 6. When one electron is removed, the relevant f -excited states which need to be considered within the atomiclike limit are the $f_{5/2}^1$ and $f_{7/2}^1$ states with one band hole at E_F and the f^0 state with the band filled up to E_F . As previously the superimposed band excitations appear as a continuum reflecting the single-particle density of states modulated by the matrix elements. Curve (b) of Fig. 2 shows this excitation spectrum as a function of the total energy $E_i(N-1)$ referenced to the ground-state energy as in Fig. 1(a). If the hybridization is switched on, the ground state will acquire only a negligible contribution of $f_{7/2}^1$ character since in all Ce systems δ is much smaller than the spin-orbit splitting $\Delta_{s.o.} = 280$ meV. The

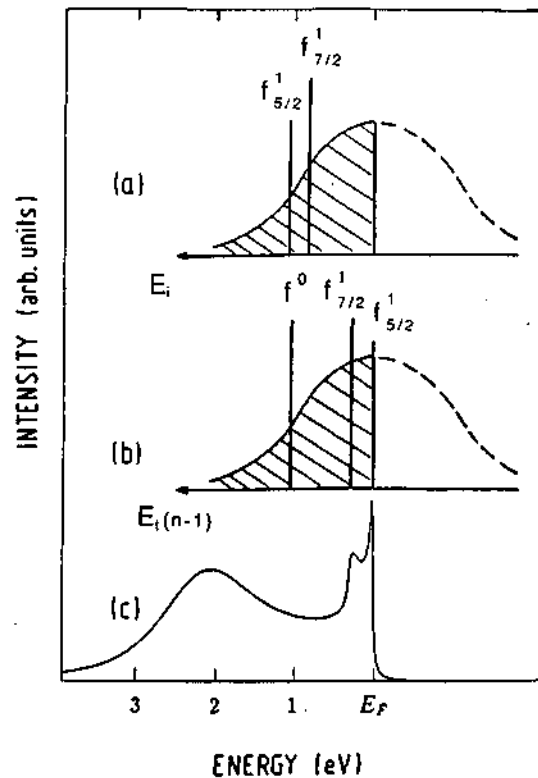


FIG. 2. Curve (a), schematic representation of the single-particle excitation energies (E_i) of $4f$ and band states without hybridization. The vertical bars indicate the energy gained by an electron initially at E_F when it is placed into the $4f_{5/2}^1(\epsilon_f)$ or into the $4f_{7/2}^1(\epsilon_f - \Delta_{s.o.})$ level. (b), total-energy representation of the band states and of the relevant f -excited states in the atomic limit [cf. Fig. 1(a)]. The vertical bars indicate the $4f_{5/2}^1$ and $4f_{7/2}^1$ states with one band hole at E_F and the $4f^0$ state with the band filled up to E_F . (c), calculated (GS, $T=0$) excitation spectrum of the $4f^1$ states, including the spin-orbit splitting $\Delta_{s.o.} = 280$ meV and the hybridization with a metallic band after emission of one electron [cf. Fig. 1(b), XPS].

corresponding spectral function for photoemission shown in curve (c) of Fig. 2 is very similar to the one of curve (b), it contains only an additional peak accounting for final states of $f_{7/2}^1$ character. One can go one step further and include the splitting of the $f_{5/2}^1$ and $f_{7/2}^1$ states in the crystal field (CF). One should add these discrete levels in curve (b) and now, depending on the relative orders of magnitude of Δ_{CF} , δ , and $k_B T$, the initial state can consist of the lowest CF level or of a mixture of CF levels. Photoemission spectra can be expected to reflect such excitations but these have usually an energy separation smaller than the instrumental resolution and can be broadened by short lifetimes. The influence of the crystal-field splitting on the measured spectra is a rather critical problem which will be discussed later (Sec. II B) on the basis of a model calculation in which it is included.

One can also describe the excitation of a system without hybridization as a function of the binding energies E_i of single particles, as shown in curve (a), Fig. 2. The zero energy of the electrons is taken at the Fermi energy. Then, starting from an f^0 configuration, the vertical bars indicate the energy gained by an electron initially at E_F when it is placed into the $f_{5/2}^1$ level (ϵ_f) or into the $f_{7/2}^1$ level ($\epsilon_f - \Delta_{s.o.}$). The same definition applies for the occupation of band states forming the continuum. This representation has the advantage to be very closely related to the structure of the single-impurity Hamiltonian. On the other hand, the total-energy representation [curve (b), Fig. 2] shows more directly the states involved in the hybridization and the nature of the excited states observed in the spectroscopies.

B. Influence of the parameters on the excitation spectra

1. Shape of the conduction band

If constant hopping matrix elements between the f orbital and the conduction states are assumed, the energy dependence of the coupling strength is simply given by the density of the band states. In the ground state, the hybridization is important only within the energy range δ above E_F which is very small compared with the bandwidth. For this reason it is sufficient to use the constant coupling strength at E_F to describe the Kondo resonance. On the contrary, the spectral function at higher energies can depend rather critically on the particular band shape assumed in the model. These facts are illustrated in Fig. 3 where spectral functions calculated with a semielliptical [curve (a)] and a Lorentzian [curve (e)] band shape (see Sec. II B) are compared for increasing values of Δ and the constant value of ϵ_f indicated by the arrow. The spin-orbit coupling has not been included in these model calculations. As expected, for the same value of Δ but different band shapes, the peak of low-energy excitations near E_F remains unchanged. For the semielliptical band shape, the maximum of the broad hump moves surprisingly fast towards higher energies when Δ increases. For the largest hybridization strength $\Delta=150$ meV [curve (d), Fig. 3], a sharp accumulation of excitations around

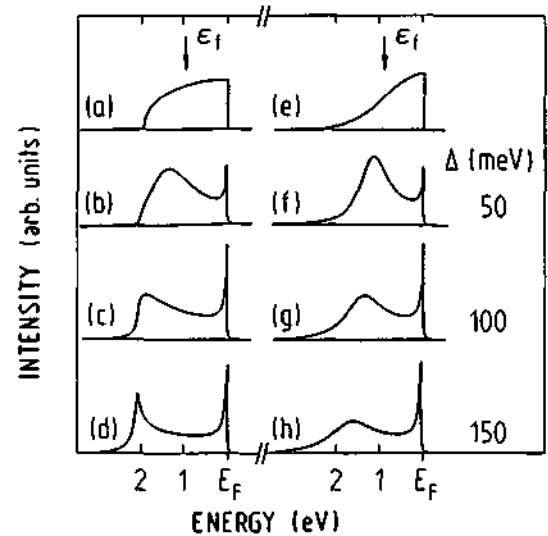


FIG. 3. Influence of the conduction-band shape [(a), semielliptical; (e) Lorentzian] on the excitation spectra: (b)–(d) and (f)–(h), f -spectral functions for the two cases calculated within the GS formalism (without spin-orbit coupling) for increasing values of the hybridization strength Δ and the constant value of ϵ_f indicated by the arrow.

the bottom of the band is observed. This behavior originates from the vertical onset of the semielliptical band and not from a numerical problem. In photoemission spectra we do not observe such pronounced structures and generally a Lorentzian band shape is found to provide a more realistic simulation of the data. It should be noted that with increasing hybridization, the antibonding f^0 -like excitations are moving away from the ionization peak corresponding to $\Delta=0$, so that a simplistic determination of ϵ_f from the high-energy peak position will always yield an overestimated value of this parameter. Furthermore, one must be aware that a realistic calculation of the spectral function in the high-energy range can only be performed if the real density of band states available for hybridization is known.

2. Spin-orbit and crystal-field splitting

As mentioned previously, the $4f^1$ level without any splitting mechanism would have a degeneracy $N_f=14$. With spin-orbit splitting the lowest state ($f_{5/2}^1$) has a degeneracy $N_f=6$ which can be further reduced to $N_f=4$ or 2 in the crystal field, depending on the local symmetry. When all other parameters are fixed, this dramatic variation of N_f leads to very different values of n_f and δ . Obviously when model calculations including both types of interaction are fitted to the spectra, more realistic values of the low-energy scale δ characterizing the ground state are obtained. Figure 4 shows the evolution of the f spectral function for the fixed parameters $\epsilon_f=-1$ eV and $\Delta=100$ meV, when successively the spin-orbit interaction ($\Delta_{s.o.}=300$ meV) and the crystal-field interaction ($\Delta_{CF}=35$ meV between the two lowest states) are activated in the model calculation. The striking feature in this figure is the enormous weight transfer from the Kondo resonance obtained for the fully degenerate case with

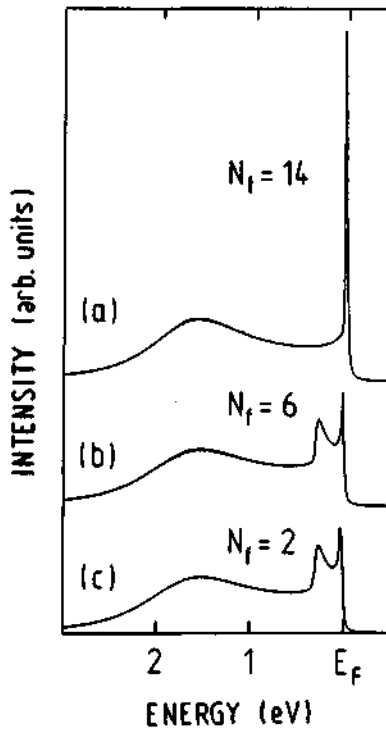


FIG. 4. Evolution of the f -spectral function, calculated within the GS model for the fixed parameters $\epsilon_f = -1$ eV and $\Delta = 100$ meV for different degeneracies N_f of the ground state: (a) without spin-orbit splitting, (b) with spin-orbit interaction $\Delta_{s.o.} = 300$ meV, (c) with $\Delta_{s.o.} = 300$ meV and crystal-field interaction $\Delta_{CF} = 35$ meV between the two lowest states. An instrumental resolution of 20 meV FWHM is included in the calculation. Note that curves (b) and (c) are nearly indistinguishable.

$N_f = 14$ [curve (a), Fig. 4] to the higher component $f_{7/2}^1$ when the spin-orbit interaction is included into the calculation [curves (b) and (c) of Fig. 4]. The consequence of the crystal-field splitting can practically not be discerned at the energy scale of curve (c) but in fact a very important intensity transfer occurs also to the first excited crystal-field level above the ground state. (This effect will be illustrated later in the discussion of CeSi_2). This similarity of curves (b) and (c) of Fig. 4 demonstrates that when the resolution is not quite sufficient to resolve this splitting, the “true” Kondo resonance cannot be discerned as an isolated peak at E_F . This means that without crystal-field splitting good fits to the spectra can be obtained, but incorrect values of δ and n_f are deduced.

3. Hybridization

In Fig. 5 we illustrate the influence of the hybridization strength Δ on the f spectra calculated with the following constant values of the parameters: $\epsilon_f = -1$ eV, $\Delta_{s.o.} = 300$ meV, and $\Delta_{CF} = 30$ meV (between the two lowest levels). For the largest hybridization strength $\Delta = 150$ meV [curve (c) of Fig. 5], a strong intensity is concentrated on the narrow Kondo peak which has the weight $n_f(1 - n_f)$ while the excitations to the $f_{7/2}^1$ levels and the states with f^0 character are not very pronounced in this spectrum. This situation is not too far from a con-

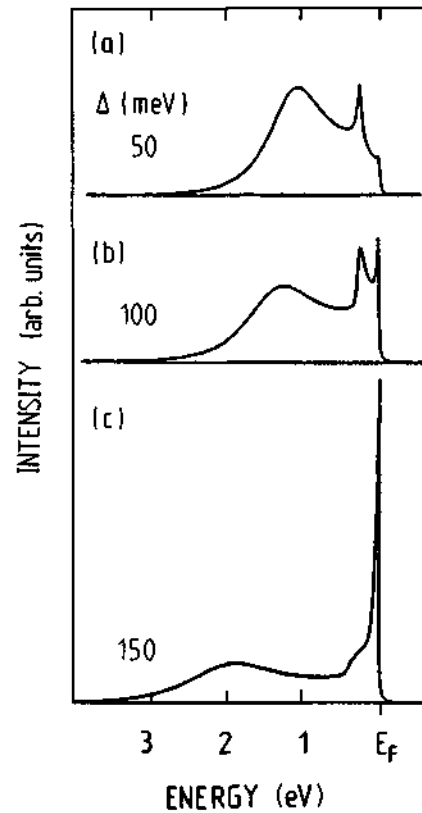


FIG. 5. (a)–(c) influence of the hybridization strength Δ on the f spectra calculated with the parameters $\epsilon_f = -1$ eV, $\Delta_{s.o.} = 300$ meV, $\Delta_{CF} = 30$ meV (between the two lowest levels) within the GS model. The instrumental broadening of 20 meV is taken into account.

ventional metallic state where only a f band pinned at E_F should be observed. When the value of Δ becomes smaller, the relative intensity of the Kondo peak decreases for the benefit of the more atomiclike excitations at higher energies. The intensity distribution among these final states can hardly be predicted intuitively but needs to be calculated with the model [curves (a) and (b) of Fig. 5]. For a very weak hybridization the excited spin-orbit component and crystal-field levels [not resolved in Fig. 5(a)] survive at the expense of the Kondo peak which is no longer observable. In the purely localized limit ($\Delta = 0$), the low-energy excitations would disappear completely, leaving only an atomiclike f^0 peak at ϵ_f .

4. Temperature

In the different situations discussed previously we have implicitly assumed $T = 0$ K. In experiments this condition can be approximatively satisfied for $T < \delta/k_B$, a temperature range that we can only reach at the present time for moderately heavy electrons. In order to make a valuable comparison between theory and experiments, it is important to investigate the influence of finite temperatures on the spectra. Curves (a)–(d) of Fig. 6 shows for a typical Kondo regime ($\epsilon_f = -1$ eV, $\delta = 3$ meV) the temperature dependence of the f spectral function calculated with the NCA. It takes into account a spin-orbit splitting of 300 meV, a crystal-field splitting of 35 meV be-

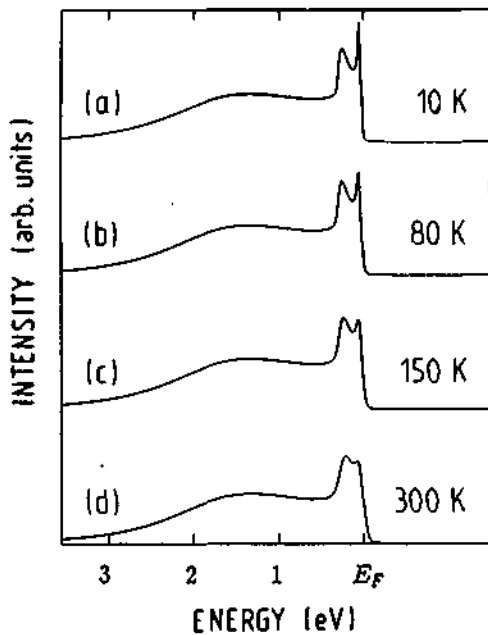


FIG. 6. Curves (a)–(d), temperature dependence of the f -spectral function for a typical Kondo regime ($\epsilon_f = -1$ eV, $\delta = 3$ meV) calculated within the NCA taking into account a spin-orbit splitting of $\Delta_{s.o.} = 300$ meV, a crystal-field splitting of $\Delta_{CF} = 35$ meV between the two lowest states, and an instrumental broadening of 20 meV.

tween the lowest states, and an instrumental broadening of 20 meV. Since the Kondo temperature is 35 K, the spectral function at 10 K shown in curve (a) does not contain any temperature contribution discernable at this scale. In this case the Kondo peak reflects essentially the formation of a singlet ground state. When the temperature increases above T_K , we observe a flattening of the Kondo peak corresponding to the gradual population of nonsinglet states. It is also interesting to notice that the structure originating from the $f_{7/2}$ state is also attenuated at high temperature. In fact the f population n_f does not vary markedly in the temperature range considered in Fig. 6 and the calculation shows that the relative weight of low- and high-energy f excitations is not modified in the different spectra.

5. Instrumental resolution

Finally in Fig. 7 we illustrate the influence of the instrumental resolution on the shape of the spectra. In order to simulate the conditions encountered in high-resolution UPS, conventional UPS, and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), we have convoluted a typical spectral function ($\epsilon_f = -1.2$ eV, $\Delta = 100$ meV, $\Delta_{s.o.} = 300$ meV) with a Gaussian line of (a) 20 meV, (b) 100 meV, and (c) 400 meV at full width at half maximum (FWHM), respectively. It is not surprising that the Kondo peak and the $4f_{7/2}$ excitations, which are clearly separated at high resolution [curve (a), Fig. 7], form a featureless hump which could be interpreted as accounting for a single peak centered at a suitable energy above E_F when the resolution becomes worse than the spin-orbit splitting

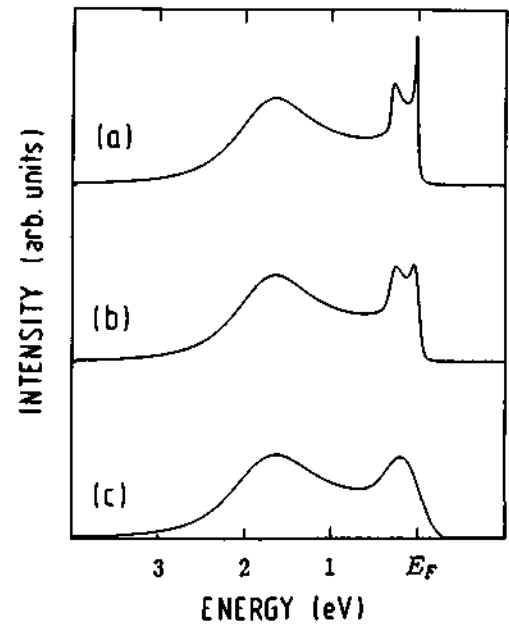


FIG. 7. Influence of the instrumental resolution on the shape of the excitation spectra. A typical GS spectral function ($\epsilon_f = 1.2$ eV, $\Delta = 100$ meV, $\Delta_{s.o.} = 300$ meV) has been convoluted with Gaussian resolution functions of different FWHM: (a) 20 meV, (b) 100 meV; and (c) 400 meV.

[curve (c)]. This simple example emphasizes the necessity of a high-energy resolution in order to extract from the spectra reliable information on the low-energy excitations reflecting within δ the nature of the ground state.

IV. EXPERIMENTAL DETAILS

The photoemission measurements were performed in an apparatus combining UPS, XPS, BIS or inverse photoemission, and electron energy-loss spectroscopy.¹⁶ The spectra presented in this paper have been exclusively obtained with high-resolution UPS but other techniques have been used in some cases to characterize the samples. The instrumental resolution of UPS is mainly determined by the linewidth of the photon source and the resolving power of the electron analyzer. The spectra are excited by the main resonance lines at 21.2 eV (He I) and 40.8 eV (He II) produced in the gas discharge of a commercial lamp. The light is guided in a 200-mm-long and 1-mm-diameter quartz capillary with three differential pumping stages. The He pressure in the gas discharge is of the order of 0.1 Torr, it falls to 10^{-3} Torr in the first pumping stage and a pressure of 10^{-10} Torr can be maintained in the analysis chamber. The resonance lines have an intrinsic width of the order of 1 meV which sets the ultimate value of the obtainable resolution.³⁸ For the He I line the self-absorption can induce a line broadening which can reach several meV. This disturbing effect can be minimized by using a short discharge column and maintaining the pressure in the discharge as low as possible.³⁸

For our electrostatic hemispherical analyzer with a mean radius $R = 5$ in., the resolution ΔE can be estimat-

ed from the expression $\Delta E = ES/2R + f(\theta)$, where E is the pass energy, S is the sum of the entrance and exit slit dimensions in the dispersion direction, and $f(\theta)$ is a function of the acceptance angle of the analyzer. Theoretically by using a preretardation of the electrons before the lense which has a fixed retarding ratio of 20, one could reach at the expense of the intensity an arbitrarily small resolution. In practice, however, the resolution is limited by the lowest pass energy for which the different perturbations in the spectrometer induce deviations of the electron trajectories comparable to the slit widths. In order to optimize the resolution of our instrument we have taken the following precautions. (i) even weak magnetic materials in the sample region and in the spectrometer have been eliminated or demagnetized, (ii) external magnetic fields have been screened by μ -metal shields, (iii) all voltages applied to the lenses and to the analyzer have been carefully stabilized and their ripple filtered to better than 1 meV. In this way we obtain a stable and reproducible resolution slightly better than 20 meV in the spectra of solid samples. This performance is demonstrated in Fig. 8 by the spectrum of Ag excited with He II. For a pass energy of 3 eV and a sample temperature of 15 K, we observe a total width of the Fermi edge of 19 meV.

The elements Ce and Yb were evaporated *in situ* from a resistively heated tungsten coil on a sapphire substrate in contact with the cold finger of a closed-cycle He refrigerator. The oxide contamination was monitored via the intensity of the O 2p emission at about 6 eV binding energy, using the He II line of $h\nu=40.8$ eV. Repeated evaporations are necessary to obtain oxygen-free sample surfaces. The compounds CeCu₆, CeAl₂, and CeSi₂ were prepared by melting together stoichiometric amounts of the constituents in a levitation furnace. The YbAl₃ sample was grown from Al flux in a evacuated Al₂O₃ crucible.²³ The crystallographic structure of the polycrystalline samples was confirmed by x-ray-diffraction analysis. The sample surfaces were cleaned by repeated scraping

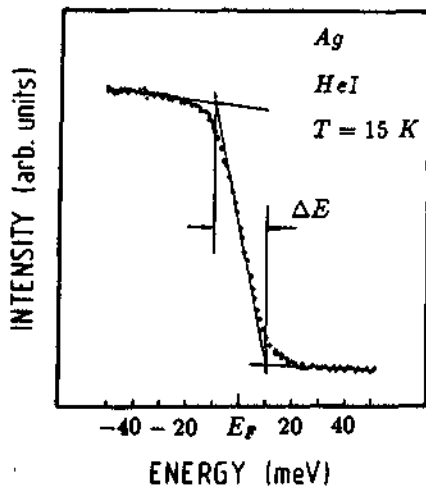


FIG. 8. Illustration of the experimental resolution: photoemission spectra of the Fermi edge of Ag at 15 K. The step between the data points is 1 meV and the total width of the Fermi edge is 19 meV.

with an Al₂O₃ file in the electron spectrometer. The CeN sample was prepared *in situ* by evaporation of Ce on a tungsten substrate held at 500°C in a nitrogen atmosphere of 10⁻⁶ Torr. Subsequently the sample was annealed for a few seconds at 1200°C. This procedure was essential in order to obtain a homogeneous film, as verified by comparison of the photoemission spectra with those obtained from a CeN single crystal of an earlier study.³⁹

V. CASE STUDIES

A. The γ - α phase transition of Ce metal

The puzzling problem of the γ - α isostructural phase transition of Ce metal has been studied with electron spectroscopies during more than one decade and the results have been interpreted by controversial models.⁴⁰ Figure 9 shows two different sets of photoemission spectra of α - and γ -Ce compared with the 4f intensity obtained from a single-impurity model calculation. Curves A have been measured with a resolution of 0.12 eV.⁴¹ They display the two well-known 4f peaks, one at about E_F and the other one at energies somewhat larger than 2 eV. The less bound peak has a rather different form and position in the two phases: in α -Ce it is rounded but seems to be cut by the Fermi energy while in γ -Ce it is much sharper and has its maximum at 0.2 eV. This variation seems to be in contradiction with the single-impurity model predicting that the occupied part of the Kondo peak is always maximum at E_F . The origin of this misleading observation is revealed by the spectra B measured with a resolution of 20 meV.¹⁶ The single

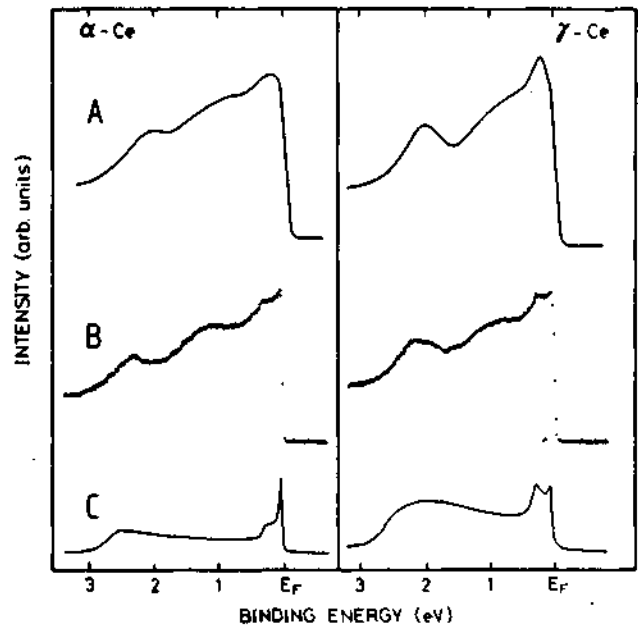


FIG. 9. Photoemission spectra of α - and γ -Ce. A, measured at the photon energy $h\nu=40.0$ eV with a resolution of 120 meV (Ref. 41); B, measured at the photon energy $h\nu=40.8$ eV with a resolution of 20 meV (Ref. 16). Curve C, model calculation of the 4f-intensity within the GS formalism (Ref. 16).

peaks observed near E_F at low resolution show now two structures, one at E_F , the other one at 280 meV. Their intensity ratios are quite different in α - and γ -Ce. These new features result from the spin-orbit splitting giving rise to the two terms $f_{5/2}^1$ and $f_{7/2}^1$ separated by 280 meV. In the model calculation of the $4f$ intensity (curves C) these two multiplets have been taken into account. A very good reproduction of the measured $4f$ intensity near E_F is obtained. The γ - α transition is then simply simulated in the model by a 30% increase of the hybridization strength corresponding to a change of δ from 5 to 25 meV (or of n_f from 0.97 to 0.88). Figure 10 shows with more detail this range of low-energy excitations. Curves A represent now the experimental $4f$ intensity obtained by subtraction of weighted spectra measured with 40.8 and 21.2 eV photon energy.¹⁶ The agreement with the calculated spectral functions B is gratifying. The shaded peaks correspond to the occupied part of the Kondo peak [black peak in Fig. 1(b)] broadened by the thermal and instrumental contributions. One has to notice that the relative intensities in the spectra of α - and γ -Ce have been arbitrarily normalized to about the same intensity of the Kondo peaks. The structure originating from the $f_{7/2}^1$ level is in fact decreasing more slowly than the Kondo peak in the $\alpha \rightarrow \gamma$ transition and in very weakly hybridized systems it can remain observable while the Kondo peak is no longer detectable (see Sec. III C, Fig. 6).

In the complete spectra shown in Fig. 9 the agreement between the measurements and the model calculations is only qualitative for the location and shape of the high-energy $4f$ peak. As discussed in Sec. III A, this must be attributed to the fact that the real density of band states has been simulated by a simple and smooth function in the model calculation. Nevertheless, we believe that the high-resolution spectra¹⁶ analyzed within the single-impurity model demonstrate that the hybridization increase is the essential mechanism driving the $\gamma \rightarrow \alpha$ transition.⁴² Another confirmation of the validity of this ap-



FIG. 10. Low-energy $4f$ excitations in the photoemission spectra of α - and γ -Ce (Ref. 16). A, experimental contribution obtained from the difference of the spectra excited with the He II and He I lines. B, model calculation of the $4f$ intensity (GS) (Ref. 16).

proach has been provided by the variation of the core levels and BIS spectra concomitant to the γ - α phase transition of Ce metal.⁴³

B. CeN—a narrow-band material

The compound CeN shows unusual properties^{44,45} and it was concluded from previous spectroscopic measurements^{39,46} that these were likely to be attributed to a fluctuation between the two nearly degenerate configurations f^0 and f^1 . In fact, a careful single-impurity analysis of different spectroscopic results shows that the energy separation ϵ_f between these two uncoupled configurations is of the order of 1 eV whereas the hybridization strength is about 10 times smaller than ϵ_f . These values seem to be incompatible with a fluctuation mechanism so that a new high-resolution photoemission study of CeN has been performed with He I and He II radiation at 30 K.¹⁸ Figure 11 shows an UPS spectrum in the range between the top of the full p band and E_F . It is compared to a model calculation including the spin-orbit interaction which yields an f population $n_f=0.82$ and an energy lowering $\delta=15$ meV. The featureless lowest line represents the conduction band assumed in the calculation; its relative intensity in the spectrum has been determined from the atomic cross-section ratios for f and p states at the He II photon energy.¹⁸ The striking similarity between measured and calculated spectra yields an indisputable demonstration that the model used contains the essential ingredients for describing these electronic excitations in CeN.

C. Temperature dependence of the Kondo resonance in CeSi₂

In order to investigate the temperature dependence of the Kondo peak one has to look for systems where its intensity $n_f(1-n_f)$ is not too weak and T_K lies within the temperature range accessible to the experiment. The compound CeSi₂ appears to be suitable for this kind of study since the linear coefficient of its specific heat is

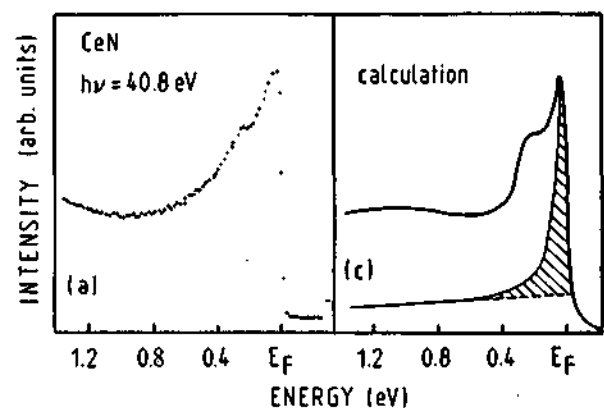


FIG. 11. Low-energy $4f$ -excitations in the photoemission spectra of CeN. (a), experiment; (b), model calculation (GS). The dashed line indicates the contribution from other symmetries (Ref. 18).

enhanced by a factor of 100 as compared to the free-electron model, i.e., it is 1 order of magnitude smaller than in the most extreme heavy-electron systems. Furthermore, no magnetic order has been observed in this compound.⁴⁷⁻⁴⁹ Figure 12(c) shows the uv photoemission spectrum of CeSi₂ measured at 15 K with a resolution of 40 meV.²² The nature of the different peaks is the same as in the previous examples and the dashed line indicates the estimated contribution of the band states. Curve D shows that a good simulation of the experimental 4*f* contribution is obtained for $\delta=3$ meV ($T_K=35$ K) and $n_f=0.97$. The spectrum B of Fig. 12 represents the 4*f* contribution deduced from the difference of two spectra measured with synchrotron radiation at the maximum and minimum of the Fano resonance curve.¹⁵ It shows at the right position the broad peak between 1 and 3 eV while a featureless shoulder centered at 0.7 eV seems to account for the two structures observed with high resolution at E_f and 280 meV. Even at 300 K the thermal broadening is negligible in comparison with the poor

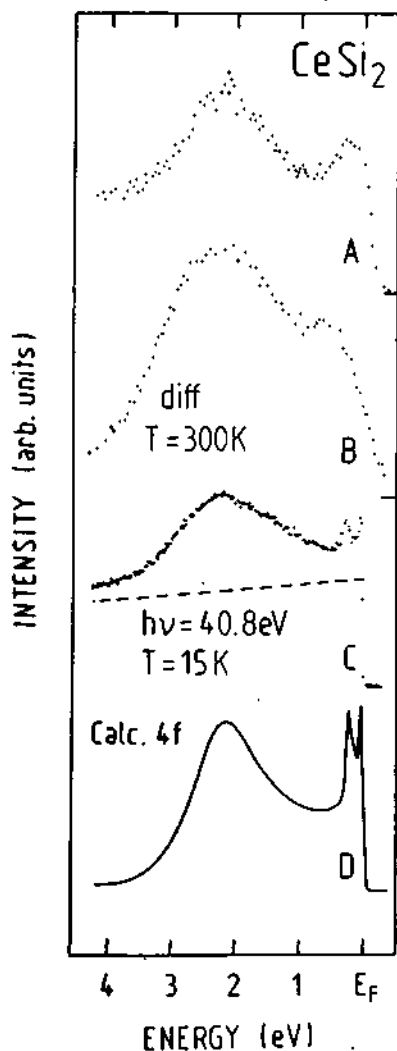


FIG. 12. Photoemission spectra of CeSi₂. A, room-temperature XPS measurement. B, 4*f*-derived energy distribution curve measured with synchrotron radiation at 300 K (see text) (Ref. 15). C, spectrum recorded with a resolution of 40 meV at 15 K (Ref. 22). D, model calculation (NCA) of the 4*f* spectrum (Ref. 22).

resolution of these data. The XPS spectrum (curve A) measured with a resolution of 300 meV locates already more correctly the center of gravity of the two low-energy peaks but does not separate them (see below).

In order to investigate the temperature dependence of the Kondo peak in CeSi₂, the 4*f* intensity has been extracted from the difference of high-resolution (18 meV) spectra excited with the He II and He I lines.²² Curves (a)–(d) of Fig. 13 show the evolution of these *f* spectra between 15 and 300 K. In the measurement performed at 15 K, the temperature is substantially lower than the Kondo temperature $T_K=35$ K so that the singlet ground state has the strongest weight in the initial state. The corresponding 4*f* spectrum (a) shows the two low-energy peaks already observed in γ -Ce (Fig. 10) but now much more pronounced. The spectral functions have been calculated taking into account finite temperatures and the crystal-field splitting.²² For the lowest $f_{5/2}^1$ spin-orbit component, a CF splitting of 35 meV is assumed. The spectral function (i) calculated without instrumental broadening for 15 K shows that the lowest CF level gives rise to the important edge representing the true Kondo peak, followed immediately by a sharp peak accounting for the excited CF level. When the instrumental broadening of 18 meV is included, the spectral function (e) shows only a single peak at E_f with an apparent broadening of the edge, in perfect agreement with the measured spectrum (a). For increasing temperatures, the population of the singlet ground state is gradually weakened for the benefit of the nonsinglet magnetic states at higher energies. For $T > T_K$ the Kondo peak is washed

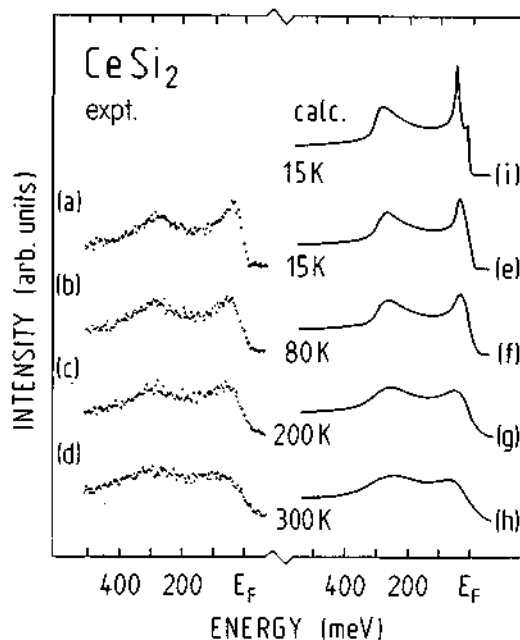


FIG. 13. Temperature dependence of the low-energy 4*f* excitations in the photoemission spectrum of CeSi₂ (Ref. 22). (a)–(d) experimental 4*f* contributions obtained from the difference of spectra recorded with the He II and He I lines. (e)–(h) model calculations (NCA) of the 4*f* intensity, including spin-orbit splitting, crystal-field splitting, influence of the temperature and instrumental broadening. (i) Same calculation as curve (c) but without instrumental broadening.

out and the $f_{7/2}^1$ peak broadens. In fact, the total $4f$ intensity in this 400 meV energy range is nearly temperature independent. A photoemission spectrum recorded with a resolution of a few tenths of an electron volt always shows a single peak at about E_F but does not reveal any indication of the high-temperature collapse of the Kondo peak.¹² In Fig. 12 this prediction is illustrated by the room-temperature spectra obtained by XPS (curve *A*) with a resolution of 300 meV⁴⁶ and by synchrotron radiation (curve *B*) with a resolution of 500 meV.¹⁵

D. The heavy-electron compound CeCu₆

Within the single-impurity model, a heavy-electron system is characterized by the fact that the hybridization strength is very weak in comparison to the energy separation of the two relevant $4f$ configurations ($4f^0$ and $4f^1$ in Ce). The weight n_f of the $4f$ -symmetry states participating to the many-body ground state is nearly an integral number and is concentrated in the extremely narrow energy range δ . As a consequence, within δ the weight $n_f(1-n_f)$ of the photoemission signal reflecting directly this $4f$ admixture to the band becomes very weak.

The physical properties of CeCu₆ display the typical manifestations of heavy electrons.⁴ As expected, the photoemission spectrum in the low-energy region shown in curve (*a*) of Fig. 14 contains a very weak $4f$ contribution.¹⁷ The only characteristic feature which can be recognized is the tiny peak located at 280 meV above E_F . This observation reveals only indirectly the hybridization

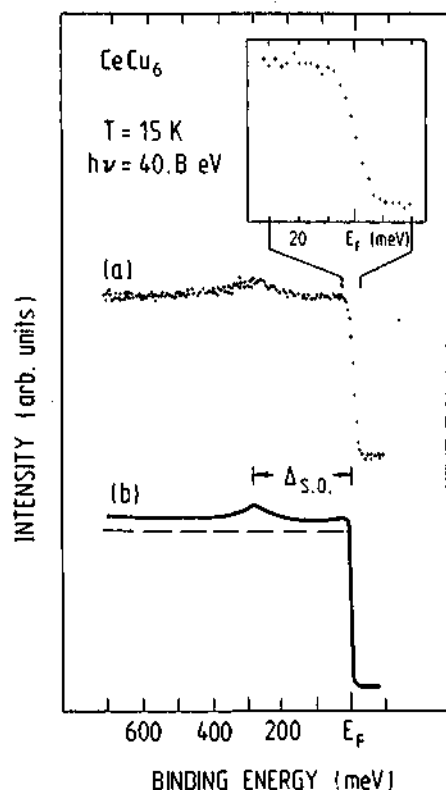


FIG. 14. Low-energy excitations in the photoemission spectrum of CeCu₆ (Ref. 17); (*a*) experimental spectrum measured with a resolution of 20 meV. (*b*) model calculation of the photoemission spectrum (GS). Inset: Fermi edge measured with a resolution of 12 meV.

since it corresponds to states of $4f_{7/2}^1$ character which are practically not involved in the initial state. However, this feature allows us to simulate the spectrum by a model calculation, as shown by curve (*b*) in Fig. 14. The dashed line representing the assumed band indicates that the $4f$ contribution is only a small fraction of the total intensity. From this analysis one obtains the value $\delta < 1$ meV corresponding to an integrated intensity of the Kondo peak $n_f(1-n_f) < 0.005$. This is too weak to be observed with the resolution of 20 meV achieved in the spectrum (*a*) and included in the calculation (*b*). As shown in the inset of Fig. 14, even with an improved resolution of 12 meV no indication of the Kondo peak can be discerned. These measurements have been performed at $T=15$ K, a temperature somewhat higher than the Kondo temperature $T_K = \delta/k_B < 10$ K so that the Kondo peak may already be partly washed out by the thermal broadening (see preceding section).

E. CeAl₂—a frustrated heavy-electron compound

The compound CeAl₂ presents a very interesting situation, since only down to 10 K the specific-heat data can be interpreted within the single-impurity model including the crystal-field splitting of the $4f$ states.^{50,51} At 4 K a transition occurs to an antiferromagnetic state with a reduced moment. The typical temperature dependence of the specific heat characterizing heavy-fermion systems cannot be observed at lower temperatures but an extrapolation from the higher temperatures yields a huge value of the order of 2000 mJ/mol K² for its linear coefficient $\gamma(T \rightarrow 0)$. The photoemission spectra *B* and *C* shown in Fig. 15 have been measured at 15 K.¹⁹ For the photon energy $h\nu=21.2$ eV, the $4f$ photoionization cross section is extremely small so that the spectrum *B* displays only the band states. For $h\nu=40.8$ eV (spectrum *C*), the additional intensity accounting for the $4f$ emission is clearly recognized. It contains the characteristic $4f_{7/2}$ peak at 280 meV and at higher energies the broad structure of nearly pure $4f^0$ character, but here again no direct indication of the Kondo peak is observed. Curve *C* is the model calculation of this spectrum, including spin-orbit and crystal-field splittings. It yields the very small value $\delta=0.2$ meV which is compatible with the analysis of the specific heat above the magnetic transition. This result demonstrates that even at a temperature above T_K , high-resolution photoemission spectra allow us to determine the single-impurity parameters. The necessity to obtain spectra of high quality is illustrated by curve *A* recorded at room temperature with synchrotron radiation. It is the $4f$ -derived energy distribution curve obtained by the difference of on-resonance ($h\nu=122$ eV) and off-resonance ($h\nu=112$ eV) spectra.⁵² A fair agreement with the high-resolution spectrum is found at energies higher than 1 eV but in the low-energy range near E_F , it fails completely to show the detailed structure which is the essential element of an accurate analysis. Furthermore, the difference technique used to derive curve *A* yields necessarily a distorted $4f$ intensity since the peaks near E_F and at about 2 eV are not resonating exactly at the same photon energy.¹⁵

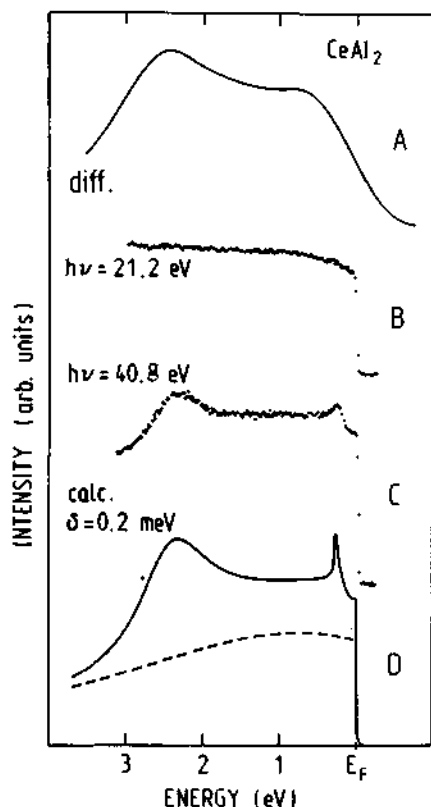


FIG. 15. Photoemission spectra of CeAl_2 . *A*, $4f$ -derived energy distribution curve measured with synchrotron radiation at 300 K (Ref. 52). *B* and *C*, spectra recorded with a resolution of 25 meV at 15 K (Ref. 19). *D*, model calculation (GS) of the high-resolution spectrum *C* (Ref. 19). The dashed line is the band used in the calculation.

F. Yb metal—a mirror case to La metal

In heavy rare-earth systems, hybridization effects can also be important. For describing their f excitations one can take advantage of the mirror properties of an atomic shell with respect to its half population. The f spectra accounting for emission or addition of one electron can be exchanged between elements showing such a symmetry.⁶ For example, the photoemission spectrum of divalent Yb metal with a $4f^{14}$ initial-state configuration corresponds to an inverse-photoemission spectrum of trivalent La with a $4f^0$ initial-state configuration. However, the $4f^{13}$ and $4f^1$ final states differ by the order and the binding energy of the $j = \frac{5}{2}$ and $\frac{7}{2}$ terms and by the magnitude of their splitting. Curve (a) of Fig. 16 shows the outer-level spectrum of an Yb-film evaporated and measured on a Cu substrate held at 25 K. The characteristic emission from bulk and surface $F_{7/2,5/2}^{13}$ multiplets is easily recognized.⁵³ Curve (b) of Fig. 16 displays the result of a single-impurity calculation for the bulk $4f$ photoemission obtained with the following parameters: $\epsilon_f = 1.08$ eV, $\Delta = 50$ meV, and $\Delta_{s.o.} = 1.27$ eV. The weak hybridization induces an energy lowering of the ground state $\delta = 45$ meV and a not quite integral f population $n_f = 13.98$ as in the case of La metal.¹¹ For this reason

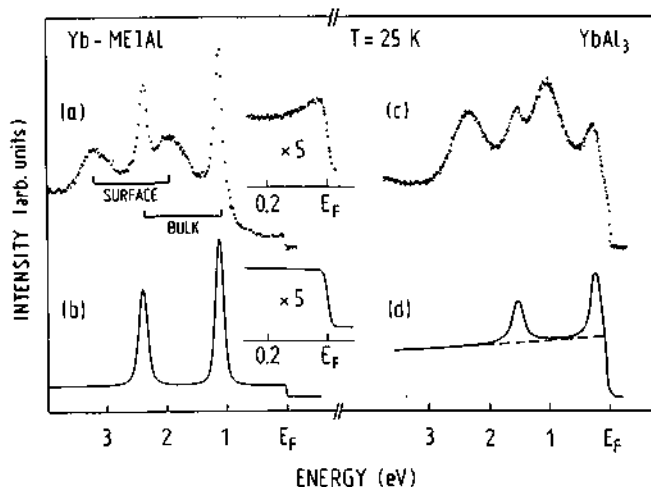


FIG. 16. (a) and (c) High-resolution photoemission spectra of Yb metal and YbAl_3 obtained with He II radiation in the full range of surface and bulk $4f$ excitations. (b) and (d) Model calculation (GS) simulating the bulk $4f$ contribution to the spectra (see text). The insets in (a) and (b) show the measured and calculated low-energy excitations for Yb metal, respectively (see text).

the experimental and calculated spectra show clearly that the tail of the less bound peak ($f_{7/2}^{13}$) is cut by E_F at a still sizable intensity so that the empty states contain a weak f contribution. A close inspection of the data in curve (a) of Fig. 16 (upper inset) reveals within the first 200 meV a peak culminating at E_F . This feature which is observed for the first time is incompatible with the f spectral function calculated within the single-impurity model (lower inset) and must be attributed to a structure of the band. In fact a band calculation of hcp Yb (Ref. 54) locates the Fermi level just at the onset of a very steep peak of the $5d$ band which is likely to explain the observed intensity increase in this narrow energy range.

G. YbAl_3 —a mixed-valent compound

The alloy YbAl_3 displays many unconventional properties⁵⁵ reminiscent of those of Ce systems. This analogy originates most likely from similar hybridization mechanisms in both cases since the relevant f^{13} and f^{14} configurations of Yb and f^1 and f^0 of Ce have mirror properties as mentioned in the preceding section. Curve (c) of Fig. 16 shows a high-resolution (20 meV) uv spectrum of YbAl_3 measured at 25 K. The bulk $4f$ emission is recognized near E_F and at 1.5 eV, i.e., shifted by about 1 eV towards E_F when compared to Yb metal.⁵⁶ In Fig. 17 a more detailed high-resolution measurement of the low-energy region (spectrum B) is compared to an earlier photoemission spectrum of YbAl_2 measured with a resolution of 170 meV (spectrum A)⁵⁷ and to the single-impurity model calculation (curve C). For both compounds it appears clearly that the maximum of the peak, which has mainly $4f$ character, is not centered at E_F , but 240 meV above it. This observation is contradicting the intuitive model of valence fluctuation requiring the pinning of the lowest $4f$ excitation to E_F . This peculiarity

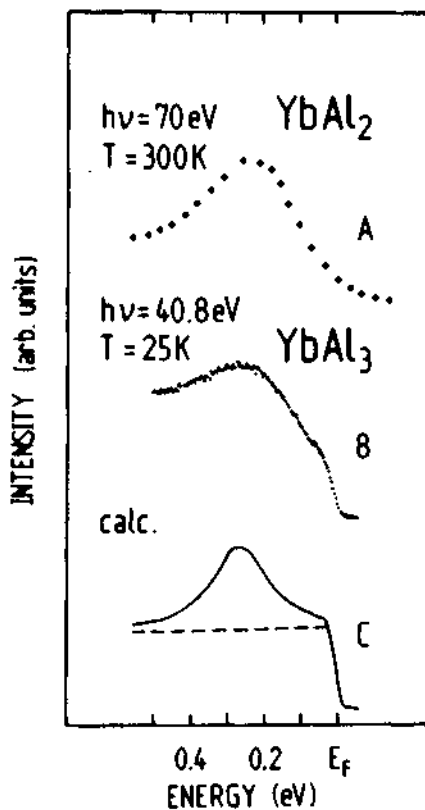


FIG. 17. Photoemission spectra of YbAl_2 and YbAl_3 in the low-energy range. A, spectrum measured with a resolution of 170 meV (after Ref. 57). B, spectrum measured with a resolution of 20 meV (Ref. 23). C, model calculation of the high-resolution photoemission spectrum (Ref. 23).

has been tentatively attributed to incomplete final-state screening and/or lattice relaxation effects.⁵⁷ The new aspect revealed by the high-resolution measurement and the model calculation is that this peak is extending up to the Fermi energy which cuts it. This means that such spectra do not account for the excitation of a localized $4f$ level which is broadened by a short lifetime and a poor instrumental resolution. It is a real continuum of $4f$ excitations. This fact is confirmed by the observation of the continuation of these excitations in the BIS spectrum^{23,58} as a weak tail⁵⁹ which corresponds to the occupied Kondo peak in Ce systems. The very good simulation of the spectra by the model calculation yields a surprisingly large value $\delta=240$ meV corresponding in this case to the position of the peak maximum. This new situation results from the small-energy separation (0.2 eV) between the unhybridized f^{13} and f^{14} configurations and from the important hybridization strength ($\Delta=80$ meV). With $n_f=13.5$ it is a regime of intermediate valence which contrasts with the Kondo regime of Ce systems where n_f is always very close to an integral number. From measurements with conventional resolution it has also been concluded that YbCu_2 belongs to this intermediate valence regime.^{60,61} The unexpected aspect of these results is that a hybridization strength comparable to those found in Ce is obtained in Yb. The mixing mechanism results from the overlap of the $4f$ wave functions of the

rare-earth atoms with the wave functions of other symmetries belonging to neighbor atoms. From Ce to Yb, the extension of the $4f$ wave functions in the trivalent rare earths decreases by 30%.¹² One can anticipate a negligible $4f$ hybridization in Yb, in glaring contradiction with the previous analysis of the YbAl_3 spectra. In fact, starting from the trivalent state of Yb (f^{13}), the admixture of the $4f^{14}$ configuration increases the f count ($n_f=13.5$ in YbAl_3). The consequence is that the effective potential for $l=3$ is weakened so that the $4f$ wave-function tail is enhanced. In Ce the situation is reversed: the hybridization decreases the f count and localizes more strongly the $4f$ states. A simple theoretical estimation for realistic f counts shows that this mechanism can fully compensate the lanthanide contraction so that the same hybridization strengths can occur in Ce and Yb systems.²³

VI. SPECTROSCOPIC DATA VERSUS GROUND-STATE MEASUREMENTS

In the preceding section we have presented and analyzed separately the spectra of different cerium and ytterbium systems covering a wide range of Kondo temperatures. It is now interesting to collect the single-impurity parameters deduced from these data and to test their compatibility with the experimental values of the zero-temperature susceptibility $\chi(0)$ and the linear coefficient $\gamma(T \rightarrow 0)$ of the specific heat which can also be calculated within the single-impurity model. In order to eliminate possible deviations originating from different numerical approaches, we have performed a new and unified analysis of all Ce systems with NCA. In an energy range of about 600 meV below E_F the f -excitation spectra have been extracted by subtracting from the He II spectra the He I spectra, after the normalization yielding the best elimination of the excitations reflecting states of other symmetries. From the top to the bottom of Fig. 18 [curves (a)-(f)], these data have been arranged in the order of decreasing hybridization strength. The NCA model calculations of these systems shown in the same order [(g)-(l)] have been performed at the temperatures of the experiments. They include spin-orbit and crystal-field splittings where appropriate. The instrumental resolution of 20 meV is taken into account by convoluting the calculated spectra with a Gaussian line of corresponding FWHM. With a suitable choice of the parameters, the model calculation yields a remarkably good simulation of the experimental spectra which have been normalized to the computed intensity. At this point, it would be extremely interesting to calculate $\gamma(T \rightarrow 0)$ and $\chi(0)$ within the NCA approach for the parameters deduced from the spectroscopic data, in order to test if the predicted values are consistent with those measured by these techniques. Unfortunately, we have encountered difficulties in the NCA calculations of these quantities, particularly for very heavy electrons. Already in the case of α -Ce which has the highest Kondo temperature among the systems we have investigated, this type of calculation predicts values larger than the experimental one by factors of 25 and 6 for $\gamma(T \rightarrow 0)$ and $\chi(0)$, respectively. For this reason we have used the values of δ and n_f deduced from our

spectroscopic data as input parameters in analytical expressions of these quantities. For the specific-heat coefficient we used the formula of Rajan⁶² $\gamma(T \rightarrow 0) = N_A \pi k_B (N_f - 1) / 6T_0$, where the relation between the strong-coupling scale T_0 and the Kondo scale given by $T_0 = T_K / 1.29$ is only valid for $N_f = 2$.⁶³ In all other cases we have set somewhat arbitrarily $T_0 = T_K$. The expressions used for $\chi(0)$ are given in Sec. II A. [(Eq. (19) and following discussion)]. Table I presents the single-impurity parameters obtained from our analysis, the values of $\gamma(T \rightarrow 0)$ and $\chi(0)$ calculated from these parameters, and the corresponding values measured in the direct experiments. Except for YbAl_3 , the calculations predict systematically much larger values. At first sight this comparison is rather disappointing but is still worth some comments.

The linear coefficient of the specific heat represents certainly the quantity which has the closest relationship to the spectroscopic excitations. The measurement of $\gamma(T \rightarrow 0)$ is impeded in $\alpha\text{-Ce}$ by the difficulty to obtain a pure phase in bulk samples and in $\gamma\text{-Ce}$ by the stabilization the high-temperature phase below the transition temperature. On the other hand, CeN is a peculiar compound, it has a very unstable stoichiometry and is likely to contain a very large nitrogen deficiency resulting in a strong decrease of the hybridization between f and band states.¹⁸ In these three systems, important differences in the quality of the samples studied with the two methods may certainly be at the origin of large discrepancies between thermodynamic and spectroscopic values of $\gamma(T \rightarrow 0)$ but are unlikely to provide the complete explanation for the different orders of magnitude that we obtain. A possible explanation for this effect could lie in

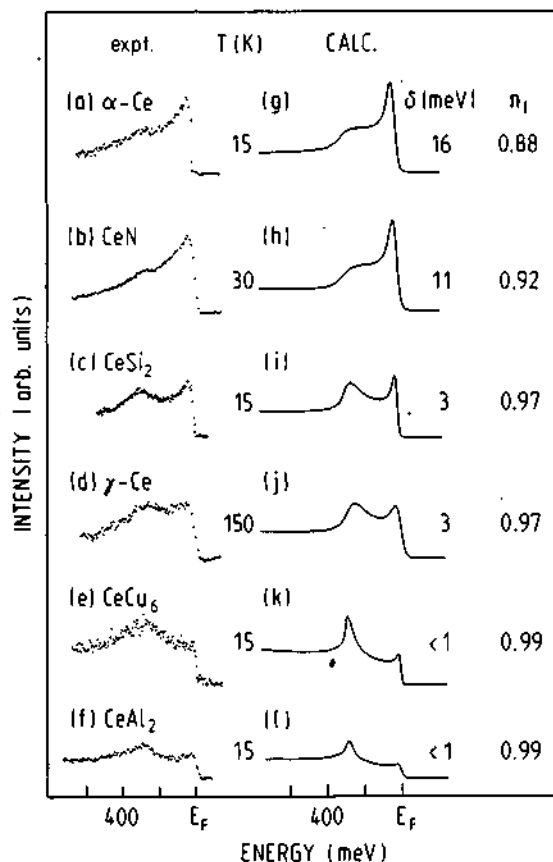


FIG. 18. Low-energy $4f$ excitations in the photoemission spectra of Ce systems. (a)–(f) Experimental contributions obtained by subtraction of He II and He I spectra measured with a resolution of 20 meV. (g)–(l) Model calculation of the photoemission spectra for the indicated temperatures (NCA).

TABLE I. Single-impurity parameters obtained from the analysis of our spectroscopic data in the different systems. The linear coefficient of the specific heat $\gamma(T \rightarrow 0)$ and the magnetic susceptibility $\chi(T = 0)$ are calculated with these parameters and compared with experimental values.

Material	Temperature (K)	n_f	δ (meV)	T_K (K)	N_f	$\gamma(T \rightarrow 0)$ (mJ/mol K ²)		$\chi(T = 0)$ (10^{-3} emu/mol)	
						Calc.	Exp.	Calc.	Expt.
$\alpha\text{-Ce}$	15	0.88	16	186	6	117	11.3 ^a	3.8	0.66 ^{a,k}
CeN	30	0.92	11	128	6	170	8.3 ^b	5.8	2.9 ^b
$\gamma\text{-Ce}$	150	0.97	3	35	6	622	7.5 ^c		
CeSi ₂	15	0.97	3	35	2	160	100 ^{d,e}	5.17	4.2 ^c
CeCu ₆	15	>0.99	<1	<11.6	6	>1876	1600 ^{f,h}	>68.8	17.7 ^{f,g}
CeAl ₂	15	>0.99	<1	<11.6	2	>375	135 ⁱ	>15.8	50 ^j
YbAl ₃	15	13.5	240	2784	8	11	45 ^l	0.46	4.62 ^m

^aReference 64 (measured at a pressure of 11 kbar).

^bReference 45.

^cReference 65.

^dReference 47.

^eReference 48.

^fReference 66.

^gReference 67.

^hReference 68.

ⁱReference 50 (1740, when extrapolated from the data above the antiferromagnetic transition).

^jReference 7.

^kReference 69.

^lReference 55.

^mReference 70.

the surface sensitivity of UPS. The number of nearest neighbors at the surface is reduced as compared to the bulk, leading to a hybridization weakening between $4f$ and band states.¹⁸ The spectra would reflect this more localized situation and the extracted parameters would yield enhanced γ values. However, our XPS core-level spectra and UPS band spectra can be analyzed consistently with the same parameters. For the specific-heat measurements a correct extrapolation to $T=0$ is absolutely necessary. Very important errors in the determination of $\gamma(T \rightarrow 0)$ can result from a temperature range not extending to sufficiently low temperatures and where some discrete level is still weakly populated. In fact, with NCA we perform an analysis of photoemission spectra at the finite experimental temperature. However, if excited crystal-field levels at energies larger than δ and not resolved in our spectra are existing, the degeneracy $N_f=6$ should be reduced in our analysis and lower values of $\gamma(T \rightarrow 0)$ would be predicted. For the compounds CeSi_2 , CeCu_6 , and CeAl_2 the agreement between the measured and calculated values is satisfactory within the uncertainty resulting from our inadequate resolution for observing directly the Kondo peak in the very heavy-electron systems.

In the comparison of the $\chi(0)$ values also shown in Table I, the predictions based on the single-impurity parameters are again larger than the measured values. The previous arguments about samples and methods can also be invoked to explain these discrepancies. The situation is still more hazardous since the model is applied now to two rather different physical quantities. The case of CeAl_2 is particularly critical because this compound becomes antiferromagnetic below 4 K. A break in the general trend of the comparison presented in Table I is observed for YbAl_3 . As discussed in Sec. V G, this compound is in an intermediate valence regime characterized by a very high T_K . In contrast to all Ce compounds, the calculated values of $\gamma(T \rightarrow 0)$ and $\chi(0)$ are smaller than those measured. It is too early to draw any conclusion from this single example but if this observation can be confirmed by further studies of Yb compounds, it would offer an interesting starting point to investigate the accuracy limits of the single impurity model when it is applied to extreme situations.

It seems very unlikely that the difficulties related to experimental techniques, data analysis, or sample quality can alone explain the discrepancies among the different values presented in Table I. The comparison of measured thermodynamic and spectroscopic data with the same quantities calculated using the Anderson Hamiltonian

(H_A) calls for some general remarks concerning the role of the latter in the framework of many-body physics. H_A neglects all explicit electron-electron interactions except for the on-site Coulomb repulsion between f electrons. It is a simple but nontrivial approximation to the true many-body Hamiltonian H_{MB} of the system and it allows for a (more or less exact) explicit calculation of $\gamma(T \rightarrow 0)$, $\chi(T)$, and spectral functions by the use of techniques mentioned in Sec. II. The question that remains is how to link the values of the parameters appearing in H_A [see Eq. (1)] with some many-body calculations of the electronic structure of the solid. Various procedures have been proposed⁷¹ using more or less convincing arguments for identifying these parameters with quantities showing up in band-structure calculations. However, considering H_A on more general grounds, as a trial Hamiltonian replacing H_{MB} , it is obvious that different optimization criteria can be applied—making, in each case, H_A the “best possible” trial Hamiltonian of the form given by Eq. (1)—depending on which physical observable should be evaluated by using H_A . Thus, quantities like n_f or δ may take different “optimal” values for thermodynamic functions and for photoemission spectra. We are currently developing such a trial Hamiltonian approach in order to find more precise relations between model parameters, like $V(km\sigma)$ and ϵ_f , and many-body expressions showing up, for example, in band-structure calculations.

The merit of this study is to show that the low-energy excitations related to the unconventional properties of heavy-fermion systems can be observed directly by high-resolution photoemission spectroscopy. Model calculations performed within the single-impurity model account remarkably well for their $4f$ spectra. The parameters extracted from this analysis are consistent with the trend that can be anticipated from their properties but when these values are used to calculate low-energy properties, in many cases they fail to predict the experimental data. These discrepancies raise the problem of the completeness of the single-impurity Hamiltonian for describing the different manifestations of heavy fermions. It would be extremely interesting to extend this type of study, at least its experimental part, to the more complex uranium systems showing heavy-fermion behaviors rather similar to those observed in rare-earth compounds.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the Swiss National Science Foundation for financial support.

*Present address: Institut de Physique Expérimentale, Université de Lausanne, CH-1015 Lausanne, Switzerland.

¹O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory*, Vol. II of *Springer Series in Solid-State Sciences* (Springer, Berlin, 1978), Chap. 1.

²G. Treglia, F. Oucastelle, and D. Spanjaard, *J. Phys. (Paris)* **41**, 281 (1980); *Phys. Rev. B* **21**, 3729 (1980), and references

therein.

³F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).

⁴G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755 (1984).

⁵O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 604 (1983); *Phys. Rev. B* **28**, 4315 (1983); in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A.

- Gschneidner, L. Eyring, and S. Hüfner (North-Holland, Amsterdam, 1987), Vol. 10, Chap. 64.
- ⁶N. E. Bickers, D. L. Cox, and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 230 (1985).
- ⁷P. A. Lee, T. M. Rice, J. W. Serene, L. J. Sham, and J. W. Wilkins, *Comments Condens. Mater. Phys.* **12**, 99 (1986).
- ⁸J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, J.-M. Esteva, R. E. Karnatak, O. Gunnarsson, and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **27**, 4637 (1983).
- ⁹J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Z. Zolnierok, R. Lässer, Ch. Freiburg, O. Gunnarsson, and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **27**, 7330 (1983).
- ¹⁰F. U. Hillebrecht, J. C. Fuggle, G. A. Sawatzky, M. Campagna, O. Gunnarsson, and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **30**, 1977 (1984).
- ¹¹W.-D. Schneider, B. Delley, E. Wuilloud, J.-M. Imer, and Y. Baer, *Phys. Rev. B* **32**, 6819 (1985).
- ¹²Y. Baer and W.-D. Schneider, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneidner, L. Eyring, and S. Hüfner (North-Holland, Amsterdam, 1987), Vol. 10, Chap. 62.
- ¹³J.-M. Imer and E. Wuilloud, *Z. Phys. B* **66**, 153 (1987).
- ¹⁴Y. Baer, J.-M. Imer, F. Patthey, and W.-D. Schneider, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **46**, 303 (1988).
- ¹⁵J. W. Allen, S. J. Oh, O. Gunnarsson, K. Schönhammer, M. B. Maple, M. S. Torikachvili, and I. Lindau, *Adv. Phys.* **35**, 275 (1986), and references therein.
- ¹⁶F. Patthey, B. Delley, W.-D. Schneider, and Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1518 (1985); **57**, 270 (1986); **58**, 1283 (1987).
- ¹⁷F. Patthey, W.-D. Schneider, Y. Baer, and B. Delley, *Phys. Rev. B* **34**, 2967 (1986).
- ¹⁸F. Patthey, S. Cattarinussi, W.-D. Schneider, Y. Baer, and B. Delley, *Europhys. Lett.* **2**, 883 (1986).
- ¹⁹F. Patthey, W.-D. Schneider, Y. Baer, and B. Delley, *Phys. Rev. B* **35**, 5903 (1987).
- ²⁰Y. Baer, F. Patthey, W.-D. Schneider, and B. Delley, *J. Magn. Mater.* **63&64**, 503 (1987).
- ²¹W.-D. Schneider, F. Patthey, Y. Baer, and B. Delley, in *Giant Resonances in Atoms, Molecules and Solids*, Vol. 151 of *NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics*, edited by J.-P. Connerade, J.-M. Esteva, and R. E. Karnatak (Plenum, New York, 1987), p. 461.
- ²²F. Patthey, W.-D. Schneider, Y. Baer, and B. Delley, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2810 (1987).
- ²³F. Patthey, J.-M. Imer, W.-D. Schneider, Y. Baer, B. Delley, and F. Hulliger, *Phys. Rev. B* **36**, 7697 (1987).
- ²⁴W.-D. Schneider and Y. Baer, in *Narrow-Band Phenomena—Influence of Electrons with both Band and Localized Character*, Vol. 184 of *NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics*, edited by J. C. Fuggle, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen (Plenum, New York, 1988), p. 169.
- ²⁵Y. Baer, F. Patthey, J.-M. Imer, W.-D. Schneider, and B. Delley, *Phys. Scr.* **T25**, 181 (1989).
- ²⁶N. E. Bickers, D. L. Cox, and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **36**, 2036 (1987).
- ²⁷N. E. Bickers, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 845 (1987).
- ²⁸T. V. Ramakrishnan, in *Valence Fluctuations in Solids*, edited by L. M. Falicov, W. Hanke, and M. B. Maple (North-Holland, Amsterdam, 1982), p. 13; P. W. Anderson, *ibid.* p. 451.
- ²⁹Y. Kuramoto, *Z. Phys. B* **53**, 37 (1983).
- ³⁰H. Keiter and G. Czycholl, *J. Magn. Magn. Mater.* **31**, 488 (1983).
- ³¹N. Grewe, *Z. Phys. B* **53**, 271 (1983).
- ³²F. C. Zhang and T. K. Lee, *Phys. Rev. B* **28**, 33 (1983).
- ³³P. Coleman, *Phys. Rev. B* **29**, 3035 (1984).
- ³⁴H. Keiter and Q. Quin, *Physica B+C* **163B**, 594 (1990).
- ³⁵E. Müller-Hartmann, *Z. Phys. B* **57**, 281 (1984).
- ³⁶J. F. Herbst, R. E. Watson, and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **17**, 3089 (1978).
- ³⁷J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978).
- ³⁸J. A. R. Samson, *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 9 (1969).
- ³⁹Y. Baer and Ch. Zürcher, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 956 (1977).
- ⁴⁰D. W. Lynch and J. H. Weaver, in Ref. 12, Chap. 66.
- ⁴¹D. M. Wieliczka, C. G. Olson, and D. W. Lynch, *Phys. Rev. B* **29**, 3028 (1984).
- ⁴²J. W. Allen and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1106 (1982).
- ⁴³E. Wuilloud, H. R. Moser, W.-D. Schneider, and Y. Baer, *Phys. Rev. B* **28**, 7354 (1983).
- ⁴⁴R. Didchenko and F. P. Gortsema, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 863 (1963).
- ⁴⁵J. Danan, C. de Novion, and R. Lallement, *Solid State Commun.* **7**, 1103 (1969).
- ⁴⁶E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, and Y. Baer, *J. Magn. Magn. Mater.* **47&48**, 197 (1985).
- ⁴⁷W. H. Dijkman, A. C. Moleman, E. Kesseler, F. R. deBoer, and P. F. de Châtel, in *Valence Instabilities*, edited by P. Wachter and H. Boppert (North-Holland, Amsterdam, 1982), p. 515.
- ⁴⁸H. Yashima and T. Satoh, *Solid State Commun.* **41**, 723 (1982).
- ⁴⁹H. Yashima, H. Mori, T. Satoh, and K. Kohn, *Solid State Commun.* **43**, 193 (1982).
- ⁵⁰C. D. Bredl, F. Steglich, and K. D. Schotte, *Z. Phys. B* **29**, 327 (1978).
- ⁵¹B. Coqblin, A. K. Bhattacharjee, R. Jullien, and J. Flouquet, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **41**, C5-297 (1980).
- ⁵²R. D. Parks, S. Raaen, M. L. deBoer, Y.-S. Chang, and G. P. Williams, *J. Magn. Magn. Mater.* **47&48**, 163 (1985).
- ⁵³W.-D. Schneider, C. Laubschat, and B. Reihl, *Phys. Rev. B* **27**, 6538 (1983).
- ⁵⁴O. Jepsen and O. K. Anderson, *Solid State Commun.* **9**, 1763 (1971).
- ⁵⁵E. E. Havinga, K. H. J. Buschow, and H. J. Van Daal, *Solid State Commun.* **13**, 621 (1973).
- ⁵⁶B. Johansson and N. Mårtensson, in Ref. 12, Chap. 69.
- ⁵⁷G. Kaindl, B. Reihl, D. E. Eastmann, N. Mårtensson, B. Barbara, T. Penny, and T. S. Plaskett, *Solid State Commun.* **41**, 157 (1982).
- ⁵⁸S.-J. Oh, S. Suga, A. Kakizaki, M. Taniguchi, T. Ishii, J.-S. Kang, J. W. Allen, O. Gunnarsson, N. E. Christensen, A. Fujimori, T. Suzuki, T. Kasuya, T. Miyahara, H. Kato, K. Schönhammer, M. S. Torikachvili, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **37**, 2861 (1988).
- ⁵⁹Our results differ from those of Ref. 58. It seems that there exists a problem of sample stability because fractured samples sometimes yielded similar spectra as obtained from our scraped samples [J. W. Allen (private communication)]. The main point of interest of the present study is, however, the single-impurity behavior of the Yb ions, which is clearly demonstrated by our experimental results and their analysis.
- ⁶⁰A. Fujimori, T. Shimizu, and H. Yasuoka, *Phys. Rev. B* **35**, 8945 (1987).
- ⁶¹Y.-S. Huang and V. Murgai, *Solid State Commun.* **69**, 873 (1989).
- ⁶²T. V. Rajan, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 308 (1983).
- ⁶³N. Andrei and J. H. Löwenstein, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 356

- (1981).
- ⁶⁴N. E. Phillips *et al.*, *Phys. Lett. A* **27**, 49 (1968).
- ⁶⁵D. C. Koskenmaki and K. A. Gschneidner Jr., in Ref. 12, Vol. 1, p. 337.
- ⁶⁶Y. Onuki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 1210 (1984).
- ⁶⁷G. R. Stewart *et al.*, *Phys. Rev. B* **30**, 482 (1984).
- ⁶⁸H. R. Ott *et al.*, *Solid State Commun.* **53**, 235 (1985).
- ⁶⁹A. J. T. Grimberg *et al.*, *Solid State Commun.* **11**, 1579 (1972).
- ⁷⁰J. C. P. Klaase *et al.*, *Physica B+C* **106B**, 178 (1981).
- ⁷¹See eg. O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **39**, 1708 (1989), and references therein.

High-Resolution Photoemission Studies of the Low-Energy Excitations in Heavy-Fermion Systems

Y. Baer, F. Patthey, J.-M. Imer and W.-D. Schneider

Institut de Physique, Université de Neuchâtel, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

and

B. Delley

Paul Scherrer Institut, Badenerstrasse 569, 8048 Zürich, Switzerland

Received April 6, 1988; accepted June 22, 1988

Abstract

This paper presents a qualitative discussion of the heavy-electron excitations within the single-impurity model. For lanthanide atoms it shows that the $4f$ states which are weakly hybridized with band states acquire at low temperature a metallic-like character concentrated in a narrow energy range around E_F (Kondo peak). In different Ce systems we demonstrate that high-resolution (< 20 meV) photoemission can probe directly these heavy-electron states which have in the spectra a very low intensity. Comparisons with spectra measured with a conventional resolution illustrate the necessity to resolve these low-energy excitations. The observed temperature dependence of the Kondo peak reflects the change from metallic-like to atomic-like character of these $4f$ states. The study of an Yb alloy reveals that the $4f$ hybridization in heavy rare earths can be as strong as in Ce systems but that it is responsible in this case for a regime of intermediate valence.

1. Introduction

1.1. The atomic-like limit

The popularity of photoemission is originating from the fact that it is commonly considered as one of the most direct tools probing the density of the electronic states in solids. The validity of this assumption is based on the Koopman approximation [1]. It states that for deep core levels or valence-band states belonging to broad bands, the single-electron eigenvalues obtained from a mean field calculation are nearly identical with the binding energies required to remove the considered electrons from the solid. This approximation is no longer well satisfied for electrons belonging to a partly filled shell with a large orbital quantum number ($3d$, $4f$, $5f$). In this paper we shall focus our attention on the $4f$ states in the lanthanide series which is at the present time the subject of numerous spectroscopic studies [2]. Such states represent rather well localized charges whereas their binding energies are of the order of the usual band widths (< 10 eV). In many of these elements, even a purely atomic-like approach of the $4f$ states is quite sufficient to describe their behaviour. This means that the $4f$ wave functions on one site have a negligible overlap with those on neighbour sites and with the Bloch wave functions of the bands. In this limit the $4f$ states can be simply considered as weakly bound core levels showing in addition all the manifestations of the multiplets which can occur in a partly filled shell [3]. The $4f$ -population changes induced by a photoemission process (as for example in XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) or resulting from an inverse photoemission process (BIS: bremsstrahlung isochromat spectroscopy) correspond to discrete increases of the

total energy E_i . These excitation energies can be accurately calculated within the renormalized-atom scheme as many-electron energy differences between initial and final states [4]. The excitation spectrum $S(E_i)$ of a metallic sample with localized $4f$ states is shown in Fig. 1a [5]. The energy of the ground-state configuration f^n is identified with the Fermi level (E_F) taken as reference and the total energies after emission or addition of one electron are plotted in opposite directions, although they are both positive. If the $4f$ states are atomic-like, they give rise only to two discrete lines f^{n-1} (XPS) and f^{n+1} (BIS) when the multiplets are ignored. The energy difference between these two lines can be visualized as corresponding to the following transition between two independent atoms within the solid: $4f^n + 4f^n \rightarrow 4f^{n+1} + 4f^{n-1}$, it is the Coulomb correlation energy U_f [3]. On the other hand, the band states show an excitation spectrum which is continuous across E_F (solid line for electron emission and dashed line for electron addition). This means that at the Fermi energy the population of the Bloch states can be modified for an infinitely small excitation energy [6]. The relative energy position between $4f$ and band excitations is fixed but in this limit no mixing takes place between them and they keep their distinct character. The aim of this paper is to go beyond this atomic-like limit of the $4f$ states and to investigate the consequences of a weak hybridization of these $4f$ states with the band states.

2. Mixing of the $4f$ states with the band states

The fundamental mechanism responsible for the unconventional properties of many lanthanide systems is the weak hybridization which can take place between the localized $4f$ states and the band states. The simplest approach of this situation is given by the single-impurity model of Anderson. The relevant term of the Hamiltonian responsible for this mixing is

$$H_h = \sum_{km} (V_{mk} c_m^\dagger a_k + \text{h.c.}) \quad (1)$$

where the quantum numbers m and k characterize the $4f$ and the band states, respectively. V_{mk} is the matrix element coupling these two types of states. A detailed discussion of the eigenstate calculations of the single-impurity Hamiltonian yielding the ground state and the spectral functions for the different types of spectroscopies can be found elsewhere [7].

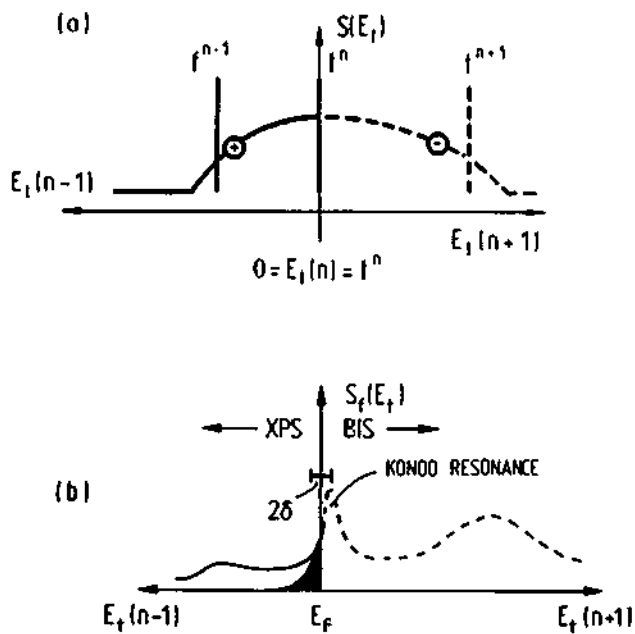


Fig. 1. (a) Excitation spectrum $S(E_f)$ of unhybridized $4f$ and band states as a function of the total final state energy E_f . The ground state f^n chosen as origin of E_f does not belong to $S(E_f)$. (b) Excitation spectrum of $4f$ states hybridized with a metallic band in the case of a Ce impurity (after Ref. [8]). Full line (XPS): excitations after emission of one electron. Dashed line (BIS): excitations after addition of one electron.

We shall barely discuss qualitatively the results concerning the interpretation of the photoemission and inverse photoemission spectra. For the moment we shall assume that we are dealing with Ce. In this case, $n = 1$ in Fig. 1a and the energy separation between f^0 and f^1 is ε_f . The first consequence of the hybridization is to lower the total energy of the ground state by a small energy δ . Since the mixing involves a decrease of the f count ($n_f < 1$) and the formation of band holes, in the many-body ground state the hybridization is energetically favorable only for band states within an energy range of the order of δ above E_F . This situation can be characterized by the weight of the f symmetry admixed to the band. Qualitatively, it has the shape of the dark peak in Fig. 1b (N.B. this figure represents the excitations, see below), but its surface should be the same as the whole surface defined by the full curve, i.e., a factor 10 to 100 larger if $\delta \ll \varepsilon_f$. This huge weight of f symmetry admixed to the band states within δ is called the occupied part of the Kondo peak. It is responsible at low temperatures for the heavy-electron manifestations in the specific heat, the magnetic susceptibility and the transport properties [8]. Formally many of these properties can be interpreted by assuming a dramatically large effective mass consistent with the extreme narrowness of the Kondo peak. The parameter δ appears to define the relevant energy scale for all low-energy phenomena associated with the weakly hybridized $4f$ states.

It is now important to investigate how this peculiar ground state is reflected by the excitation spectra. The calculations of the spectral functions takes advantage of the sudden approximation where the final state resulting from the considered process is projected on the eigen-states of the single-impurity Hamiltonian for the relevant $4f$ population [7]. A qualitative representation of the spectral functions $S_f(E_f)$ which are obtained is shown in Fig. 1b. They account only for the $4f$

signal which is in fact always superimposed on a band-like spectrum, assumed to have a simple analytical shape, as for example in Fig. 1a. The analysis of the photoemission final states (XPS) shows that within the energy range δ above E_F , their distribution (black peak) is proportional to the weight of the f -projected states forming the many electron ground state. The essential difference is that the integrated intensity of this peak in the photoemission spectrum is $n_f(1 - n_f)$ whereas the f weight in the ground state is n_f . In Ce systems where the hybridization is usually weak, n_f is very close to one. This means that in photoemission spectra only a narrow and weak peak at E_F reflects directly the peculiarity of the electronic structure responsible for the heavy-electron manifestations.

At higher energies above E_F , the photoemission spectral function accounts for a continuum of final states which have a character quite different from the ground state. The broad peak is reminiscent of the f^0 final state in the atomic-like limit. It can be considered to represent the anti-bonding states whereas the occupied part of the Kondo peak which has a metallic character accounts for the bonding states. When $\delta \rightarrow 0$ ($n_f \rightarrow 1$), the Kondo peak vanishes and the broad peak transforms into the atomic-like f^0 final state (Fig. 1a). In the excitation spectrum where one electron is added (BIS), a rather similar situation is observed but now the integrated intensity is $14 - n_f$ and the top of the Kondo resonance is located at δ above E_F . The situation depicted by the dashed curve in Fig. 1b corresponds qualitatively to the case of Ce. In heavy rare-earth systems where hybridization effects can also be important, one can take advantage of the mirror properties of an atomic shell with respect to its half population and the spectra accounting for the emission or the addition of one electron can be exchanged [9].

The aim of spectroscopic studies of such systems is to characterize as accurately as possible the electronic states involved in the heavy-electron manifestations. The consequences of the hybridization can be important in many types of spectra [2] but reliable and detailed information on the ground state can only be obtained from the direct observation of the low-energy excitations within the energy range δ above E_F . This requires a resolution which has never been achieved previously in such studies. Furthermore, it is absolutely necessary to perform these measurements at temperatures at least of the order of δ , otherwise the Kondo peak is washed out by the thermal broadening. These different aspects will be illustrated in the following sections.

3. The $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transition of Ce metal

The puzzling problem of the $\gamma \rightarrow \alpha$ isostructural phase transition of Ce metal has been studied with electron spectroscopies during more than 15 years and the results have been explained by controversial models [10]. Fig. 2 shows two different photoemission spectra of α - and γ -Ce compared with the $4f$ intensity obtained from a model calculation based on the single-impurity model. The curves A have been measured with a resolution of 0.12 eV [12]. They display the two well known $4f$ peaks, one at about E_F and the other one at energies somewhat larger than 2 eV. The less bound peak has a rather different form and position in the two phases: in α -Ce it is rounded but seems to be cut by the Fermi energy while in γ -Ce it is much sharper and has its maximum at 0.2 eV. This

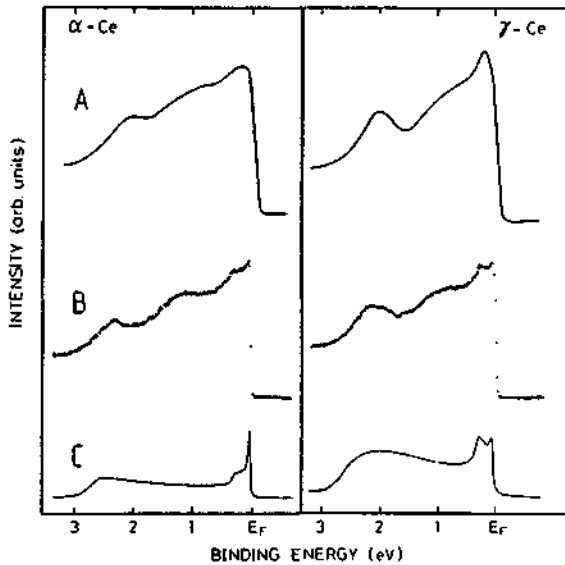


Fig. 2. Photoemission spectra of α - and γ -Ce. A: measured at the photon energy $h\nu = 40.0$ eV with a resolution of 120 meV [12]. B: measured at the photon energy $h\nu = 40.8$ eV with a resolution of 20 meV [11]. Curve C: Model calculation of the $4f$ intensity (see text) [11].

variation seems to be in contradiction with the single-impurity model predicting that the occupied part of the Kondo peak is always maximum at E_F . The origin of this misleading observation is revealed by the spectra B measured with a resolution of 20 meV [11]. The single peaks observed at low resolution show now two structures, one at E_F , the other one at 280 meV. Their intensity ratios are quite different in α - and γ -Ce. In order to understand this new feature, one has to complete our previous discussion (Section 2) of the single-impurity model. In the hybridized ground state where $n_f \gtrsim 1$, the multiplet term $f_{5/2}^1$ has the most important weight whereas the low energy final states with the same f population can originate from the $f_{5/2}^1$ term (Kondo peak) and from the $f_{7/2}^1$ term. This gives rise in the spectra to the two peaks separated by the spin-orbit splitting. In the model calculation of $4f$ intensity (curve C) these two multiplets separated by 280 meV have been taken into account. A very good reproduction of the measured $4f$ intensity near E_F is obtained. The $\gamma \rightarrow \alpha$ transition is then simply simulated in the model by a 30% increase of the hybridization strength corresponding to a change of δ from 5 meV to 25 meV. Fig. 3 shows with more details this range of low energy excitations. The curves A represent now the experimental $4f$ intensity isolated by subtraction of weighted spectra measured with 40.8 eV and 21.1 eV photon energy [11]. The agreement with the calculated spectral functions B is gratifying. The shaded peaks correspond to the occupied part of the Kondo peak (black peak in Fig. 1b) broadened by the thermal and instrumental contributions. It is interesting to notice that the hybridization decrease from α -Ce to γ -Ce favour the intensity of the structure originating from $f_{7/2}^1$ in comparison to the intensity of the Kondo peak ($f_{5/2}^1$). This evolution is so extreme in heavy-electron systems that the Kondo peak is no longer observed (see Section 3).

In the complete spectra shown in Fig. 2, the agreement between the measurements and the model calculations is only qualitative for the location and shape of the high-energy $4f$ peak. This must be attributed to the fact that the valence band shape influences strongly this peak while a simple and

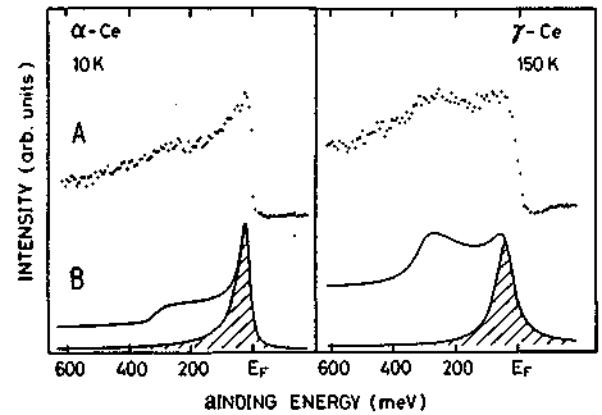


Fig. 3. Low-energy $4f$ excitations in the photoemission spectra of α - and γ -Ce [11]. A: experimental contribution obtained from the difference of the spectra excited with the He II and He I lines. B: Model calculation of the $4f$ intensity (see text), [11].

smooth band has been assumed in the model calculation. We believe that the recent high-resolution spectra [11] analysed within the single-impurity model demonstrate that the hybridization is the essential mechanism driving the $\gamma \rightarrow \alpha$ transition. Another confirmation of the validity of this approach has been provided by the variation of the core levels and BIS spectra concomitant to the $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transition of Ce metal [13].

3. The $4f$ photoemission spectra of heavy-electron systems

Within the single-impurity model, a heavy-electron system is characterized by the fact that the hybridization strength is very weak in comparison to the energy separation of the two relevant $4f$ configurations ($4f^0$ and $4f^1$ in Ce). This means that the situation becomes more extreme than in γ -Ce. The weight n_f of the $4f$ -symmetry states participating to the many-body ground state is concentrated in a much narrower energy range δ . On the other hand, the weight $n_f(1 - n_f)$ of the photoemission signal (black peak in Fig. 1b) reflecting directly this $4f$ admixture to the band becomes dramatically weak.

The different properties of CeCu_6 display the typical manifestations of heavy electrons [14]. As expected, the photoemission spectrum in the low energy region shown in Fig. 4 (a) contains a very weak $4f$ contribution [15]. The only characteristic feature which can be recognized is the tiny peak located at 280 meV above E_F . This observation reveals only indirectly the hybridization since it corresponds to hybridized states of $f_{7/2}^1$ character which is practically not involved in the initial state. However, this feature allows us to simulate the spectrum by a model calculation, as shown by the curve (c) in Fig. 4. The dashed line representing the assumed band indicates that the $4f$ contribution is only a small fraction of the total intensity. From this fit one obtains the value $\delta \gtrsim 1$ meV corresponding to an integrated intensity of the Kondo peak $n_f(1 - n_f) \gtrsim 0.005$. This is too weak to be observed with the resolution of 20 meV achieved in the spectrum (a) and included in the calculation (b). As shown in the inset of Fig. 4, even with an improved resolution of 12 meV no indication of the Kondo peak can be discerned. These measurements have been performed at $T = 15$ K, a temperature somewhat higher than the Kondo temperature $T_K = \delta/k$ so that the Kondo peak may already be partly washed out by the thermal broadening (see Section 4).

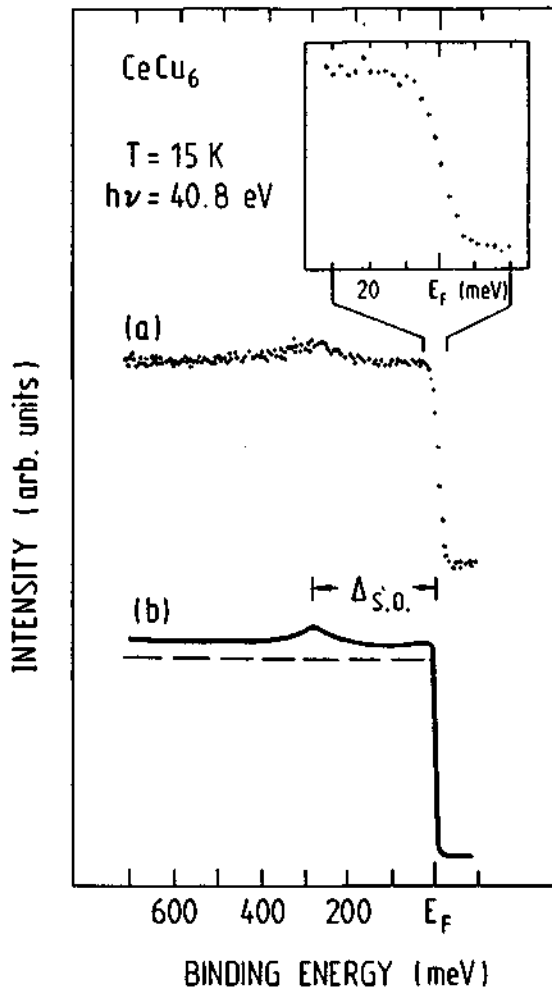


Fig. 4. Low-energy excitations in the photoemission spectrum of CeCu_6 [15]. (a) Experimental spectrum measured with a resolution of 20 meV. (b) model calculation of the photoemission spectrum (see text). Inset: Fermi edge measured with a resolution of 12 meV.

CeAl_2 presents a very interesting situation since only down to 10 K the specific heat data can be interpreted within the single-impurity model including the crystal-field splitting of the $4f$ states [16, 17]. At 4 K a transition occurs to an anti-ferromagnetic state with a reduced moment. The typical temperature dependence of the specific heat can not be observed at lower temperatures but an extrapolation from the higher temperatures yields a huge value of the order of 2000 mJ/K² for its linear coefficient $\gamma(T \rightarrow 0)$. The photoemission spectra B and C shown in Fig. 5 have been measured at 15 K [18]. For the photon energy $h\nu = 21.2$ eV, the $4f$ photoionization cross-section is extremely small so that the spectrum B displays only the band states. For $h\nu = 40.8$ eV (spectrum C), the additional intensity accounting for the $4f$ emission is clearly recognized. It contains the characteristic $4f_{7/2}$ peak at 280 meV and at higher energies the broad structure of nearly pure $4f^0$ character, but here again no direct indication of the Kondo peak is observed. The curve C is the model calculation of this spectrum, including spin-orbit and crystal-field splittings. It yields the very small value $\delta = 0.2$ meV which is compatible with the analysis of the specific heat above the magnetic transition. This result demonstrates that even at a temperature above T_K , high-resolution photoemission spectra allow us to determine the single-impurity parameters. The necessity to obtain spectra of high quality is illustrated by the curve A recorded at room temperature with synchrotron

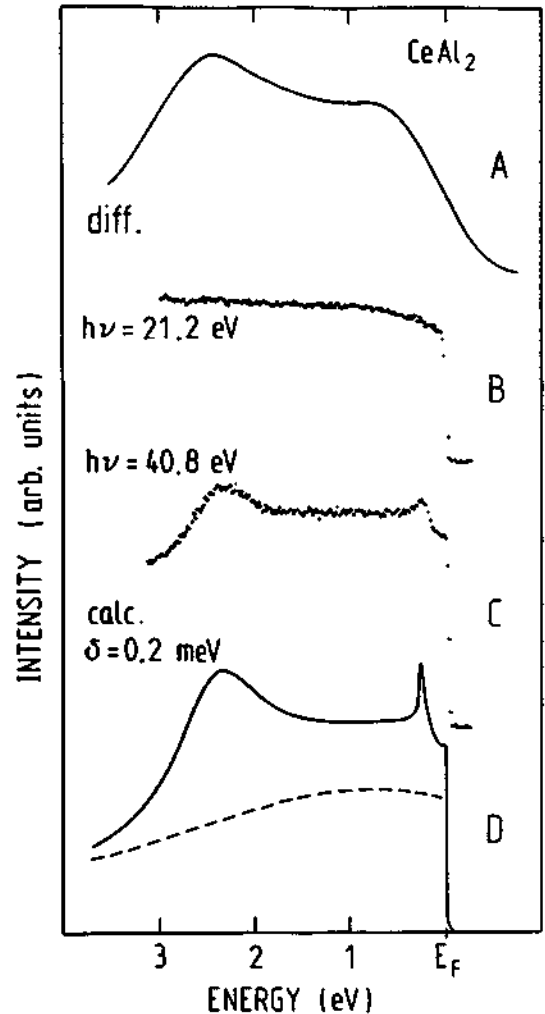


Fig. 5. Photoemission spectra CeAl_2 . A: $4f$ -derived energy distribution curve measured with synchrotron radiation at 300 K (see text) [19]. B, C: Spectra recorded with a resolution of 25 meV at 15 K [18]. D: Model calculation of the high-resolution spectrum C [18]. The dashed line is the band used in the calculation.

radiation. It is the $4f$ -derived energy distribution curve obtained by the difference of on-resonance ($h\nu = 122$ eV) and off-resonance ($h\nu = 112$ eV) spectra [19]. A fair agreement with the high-resolution spectrum is found at energies higher than 1 eV but in the low-energy range near E_F , it fails completely to show the detailed structure which is the essential element of an accurate analysis. Furthermore, the difference technique used to derive the curve A yields necessarily a distorted $4f$ intensity since the peaks near E_F and at about 2 eV are not resonating exactly at the same photon energy [20].

4. Temperature dependence of the Kondo peak

The two previous examples have shown that in extreme heavy-electron systems the high-resolution photoemission spectra yield Kondo temperatures $T_K = \delta/k$ consistent with other determinations, although the Kondo peak could not be observed directly. In order to investigate the temperature dependence of the Kondo peak, one has to look for systems where its intensity $n_f(1 - n_f)$ is not too weak and T_K lies within the accessible temperature range.

The compound CeSi_2 appears to be suitable for this kind of study since the linear coefficient of its specific heat is one

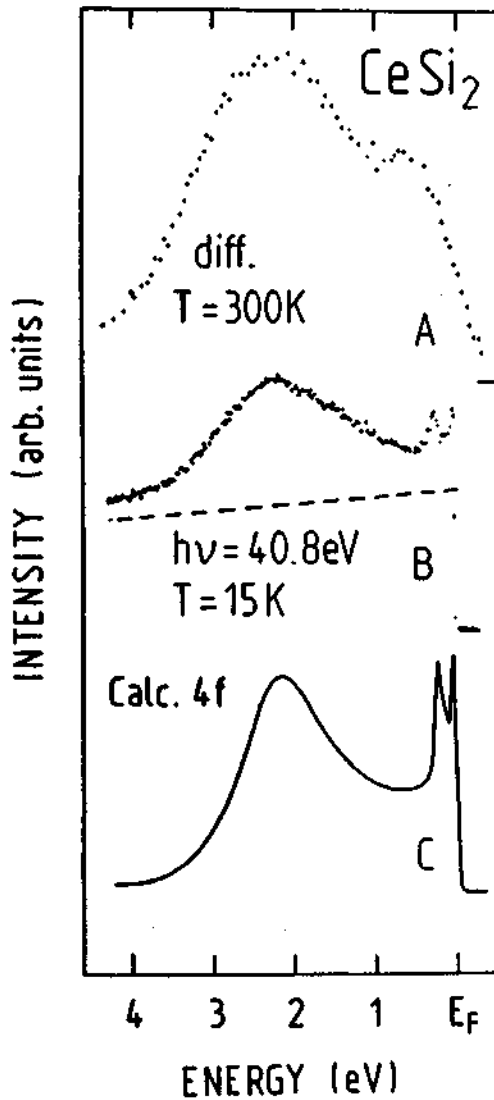


Fig. 6. Photoemission spectra of CeSi_2 . A: $4f$ -derived energy distribution curve measured with synchrotron radiation at 300 K (see text) [20]. B: Spectrum recorded with a resolution of 40 meV at 15 K [22]. C: Model calculation of the $4f$ spectrum [22].

order of magnitude smaller than in the most extreme systems and no magnetic order is observed [21]. Fig. 6 B shows the photoemission spectrum of this compound measured at 15 K with a resolution of 40 meV [22]. The nature of the different peaks is the same as in the previous examples and the dashed line indicate the estimated contribution of the band states. The curve C shows that a good simulation of the experimental $4f$ contribution is obtained for $\delta = 3$ meV ($T_K = 35$ K) and $n_f = 0.97$ so that the lowest peak at E_F has a sizable intensity. The spectrum A in the top of Fig. 6 is the $4f$ contribution deduced from the difference of two spectra measured with synchrotron radiation at the maximum and minimum of the Fano resonance curve [20]. It shows at the right position the broad peak between 1 eV and 3 eV while a featureless shoulder centered at 0.7 eV seems to account for the two structures observed with high resolution at E_F and 280 meV. Even at 300 K the thermal broadening is negligible in comparison with the poor resolution of these data.

In order to investigate the temperature dependence of the Kondo peak in CeSi_2 , the $4f$ intensity has been extracted from the difference of high-resolution (18 meV) spectra excited with the He II and He I lines [22]. Fig. 7 (a)–(d) shows the evolution of these f -spectra between 15 K and 300 K. In the measure-

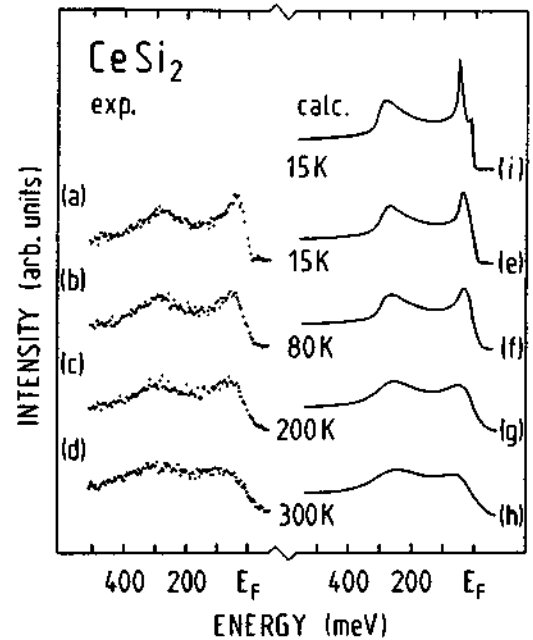


Fig. 7. Temperature dependence of the low-energy $4f$ excitations in the photoemission spectrum of CeSi_2 [22]. (a)–(d): Experimental $4f$ -contributions obtained from the difference of spectra recorded with the He II and He I lines. (e)–(h): Model calculations of the $4f$ intensity, including spin-orbit splitting, crystal-field splitting, influence of the temperature and instrumental broadening. (i) same calculation as curve (e) but without instrumental broadening.

ments performed at 15 K, the temperature is substantially lower than the Kondo temperature $T_K = 35$ K so that the thermal broadening is not influencing markedly the ground state. The corresponding $4f$ spectrum (a) shows the two low-energy peaks already observed in γ -Ce (Fig. 3), but now much better resolved. The spectral functions have been calculated in a formalism allowing us to take into account finite temperatures and including the crystal-field (CF) splitting [22]. For the lowest $f_{5/2}^1$ spin-orbit component, a CF splitting of 35 meV is assumed. The spectral function (i) calculated without instrumental broadening for 15 K shows that the lowest CF level gives rise to the important edge at E_F followed immediately by a sharp peak accounting for the excited CF level. When the instrumental broadening of 18 meV is included, the spectral function (e) shows only a single peak at E_F with an apparent broadening of the edge, in perfect agreement with the measured spectrum (a). For increasing temperatures, the formation of the singlet ground state is gradually hindered by the thermal population of non-singlet states. At $T > T_K$ the Kondo peak is washed out and the $f_{7/2}^1$ peak broadens. In fact the total $4f$ intensity in this 400 meV energy range is nearly temperature independent. A photoemission spectrum recorded with a resolution of a few tenths of eV will always show a single peak at about E_F , revealing no indication of this high-temperature collapse of the Kondo peak [3].

5. $4f$ hybridization in heavy rare earth systems

The alloy YbAl_3 displays many unconventional properties [23] reminiscent of those of Ce systems. This analogy originates most likely from similar hybridization mechanisms in both cases since the relevant f^{13} and f^{14} configurations of Yb and f^1 and f^0 of Ce have mirror properties as mentioned in section 2.

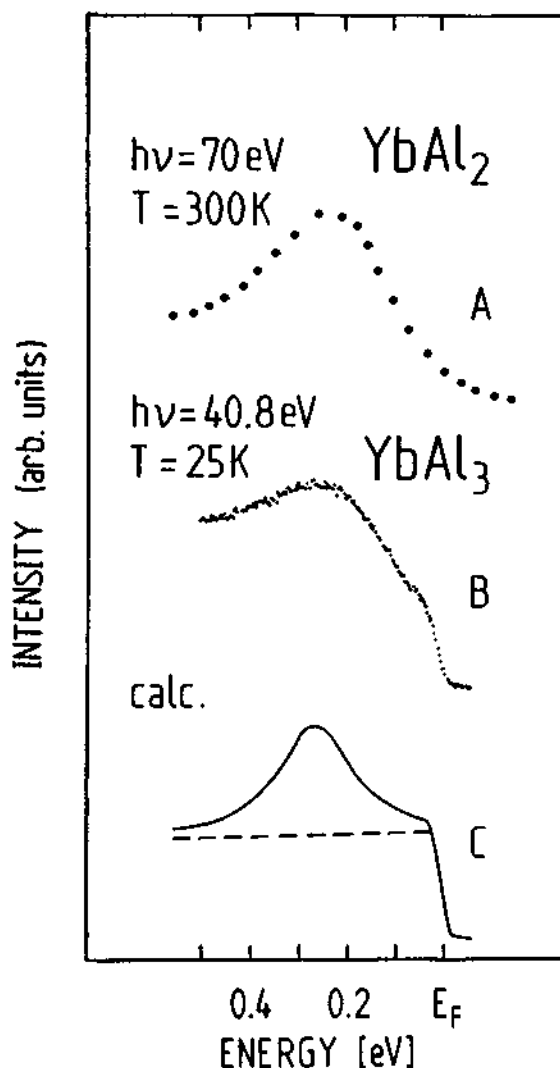


Fig. 8. Photoemission spectra of YbAl_2 and YbAl_3 in the low-energy range. A: spectrum measured with a resolution of 170 meV (after Ref. [24]). B: Spectrum measured with a resolution of 20 meV [25]. C: Model calculation of the high-resolution photoemission spectrum [25].

Exactly the same single-impurity model calculations can be used, this means for example in Fig. 1b that the photoemission spectrum is given by the BIS curve and the inverse photoemission spectrum by the XPS curve, provided that the labels $n - 1$ and $n + 1$ are exchanged. A first indication of this situation can be recognized in an early photoemission study of YbAl_2 [24]. The low-energy region of the spectrum measured in this work with a resolution of 170 meV is shown as curve A in Fig. 8. It appears clearly that the maximum of the peak which has mainly a $4f$ character is not located at E_F but 240 meV above it. This observation was contradicting the intuitive model of valence fluctuation requiring the pinning of the lowest $4f$ excitation to E_F and it was tentatively attributed to some incomplete final-state relaxation [24]. Fig. 8B shows a recent photoemission spectrum of YbAl_3 measured at 25 K with a resolution of 20 meV [25]. The peak is located at the same energy as in the spectrum of YbAl_2 , but it appears now clearly that it is extending up to the Fermi energy which cuts it. This means that this spectrum does not account for the excitation of a localized $4f$ level which is broadened by a short lifetime and a poor instrumental resolution. It is a real continuum of $4f$ excitations. This fact is confirmed by the observation of the continuation of these excitations in the

BIS spectrum [25] as a weak tail which corresponds to the occupied Kondo peak in Ce systems (see Fig. 1B). The curve C shows that the model calculation based on the single-impurity model provides a very good simulation of the photoemission spectrum. One obtains a very large value $\delta = 240$ meV corresponding to the position of the peak maximum and resulting from the small energy separation (200 eV) between the unhybridized f^{13} and f^{14} configurations and from the important hybridization strength (80 meV). With $n_f = 13.5$ it is a regime of intermediate valence which contrasts with the Kondo regime of Ce systems where n_f is always very close to an integral number.

The surprising aspect of these results is that a hybridization strength comparable to those found in Ce is obtained in Yb. The mixing mechanism results from the overlap of the $4f$ wave functions of the rare earth atoms with the wave functions of other symmetries belonging to neighbour atoms. From Ce to Yb, the extension of the $4f$ wave functions in the trivalent rare earths decreases by 30% [3]. One can anticipate a negligible $4f$ hybridization in Yb, in glaring contradiction with the previous analysis of the YbAl_3 spectra. In fact, starting from the trivalent state of Yb (f^{13}), the admixture of the f^{14} configuration increases the f -count ($n_f = 13.5$ in YbAl_3). The consequence is that the effective potential for $l = 3$ is weakened so that the $4f$ wave-function tail is enhanced. In Ce the situation is reversed: the hybridization decreases the f count and localizes more strongly the $4f$ states. A simple theoretical estimation for realistic f counts shows that this mechanism can fully compensate the lanthanide contraction so that the same hybridization strengths can occur in Ce and Yb systems [25].

6. Conclusion

In heavy-electron materials, the $4f$ character of the many-body ground state is concentrated in a very narrow energy region δ where the manifestations reminiscent of electrons with a huge effective mass take place. We have shown that conventional photoemission with a resolution much larger than δ display clearly only the excitations not directly related to the initial state. The low-energy $4f$ excitations reflecting directly the ground state and the excitations originating from crystal-field and spin-orbit splitting are all together observed as a single structure with shape and position largely determined by the instrumental resolution. This has contributed to the confusion prevailing for many years in this field.

We have presented examples demonstrating that a high resolution (< 20 meV) is necessary in order to probe correctly the low-lying excitations and to relate them safely to other properties close to the ground state. The temperature dependence of these many-body states reflecting their gradual transformation from a band-like to an atomic-like behaviour has been presented and discussed. We believe that a photoemission technique resolving excitations at the scale of thermal energies will markedly contribute to the elucidation of many further properties of highly correlated electrons.

The financial support from the Swiss National Science Foundation is greatly appreciated.

References

1. Madelung, O., Introduction to solid-state theory, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. II, (Springer, Berlin 1978) ch. 1.

2. Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths, Vol. 10, High Energy Spectroscopy (Edited by K. A. Gschneider, L. Eyring and S. Hufner), North Holland, Amsterdam (1987).
3. Baer, Y. and Schneider, W.-D. Ref. [2], Ch. 62.
4. Herbst, J. F. and Wilkins, J. W., Ref. [2], Ch. 68.
5. Schneider, W.-D., Delley, B., Wuilloud, E., Imer, J.-M. and Baer, Y., Phys. Rev. **B32**, 6819 (1985).
6. Janak, J. F., Phys. Rev. **B18**, 7165 (1978).
7. Gunnarsson, O. and Schönhammer, K., Ref. [2], Ch. 64.
8. Lee, P. A., Rice, T. M., Serene, J. W., Sham, L. J. and Wilkins, J. W., Comments Cond. Mat. Phys. **12**, 99 (1986).
9. Bickers, N. E., Cox, D. L. and Wilkins, J. W., Phys. Rev. Lett. **54**, 230 (1985).
10. Lynch, D. W. and Weaver, J. H., Ref. [2], Ch. 66.
11. Patthey, F., Delley, B., Schneider, W.-D. and Baer, Y., Phys. Rev. Lett. **55**, 1518 (1985).
12. Wieliczka, D. M., Olson, C. G. and Lynch, D. W., Phys. Rev. **B29**, 3028 (1984).
13. Wuilloud, E., Moser, H. R., Schneider, W.-D. and Baer, Y., Phys. Rev. **B28**, 7354 (1983).
14. Stewart, G. R., Rev. Mod. Phys. **56**, 755 (1984).
15. Patthey, F., Schneider, W.-D., Baer, Y. and Delley, B., Phys. Rev. **B34**, 2967 (1986).
16. Bredl, C. D., Steglich, F. and Schotte, K. D., Z. Phys. **B29**, 327 (1978).
17. Coqblin, B., Bhattacharjee, A. K., Jullien, R. and Flouquet, J., J. Phys. (Paris Colloq. **41**, C5-297 (1980).
18. Patthey, F., Schneider, W.-D., Baer, Y. and Delley, B., Phys. Rev. **B35**, 5903 (1987).
19. Parks, R. D., Raaen, S., den Boer, M. L., Chang, Y.-S. and Williams, G. P., J. Magn. Magn. Mat. **47-48**, 163 (1985).
20. Allen, J. W., Oh, S. J., Gunnarsson, O., Schönhammer, K., Maple, M. B., Torikachvili, M. S. and Lindau, I., Advances in Physics **35**, 275 (1986).
21. Yashima, H. and Satoh, T., Solid State Commun. **41**, 723 (1982).
22. Patthey, F., Schneider, W.-D., Baer, Y. and Delley, B., Phys. Rev. Lett. **58**, 2810 (1987).
23. Havinga, E. E., Buschow, K. H. J. and Van Daal, H. J., Solid State Commun. **13**, 621 (1973).
24. Kaindl, G., Reihl, B., Eastman, D. E., Mårtensson, N., Barbara, B., Penney, T. and Plaskett, T. S., Solid State Commun. **41**, 157 (1982).
25. Patthey, F., Imer, J.-M., Schneider, W.-D., Baer, Y., Delley, B. and Hullinger, F., Phys. Rev. **B36**, 7697 (1987).

A Simple Model Calculation for XPS, BIS and EELS 4*f*-Excitations in Ce and La Compounds

J.-M. Imer and E. Wuilloud*

Institut de Physique, Université de Neuchâtel, Switzerland

Received October 20, 1986

A simplified version of the Gunnarsson-Schönhammer calculation based on the single-impurity model of Anderson is proposed. By assuming that the band of extended states has an infinitely narrow width and by taking advantage of the high degeneracy of the *f*-level, this approach involves a very simple formalism and requires only elementary numerical calculations. The aim of this paper is to show that this model reproduces qualitatively the main features of XPS, BIS and EELS 4*f*-excitations of Ce- and La-systems and that it offers a very simple framework to understand how the different parameters of the single impurity model affect the spectra.

1. Introduction

The unusual behavior of the 4*f*-electrons in the Lanthanides and their compounds is the subject of numerous experimental and theoretical studies [1-3]. Especially spectroscopic results are difficult to interpret, due to the fact that the observed excitation spectra are related not only to the initial state but also to the final states. Among all theories proposed to explain the spectroscopic results of light rare earth compounds, the single-impurity model of Anderson in the formalism of Gunnarsson and Schönhammer (GS) [4, 5] has proven to be the most successful till now [6-9]. In this approach, the hybridization between 4*f*- and valence-states appears to be the key term of the Hamiltonian when compared to a purely atomic-like description of the 4*f*-states; the other interactions taken into account at the impurity site are essentially the Coulomb repulsion among the 4*f*-electrons and the attraction between the *f*-electrons and the core hole created in XPS and EELS final states.

The GS-calculation of excitation spectra involves rather long and complicated computations which certainly hinder its use in many experimental works. The aim of this paper is to propose a simplified version of the GS-approach, in which the numerical aspects

are nearly trivial. It has not the pretention to yield quite realistic predictions but it offers a very simple possibility to understand intuitively how the parameters entering the single-impurity model generate different types of spectra. The essential simplification is to consider that the extended valence states form a band of infinitely narrow width. In fact this approximation appears to be very similar to the calculations of Fujimori [10, 11], who presents a model where the 4*f* and ligand states are hybridized, or to the theory of excitation spectra in insulators of Kotani et al. [12] and Jo et al. [13], where a discrete band level is also considered as a limiting case.

It is interesting to notice [14] that the results obtained in the present calculation can also be directly deduced from the analytical expressions derived in the GS approach [4] by reducing the bandwidth to zero. This agreement is gratifying.

In our simple theory of 4*f*-electron systems, we allow for double occupancy of the 4*f*-level in the ground state and we take advantage of the high degeneracy N_f of the *f*-level to consider $1/N_f$ as a small parameter. In the zero bandwidth limit, the Anderson single-impurity Hamiltonian used to calculate electronic spectra ([4], Eq. (2.4)) can be written as

$$H = H_0 + V \sum_{\nu=1}^{N_f} \int d\rho (f_{\nu}^{\dagger} a_{\rho\nu} + \text{H.c.}) \quad (1)$$

* Present address: CRAM, Département de Physique, Université Laval, Ste-Foy, Québec, Canada

where

$$H_0 = \varepsilon_0 \sum_{\nu=1}^{N_f} \int d\rho a_{\rho\nu}^+ a_{\rho\nu} + [\varepsilon_f - U_{fc}(1 - a_c^+ a_c)] \sum_{\nu} f_{\nu}^+ f_{\nu} + 1/2 U \sum_{\nu\mu} f_{\nu}^+ f_{\nu} f_{\mu}^+ f_{\mu} + \varepsilon_c a_c^+ a_c. \quad (2)$$

The index ρ has been introduced here to label the valence states which all have the same energy ε_0 . If we place the origin of our single-particle energy scale at ε_0 , the first term of H_0 , which is the total energy of the unhybridized band electrons, disappears. A f -state has the energy ε_f and the operator f_{ν} annihilates a f -electron of quantum number ν , which is a combined index for the azimuthal and spin degeneracies. U_{fc} is the energy lowering of a f -state when a core hole is created by the operator a_c . The repulsion energy between the f -electrons on the same site (impurity) is given by the third term of H_0 where U is the f - f Coulomb correlation energy. Finally, V (which we have chosen positive), is the hybridization matrix element between one f -electron and one band state. This Hamiltonian does not take into account the electron-phonon interactions ($T=0$) and the spin-orbit coupling ($N_f=14$).

2. Ground State

One can express the ground state of H as a linear combination of the eigenstates of H_0 (unhybridized Hamiltonian) $|g^i\rangle$ where the index i gives the number of unhybridized f -electrons. In La- and Ce-systems, the choice of these basis states can be limited to $i=0, 1, 2$ by the fact that the weight of configurations with more than two f -electrons remains negligible since the Coulomb repulsion U is much greater than V and ε_f . In order to express these states it is convenient to introduce the following operator:

$$R = \sum_{\nu=1}^{14} \int_0^B d\rho f_{\nu}^+ a_{\rho\nu}. \quad (3)$$

It has to be noted that R involves only the occupied part of "the band" (the states with $\rho \leq B$). This approximation is justified by the fact that a configuration with one electron above the Fermi level couples with a strength $1/\sqrt{N_f}$ weaker than those we are considering here [5], and therefore can be neglected.

In $|g^0\rangle$ the core level and the conduction states for $\rho \leq B$ are occupied and the f -level is empty.

$$|g^1\rangle = 1/\sqrt{N_f B} R |g^0\rangle \quad (4)$$

contains one f -electron and one hole in the part of the band occupied in the initial state, and finally

$$|g^2\rangle = 1/\sqrt{2N_f B} R^2 |g^0\rangle \quad (5)$$

represents a state with two holes in the band and two occupied f -states. All these states are normalized to one. At this point, one has to notice that this model makes no distinction between insulators and metals. The nondiagonal matrix elements of H in this basis are

$$\langle g^1 | H | g^0 \rangle = V \langle g^1 | R | g^0 \rangle = V \sqrt{N_f B} \equiv \Delta, \quad (6)$$

$$\langle g^2 | H | g^1 \rangle = \sqrt{2} \Delta. \quad (7)$$

The complete matrix of H in the basis $\{|g^i\rangle\}$ is given by

$$\begin{bmatrix} 0 & \Delta & 0 \\ \Delta & \varepsilon_f & \sqrt{2}\Delta \\ 0 & \sqrt{2}\Delta & 2\varepsilon_f + U \end{bmatrix}. \quad (8)$$

The constant energy ε_c of the core level has not been written explicitly.

The diagonalization of this Hamiltonian requires only to solve an equation of the third degree which yields three energy eigenvalues. The lowest one is the energy E_G of the ground state for which it is straightforward to calculate the coefficients in the expression of the corresponding wave function:

$$|G\rangle = \sum_{i=0}^2 s_i |g^i\rangle. \quad (9)$$

The number of occupation of the f -level is

$$n_f = |s_1|^2 + 2|s_2|^2 \quad (10)$$

which is often useful to characterize a ground state.

3. Excitation Spectra

a) XPS Core Level Spectra

The photoemission process of an electron from a core level is described by the operator

$$T = \sum_{\nu} \Psi_{E_{\nu}}^+ a_c \quad (11)$$

where $\Psi_{E_{\nu}}^+$ is the creation operator of the free photoelectron with kinetic energy E .

In the sudden approximation, the spectral function has the following form:

$$I(\varepsilon) = \sum_i |\langle \Phi^i | T | G \rangle|^2 \delta(\varepsilon - E_G + E_i) \quad (12)$$

where ε is the difference between the kinetic energy of the photoelectron and the energy of the absorbed photon. $|\Phi^i\rangle$ are the wave functions of the final states including the photoelectron. We assume that $|\Phi^i\rangle$ can be written as

$$|\Phi^i\rangle = 1/\sqrt{N_f} \sum_{\nu} \Psi_{E\nu}^+ |F^i\rangle \quad (13)$$

in which $|F^i\rangle$ are now the eigenstates of H with $N-1$ electrons:

$$H|F^i\rangle = E_i|F^i\rangle. \quad (14)$$

Now the spectral function becomes:

$$I(\varepsilon) \sim \sum_i |\langle F^i | a_c | G \rangle|^2 \delta(\varepsilon - E_G + E_i). \quad (15)$$

In order to express $|F^i\rangle$, we introduce a set of basis states which are eigenstates of H_0 with one core hole:

$$|h^0\rangle = a_c |g^0\rangle, \quad (16)$$

$$|h^1\rangle = 1/\sqrt{N_f} B R |h^0\rangle, \quad (17)$$

$$|h^2\rangle = 1/\sqrt{2N_f} B R |h^1\rangle. \quad (18)$$

The matrix of H in the basis $\{|h^i\rangle\}$ is:

$$\begin{bmatrix} 0 & \Delta & 0 \\ \Delta & \varepsilon_f - U_{fc} & \sqrt{2}\Delta \\ 0 & \sqrt{2}\Delta & 2(\varepsilon_f - U_{fc}) + U \end{bmatrix}. \quad (19)$$

This matrix is identical to the one established for the ground state if $\varepsilon_f - U_{fc}$ is replaced by ε_f .

It is easy to calculate the eigenvalues E_i and the coefficients t_{ij} determining the final states:

$$|F^i\rangle = \sum_{j=0}^2 t_{ij} |h^j\rangle. \quad (20)$$

The spectral function is simply

$$I(\varepsilon) \sim \sum_{i=0}^2 \left| \sum_{j=0}^2 t_{ij} s_j \right|^2 \delta(\varepsilon - E_G + E_i). \quad (21)$$

This description of XPS core level spectra yields the relative intensities of three discrete transitions at the energies $E_G - E_i$.

b) EELS Core Level Spectra

In EELS the sample is bombarded with monoenergetic electrons which induce electronic transitions from a core level to an unoccupied outer level. Here

we are interested in final states where the excited electron occupies a state of f -symmetry. The operator of this spectroscopy is

$$T = \sum_{\mu\nu} \Psi_{E'\mu}^+ f_{\nu}^+ a_c \Psi_{E\nu} \quad (22)$$

where E is the energy of the incoming electron and E' its residual energy after having induced an electronic transition.

The initial state with the fast incoming electron is

$$|\Phi_G\rangle = 1/\sqrt{N_f} \sum_{\nu} \Psi_{E\nu}^+ |G\rangle \quad (23)$$

and the final states have the form:

$$|\Phi^i\rangle = 1/\sqrt{N_f} \sum_{\nu} \Psi_{E'\nu}^+ |F^i\rangle \quad (24)$$

in which $|F^i\rangle$ are eigenstates of H with one core hole and one additional f -electron. We can now calculate the spectral function

$$I(\varepsilon) \sim \sum_i |\langle F^i | \sum_{\nu} f_{\nu}^+ a_c | G \rangle|^2 \delta(\varepsilon - E_G + E_i) \quad (25)$$

where $\varepsilon = E' - E$.

In order to develop $|F^i\rangle$ we have to choose a basis $\{|h^i\rangle\}$ of eigenstates of H_0 with one core hole:

$$|h^1\rangle = 1/\sqrt{N_f} \sum_{\nu} f_{\nu}^+ a_c |g^0\rangle, \quad (26)$$

$$|h^2\rangle = 1/\sqrt{N_f} B R |h^1\rangle, \quad (27)$$

$$|h^3\rangle = 1/\sqrt{2N_f} B R |h^2\rangle. \quad (28)$$

In this basis the useful expressions for the Hamiltonian and the spectral function are:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_f - U_{fc} & \Delta & 0 \\ \Delta & 2(\varepsilon_f - U_{fc}) + U & \sqrt{2}\Delta \\ 0 & \sqrt{2}\Delta & 3(\varepsilon_f - U_{fc}) + 3U \end{bmatrix}, \quad (29)$$

$$I(\varepsilon) \sim \sum_{i=1}^3 \left| \sum_{j=0}^2 t_{ij+1} s_j \right|^2 \delta(\varepsilon - E_G + E_i) \quad (30)$$

where the coefficients t_{ij} are defined by:

$$|F^i\rangle = \sum_{j=1}^3 t_{ij} |h^j\rangle. \quad (31)$$

In XAS the final eigenstates of H can be expressed in the same basis $\{|h^i\rangle\}$ presented here: consequently (29) and (30) can be applied to this process too.

c) 4f Photoemission Spectra

The photoemission process of a 4f-electron is described by the following operator:

$$T = \sum_{\nu} \Psi_{E\nu}^+ f_{\nu} \quad (32)$$

in which $\Psi_{E\nu}^+$ is the creation operator of the photoelectron of energy E .

As in XPS core level excitations, the final states including the photoelectron can be written as

$$|\Phi^i\rangle = 1/\sqrt{N_f} \sum_{\nu} \Psi_{E\nu}^+ |F^i\rangle \quad (33)$$

where $|F^i\rangle$ and E_i are eigenstates and eigenenergies of H for $N-1$ electrons. Thus the spectral function we need to calculate is

$$I(\epsilon) = \sum_i |\langle \Phi^i | T | G \rangle|^2 \delta(\epsilon - E_G + E_i) \quad (34)$$

This function becomes:

$$I(\epsilon) \sim \sum_i |\langle F^i | \sum_{\nu} f_{\nu} | G \rangle|^2 \delta(\epsilon - E_G + E_i) \quad (35)$$

where we have used (32) and (33).

Introducing the suitable unhybridized basis states,

$$|h^0\rangle = 1/\sqrt{N_f B} \sum_{\nu} \int_0^B d\rho a_{\rho\nu} |g^0\rangle, \quad (36)$$

$$|h^1\rangle = 1/\sqrt{N_f B R} |h^0\rangle, \quad (37)$$

$$|h^2\rangle = 1/\sqrt{2N_f B R} |h^1\rangle \quad (38)$$

one obtains the following matrix element of H :

$$\begin{bmatrix} 0 & \Delta & 0 \\ \Delta & \epsilon_f & \sqrt{2}\Delta \\ 0 & \sqrt{2}\Delta & 2\epsilon_f + U \end{bmatrix}. \quad (39)$$

One has to notice that we find the same matrix as for the ground state, so that the lowest final state has the same energy as the ground state and consequently produces a line at the energy zero.

If we write now the final states in the form:

$$|F^i\rangle = \sum_{j=0}^2 t_{ij} |h^j\rangle \quad (40)$$

the spectral function is given by:

$$I(\epsilon) \sim \sum_{i=0}^2 |t_{i0} s_1 + \sqrt{2} t_{i1} s_2|^2 \delta(\epsilon - E_G + E_i). \quad (41)$$

d) BIS Spectra

In BIS the sample is bombarded with electrons which make radiative decays (of energy $\hbar\omega$) to low lying unoccupied states. Since we are only interested in transitions to f -symmetry states, this process is described by the operator

$$T = \sum_{\nu} f_{\nu}^+ \Psi_{E\nu} \quad (42)$$

where $\Psi_{E\nu}$ is the annihilation operator of the incoming electron of kinetic energy E .

The initial state is:

$$|\Phi_G\rangle = 1/\sqrt{N_f} \sum_{\nu} \Psi_{E\nu}^+ |G\rangle \quad (43)$$

thus we have

$$T|\Phi_G\rangle = 1/\sqrt{N_f} \sum_{\nu} f_{\nu}^+ |G\rangle \quad (44)$$

and the spectral function we need is:

$$I(\epsilon) \sim \sum_i |\langle F^i | \sum_{\nu} f_{\nu}^+ | G \rangle|^2 \delta(\epsilon + E_G - E_i) \quad (45)$$

with $\epsilon = E - \hbar\omega$.

In this case one has to develop the final states $|F^i\rangle$ on the following set of eigenstates of H_0 :

$$|h^1\rangle = 1/\sqrt{N_f} \sum_{\nu} f_{\nu}^+ |g^0\rangle, \quad (46)$$

$$|h^2\rangle = 1/\sqrt{N_f B R} |h^1\rangle, \quad (47)$$

$$|h^3\rangle = 1/\sqrt{2N_f B R} |h^2\rangle \quad (48)$$

so that

$$|F^i\rangle = \sum_{j=1}^3 t_{ij} |h^j\rangle. \quad (49)$$

As previously the three eigenstates of H are directly obtained from the diagonalization of the following matrix which is similar to the one found in EELS (29), except the parameter U_{fc} along the diagonal.

$$\begin{bmatrix} \epsilon_f & \Delta & 0 \\ \Delta & 2\epsilon_f + U & \sqrt{2}\Delta \\ 0 & \sqrt{2}\Delta & 3\epsilon_f + 3U \end{bmatrix}. \quad (50)$$

Finally, one obtains the spectral function

$$I(\epsilon) \sim \sum_{i=1}^3 \left| \sum_{j=0}^2 t_{ij+1} s_j \right|^2 \delta(\epsilon + E_G - E_i). \quad (51)$$

4. Results

It is usual to characterize by the label f^n the basis states $|g^n\rangle$ and $|h^n\rangle$ corresponding to configurations with an integral number n of f -electrons. In order to simplify the discussion of the results of our calculations presented in this section, it is convenient to maintain this notation for hybridized eigenstates with fractional f -populations. We shall call " f^n -configuration" an eigenstate in which for example the $|g^n\rangle$ contribution strongly dominates. One has to keep in mind that this notation becomes misleading and must be avoided when the mixing is so strong that the weights of two configurations become comparable.

Figure 1 shows the eigenvalues $E_n(\varepsilon_f)$ of the final states achieved in 4*f*-photoemission spectra (left and lower scales). ε_f is varied from -20 eV to 10 eV while the other parameters are kept constant. The dashed lines correspond to the eigenvalues E_n^0 of the unhybridized Hamiltonian which are given by the equation $E_n^0 = n\varepsilon_f + n(n-1)U/2$. The full curves are obtained from the diagonalization of the Hamiltonian (39). The effect of hybridization is spectacular near the crossing of the pure configuration energies where the degeneracy is suppressed and the mixing maximal. In the example of Fig. 1 where $\Delta = 1.5$ eV, the splitting of the energies at the $f^0 - f^1$ and $f^1 - f^2$ crossing points is about 2 and 4 eV respectively. As already mentioned in Sect. 3e), the lowest curve represents the ground state energy. If we consider now the right and upper scales of Fig. 1, the curves account for the eigenvalues of H with the core hole created in a XPS process. This situation results simply from the fact that the presence of a core hole shifts the total energy by ε_c and the energy of each f -electron by U_{fc} (19).

For the spectroscopic processes adding one electron to the f -shell, the situation is quite similar and will not be discussed in detail. Figure 2 displays the variation of the EELS (right and upper scales) and BIS (left and lower scales) final state energies as a function of ε_f , where now the relevant basis states correspond to the pure f^1 , f^2 and f^3 configurations.

In Ce and its compounds, the value of ε_f is usually of the order of -1 eV [5]. According to Fig. 1, the strong mixing between the pure f^0 and f^1 configurations gives rise to the two lowest 4*f*-photoemission final states while the third state is a nearly pure f^2 configuration. Since U_{fc} is of the order of 10 eV, in XPS core level final states the $f^1 - f^2$ coupling is very important while the f^0 configuration remains rather unaffected by the hybridization. In the BIS final states the mixing is weak (Fig. 2) so that the energy difference between f^1 and f^2 final states is approximately $\varepsilon_f + U$. The EELS final states of Ce-systems

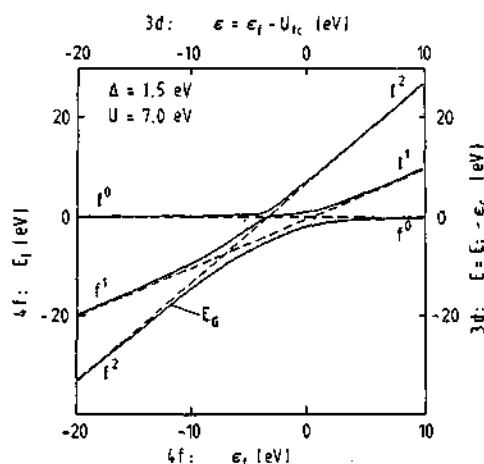


Fig. 1. The ε_f dependence of the energies E_i of the 4*f*- (left and lower scales) and 3*d*- (right and upper scales) photoemission final eigenstates. The parameters are $\Delta = 1.5$ eV and $U = 7$ eV. The lowest curve describes the ground state energy. The dashed lines correspond to $\Delta = 0$

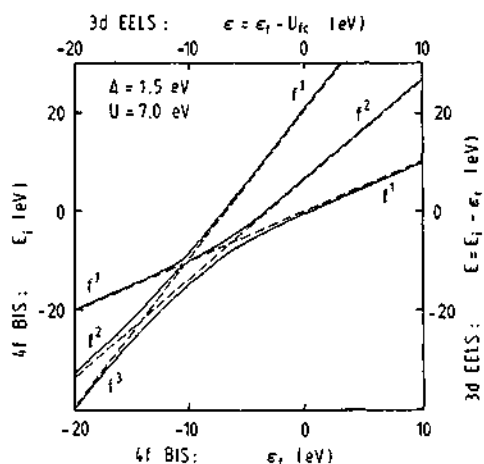


Fig. 2. The ε_f dependence of the energies E_i of the BIS (left and lower scales) and core EELS (right and upper scales) final eigenstates. The parameters are $\Delta = 1.5$ and $U = 7$ eV. The dashed lines correspond to $\Delta = 0$

are found at $\varepsilon_f - U_{fc} = -11$ eV in Fig. 2 which shows that hybridization is important in the three states.

A quite different situation is encountered in La-systems. The typical value of ε_f is 10 eV so that the ground state is essentially a f^0 configuration. Since the value of U_{fc} has usually the same magnitude as ε_f , the pure f^0 and f^1 final states in XPS core levels are degenerate, allowing for a strong mixing of these two configurations [15, 16]. The observation of two peaks in XPS 3*d*-levels of La-systems with nearly pure f^0 initial states has been for many years a puzzling problem which appears now to have a very simple explanation.

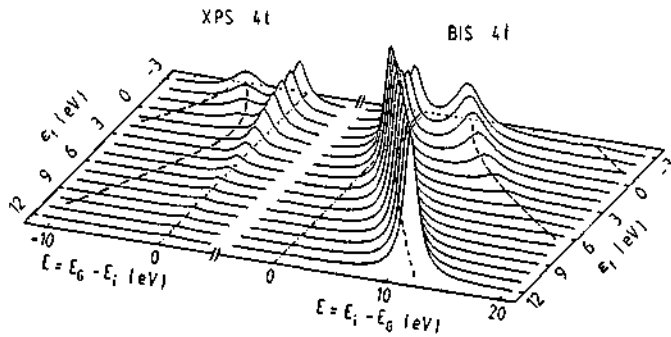


Fig. 3. The 4*f* contribution to the valence photoemission and BIS spectra as a function of ϵ_f ($\Delta=1.5$ eV, $U=7$ eV). The lines are broadened with Lorentzians of 1.5 and 3 eV FWHM for the lower and higher excited final states respectively

So far only the energies of the different excitations have been discussed. In order to predict the spectra, the spectral functions giving the relative intensities of the final states must be calculated. Figure 3 presents the 4*f* photoemission and BIS spectra for different values of ϵ_f . Since the model yields only discrete lines, we have introduced a Lorentzian broadening to simulate the real shape of the spectra and to take account of the lifetime and instrumental broadenings. A satisfactory agreement with experiment is obtained by choosing a FWHM of 1.5 eV for the peaks near the Fermi edge (origin of the energy scale) and of 3 eV for those at higher energies. The relative intensities of the BIS and PES spectra are arbitrary. For values of ϵ_f larger than 6 eV, the BIS spectra contain only one peak located nearly exactly at ϵ_f and accounting for a f^1 final state while the XPS spectra show no sizable f -intensity. This is the typical situation encountered in La-systems where only a relative sharp resonance between 5 and 10 eV is observed [17, 9]. When ϵ_f decreases, the f^1 BIS structure approaches the zero energy and a second BIS peak corresponding to the f^2 final state gains intensity. Simultaneously in the photoemission spectra appears the well known double structure formed by the f^0-f^1 mixing. The peak pinned at the Fermi energy has the same symmetry as the ground state and has been shown in the GS-approach to correspond to a "Kondo peak". The second maximum located a few eV below E_F is sometimes called ionization peak since it accounts for a pure f^0 final state in the limit $\Delta=0$. These two structures have been quite often observed in the experimental spectra of many metallic Ce-compounds [18, 19].

Figure 4 shows the evolution of the XPS core level spectra with ϵ_f . A FWHM of 3 eV has been chosen for the Lorentzian line broadening of the final states with predominant f^2 character, in order to account for the multiplets, while the other peaks have a

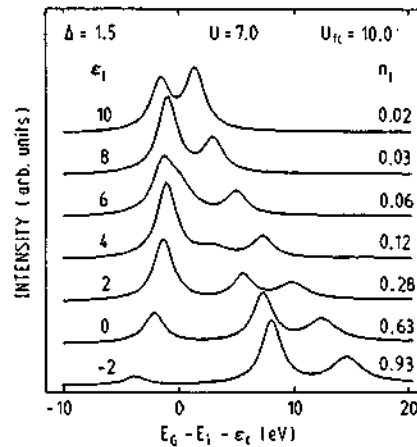


Fig. 4. The ϵ_f dependence of the core XPS spectra ($\Delta=1.5$ eV, $U=7$ eV, $U_{fc}=10$ eV). The lines are broadened with a Lorentzian of 3 eV FWHM then the f^2 character is dominating and of 2 eV elsewhere

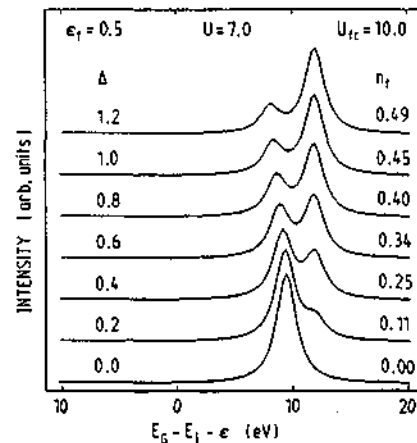


Fig. 5. Core EELS spectra as a function of Δ ($\epsilon_f=0.5$ eV, $U=7$ eV, $U_{fc}=10$ eV). The lines are broadened with a Lorentzian of 2 eV FWHM when the f^1 configuration is dominating and of 3 eV elsewhere

FWHM of 2 eV. For $\epsilon_f=10$ eV, the two pure final states f^0 and f^1 are degenerate (Fig. 1) so that they couple very strongly and the spectrum shows two structures having approximately the same intensity. A typical illustration of this situation is given by the experimental spectrum of La_2O_3 [9]. In the spectral functions calculated for $\epsilon_f=-2$ eV and 0 eV, the three final states have enough intensity to be observed. The first on the left has a rather pure f^0 character since it is well separated (10 eV) from the two structures formed by a f^1-f^2 mixing. This type of spectral functions display the usual feature observed in XPS 3*d*-level spectra of many insulating and metallic Ce-compounds [7, 20].

The behaviour of EELS spectra of a core level for different values of Δ is displayed in Fig. 5. Since

ε_f has been set at 0.5 eV, in the limit $\Delta=0$ the ground state is a pure f^0 configuration and as expected the spectrum shows only a pure f^1 final state. For the values of the parameters used in this example, the energy difference between the unhybridized f^2 and f^1 EELS final states is negative ($\varepsilon_f - U_{fc} = -2.5$ eV) so that the f^2 structure appears on the right (weaker binding energy) of the f^1 peak. The increase of Δ has two consequences on the spectra: the energy separation between the two maxima becomes greater and the intensity is transferred from the f^1 to the f^2 structure. The spectrum with $\Delta=1.2$ eV corresponds approximately to the situation encountered in CeO₂ [20]. It is interesting to notice that when the two peaks have approximately the same intensity for $\Delta=0.6$ eV, the occupation number of the f -level is only $n_f=0.34$.

5. Discussion and Conclusion

It is obvious that this simple calculation based on the single-impurity model treated in the zero band width limit can not be very realistic when compared to the GS-approach. The most important drawback resulting from this simplification is that the spectral density is only distributed on three discrete energies. The energy regions of high intensity in the experimental spectra are correctly predicted by this infinitely narrow lines, but we lose any information about the details of the continuous distribution resulting from the energy dispersion of the band states. To a certain extent we have simulated the real feature of the spectra by Lorentzian broadenings of suitable width.

For metals the limitation resulting from the zero band width approximation becomes glaring in the range of the very low-energy excitations reflected by the Kondo peak [4]. In the limit $-\varepsilon_f \gg \Delta$ (spin fluctuation limit, $n_f \simeq 1$), our model predicts one "metallic" line at E_F in photoemission spectra and one line at the small energy δ above E_F in BIS spectra. This energy δ defining the Kondo temperature is the lowering of the ground state energy resulting from the hybridization. In the spin fluctuation limit we find with our model the following expression for the Kondo temperature:

$$\delta = \Delta^2 / |\varepsilon_f|. \quad (52)$$

This expression can also be derived directly from the GS-approach by calculating the relation (3.12) of [4] for an infinitely narrow band. The expression of the Kondo temperature within the same limit but for a finite bandwidth B is [4]:

$$\delta = B \exp[\varepsilon_f / \Delta]. \quad (53)$$

The numerical values of δ obtained with (52) and (53) are very different.

It is straightforward to use our simple model to describe the excitation spectra in insulators like CeO₂ and La₂O₃ which would have a f^0 configuration without hybridization. In this case the origin of the excitation energies coincides with the top of the valence band. One has to remain cautious in the case of insulators with a ground state of f^1 character in the limit $\Delta=0$ and the consequence of a gap in the density of extended states should be carefully investigated within the single impurity model.

Despite the limitations resulting from the assumption of an infinitely narrow band, our model appears to explain qualitatively the most important features observed in the experimental spectra of La and Ce systems. This success must be attributed to the fact that it takes fully into account the fundamental mechanism of hybridization in the simplest possible formalism. Furthermore, if the resolution of the spectra is larger than δ , the band width can be ignored in the ground state calculation of metals since hybridization is mainly confined within a binding energy range δ from the Fermi edge. Finally, if the multiplet splitting is discarded, this model can be adapted to other f -populations and used to simulate the spectra of other elements of the beginning and the end of the lanthanide serie. It has also been applied to the $5f$ -states in U -compounds and for reasonable values of the parameters, the characteristic features of different types of experimental spectra could be reproduced [21].

The authors would like to thank Y. Baer and H. Beck for stimulating discussions and W.-D. Schneider for a critical reading of the manuscript. The financial support from the Swiss National Science Foundation is gratefully acknowledged.

References

1. Valence fluctuations in solids. Falicov, L.M., Hanke, W., Maple, M.B. (eds.). Amsterdam: North-Holland 1981
2. Valence instabilities. Wachter, P., Boppert, H. (eds.). Amsterdam: North-Holland 1982
3. International Conference on Valence Fluctuations. Müller-Hartmann, E., Roden, B., Wohlleben, D. (eds.). Amsterdam: North-Holland 1985
4. Gunnarsson, O., Schönhammer, K.: Phys. Rev. B28, 4315 (1983)
5. Gunnarsson, O., Schönhammer, K.: Phys. Rev. B31, 4815 (1985)
6. Fuggle, J.C., Hillebrecht, F.U., Esteva, J.-M., Karnatak, R.C., Gunnarsson, O., Schönhammer, K.: Phys. Rev. B27, 4637 (1983)
7. Fuggle, J.C., Hillebrecht, F.U., Zolnierok, Z., Lässer, R., Freiburg, Ch., Gunnarsson, O., Schönhammer, K.: Phys. Rev. B27, 7330 (1983)
8. Hillebrecht, F.U., Fuggle, J.C., Sawatzky, G.A., Campagna, M., Gunnarsson, O., Schönhammer, K.: Phys. Rev. B30, 1777 (1984)
9. Schneider, W.-D., Delley, B., Wuilloud, E., Imer, J.M., Baer, Y.: Phys. Rev. B32, 6819 (1985)

10. Fujimori, A.: Phys. Rev. B27, 3992 (1983)
11. Fujimori, A., Weaver, J.H.: Phys. Rev. B32, 3422 (1985)
12. Kotani, A., Mizuta, H., Jo, T., Parlebás, J.C.: Solid State Commun. 53, 805 (1985)
13. Jo, T., Kotani, A.: Solid State Commun. 54, 451 (1985)
14. Beck, H.: Private communication
15. Signorelli, A., Hayes, R.G.: Phys. Rev. B8, 81 (1973)
16. Suzuki, S., Ishii, T., Sagawa, T.: J. Phys. Soc. Jpn. 37, 1334 (1974)
17. Riehle, F.: Jpn. J. Appl. Phys. 17, Suppl. 17-2, 314 (1978)
18. Mårtensson, N., Reihl, B., Parks, R.D.: Solid State Commun. 41, 573 (1982)
19. Wieliczka, D., Weaver, J.H., Lynch, D.W., Olson, C.G.: Phys. Rev. B26, 7056 (1982)
20. Wuilloud, E., Delley, B., Schneider, W.-D., Baer, Y.: Phys. Rev. Lett. 53, 202 (1984)
21. Wuilloud, E.: Thesis, University of Neuchâtel (1985)

J.-M. Imer
Institut de Physique
Université de Neuchâtel
CH-2000 Neuchâtel
Switzerland

E. Wuilloud
CRAM
Department of Physics
University of Laval
Ste-Foy, Quebec
Canada