

L3 - XANES解析によるCeの中間価数の測定

桑野, 範之

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

斉藤, 裕俊

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : キヤノン (株)

梅尾, 和則

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

板倉, 賢

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/17149>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 11 (2), pp.195-200, 1989-09-01. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン :

権利関係 :

L₃-XANES 解析による Ce の中間価数の測定

桑野 範之*・斉藤 裕俊⁺・梅尾 和則**
板倉 賢*・沖 憲典*

(平成元年5月31日受理)

Measurements of Mixed Valences of Ce by L₃-XANES Analysis

Noriyuki KUWANO, Yasutoshi SAITO, Kazunori UMEO
Masaru ITAKURA and Kensuke OKI

The values for Ce-valences in Ce sulfates, Ce-oxide and Pd-Ce alloys were measured from the L₃-XANES spectra. The XANES spectra were analyzed by a profile-fitting method with the standard assignments of the white lines. The valences of Ce in Ce(SO₄)₂·nH₂O and CeO₂ were determined to be 3.43±0.06, 3.33±0.04, respectively, which are far small compared with those estimated from the compositions. The discrepancy may be due to many-body-electron effects. It was confirmed that the relative values for valence of Ce in Pd-Ce alloys can be determined within the accuracy of ±0.01. The present analysis revealed that the Ce valence decreases with Ce concentration in Pd-Ce alloys and has the dependency on the degree of order in L-Pd₅Ce.

1. 緒 言

Ce 原子は Xe 殻の外側に 4f¹5d¹6s² の電子配置をもち、合金中では 5d, 6s 電子は放出されて伝導電子となる。しかし、4f 電子のエネルギー準位はフェルミエネルギーに近いので、電子は伝導帯と 4f 準位の間を往復し、4f 電子の数は時間的に変化する。この現象は価数揺動と呼ばれる。4f 電子数が変化すれば当然 Ce の価数も変化し、時間平均した価数(以後、これを“価数”と呼ぶ)は通常 3 価と 4 価の中間の値をとるので、中間価数と呼ばれている。また、この 4f 電子はエネルギー的に不安定なので、圧力や他の成分原子の影響などの外的要因によって 4f-伝導帯の遷移確率が変化し、Ce の価数が変動することになる。いくつかの Ce 化合物で報告されている高密度近藤効果なども 4f 電子に起因すること¹⁾²⁾が知られており、このような特異な物性を理解する上で Ce の価数を正確に知ることはきわめて重要である。

Ce をはじめとする価数揺動状態にある希土類元素

*総合理工学研究科材料開発工学専攻

⁺同上修士課程(現在 キヤノン(株))

**同上修士課程

の価数はこれまで、格子定数のベガード則からのずれから見積るなど間接的な方法³⁾⁴⁾がとられてきたが、求められる価数変化は過大に評価されることがわかり、問題となっている。これに対し、近年では光電子分光法や X 線吸収スペクトル法(X-ray Absorption Spectroscopy: XAS)により、Ce の価数を直接求めることが試みられている。特に、シンクロトロン放射光を利用した XAS によって高い分解能で中間価数状態を測定することが可能となってきた。しかしこの場合も、スペクトルの解析方法は研究者によって異なり、同じ物質でも求められる価数の絶対値は必ずしも一致していない。そこで我々は、Ce の価数を導出するために、L₃ 吸収スペクトルを精度良く解析できるコンピュータープログラムを作成し、それをいくつかの Pd-Ce 合金や Ce 化合物に適用し、それらに含まれる Ce の価数の導出を試みた。

2. 実 験

2-1 試料作製

金属 Pd (99.99%) と金属 Ce (99.9%) を目的組成 (Pd₇Ce, Pd₅Ce, Pd₃Ce, Pd₅Ce₃, PdCe) になるように秤量し、アーク溶解によって Pd-Ce 合金を作製した。

これらの合金試料は薄板状に切り出した後、真空封入して所定の温度で均一化焼鈍を施した。これから200メッシュ (0.074mm φ) 以下の粉末試料を作製し、真空封入を行い、均一化焼鈍と同じ温度で再び焼鈍し、XAS 用試料とした。粉末試料はアルゴン雰囲気で作製するなど、試料の酸化にはじゅうぶんに注意した。各粉末試料についてX線ディフラクトメーター法によって目的の中間相が得られているかを確かめた。

これとは別に比較のため、Ce₂(SO₄)₃nH₂O (n = 7 ~ 8), Ce(SO₄)₂nH₂O (n = 3 ~ 4), CeO₂ (いずれも和光純薬工業(株)製特級試薬) の粉末試料を用意した。

2-2 XASスペクトル測定

XAS スペクトルは、文部省高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の BL-7C で測定した。BL-7C の測定系は、Fig. 1 に示すように光源、モノクロメーター、スリット、イオンチェンバーから成っている。光源の電子エネルギーは 2.5GeV、スペクトル測定中のビーム電流は 150~250mA であった。本研究では Si (111) 2 結晶モノクロメーター (最小ステップ角度 : 1/36000°, エネルギー分解能 : 6000eV 付近で約 0.6eV) を用い、20.483~19.921° (約 5680~5800eV) までの範囲を 0.002°ステップで測定した。このステップ幅は入射 X 線のエネルギーに換算すると約 0.54eV に対応する。1 ステップ当りの測定時間は 2 sec とした。硫酸塩試料と酸化物試料は大気中で、合金試料は真空中で測定した。

3. 解析方法

3-1 理論

強度 I_0 の X 線を厚さ t の試料に入射したとき、透過 X 線の強度は次式で表わされる。

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (1)$$

ここで、 μ は吸収係数である。よって $\ln(I_0/I)$ は μ に比例する。Fig. 2 に Pd-Ce 合金における Ce L₃ 吸収端付近の吸収スペクトルの観測例を示す。縦軸は $\ln(I_0/I)$ 、横軸は入射 X 線のエネルギーである。吸収端付近の約 50eV の部分は XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), それより高エネルギーの領域は EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ばれる。合金の XANES スペクトルの主な構成要素は、吸収端部分、連続吸収部分、バック

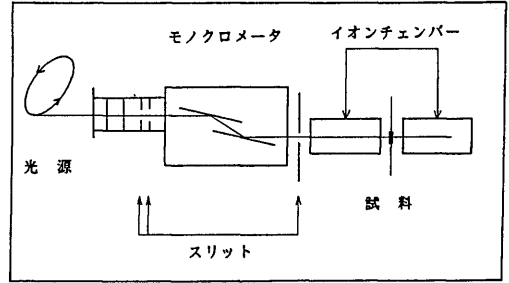


Fig. 1 Layout of the beam-line BL-7C, the Photon Factory, National Laboratory for High Energy Physics

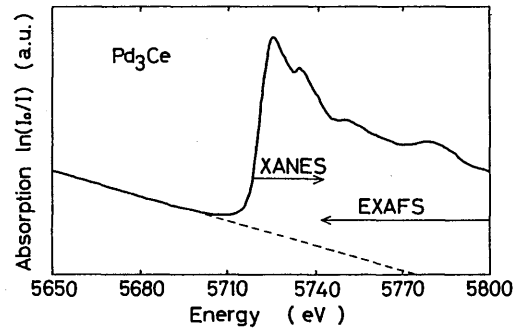


Fig. 2 An example of the Observed XAS spectrum for Pd₃Ce, exhibiting the regions of Ce L₃-XANES and EXAFS.

グラウンドである。このうち、吸収端部分は主として 2p_{3/2} から 5d_{3/2} および 5d_{5/2} 準位への電子の遷移によるもので、その大きさは遷移確率に比例する。スペクトルを写真フィルムで測定すると、この部分はあまり黒化しないので白色線 (white line) と呼ばれる。2p_{3/2} 準位に存在する電子が 5d のあるエネルギー準位に遷移する確率は一体電子近似では

$$W_i(E, E_a) = \frac{\Gamma_i/2}{\pi \{(E-E_a)^2 + (\Gamma_i/2)^2\}} \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 E は入射 X 線のエネルギー、 E_a は励起エネルギー、 Γ_i は始状態にある 2p 電子の寿命に基づくエネルギー幅を表わす。さらに、終状態の 5d 準位の方にも分布 (D) がある場合の遷移確率は W_i と D のコンボリューションで表わされ

$$W(E) = \int_0^\infty W_i(E, E_a) D(E_i - E_a) dE_a \quad (3)$$

となる。\$E_f\$ は終状態の 5d 準位エネルギーの中央値で、2p 準位を基準とする。連続吸収部分は、2p 電子がフェルミエネルギー以上に励起されることによる。その確率は

$$W_c(E) = \int_{E_f}^{\infty} W_i(E, E_a) dE_a \\ = \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \frac{E - E_f}{(\Gamma_i/2)} + \frac{1}{2} \quad (4)$$

となる。\$e_f\$ はフェルミ準位と 2p 準位とのエネルギー差である。Ce では 4f 電子の有無によって 4f¹, 4f⁰, すなわち Ce³⁺, Ce⁴⁺ の 2 つの状態をとり得る。この 2 つの状態では 5d と 2p 準位のエネルギー差は約 10eV ほど異なる³⁾。Ce が Ce³⁺, Ce⁴⁺ に留まる時間、つまり価数揺動の緩和時間は 10⁻¹³sec 程度であるのに対し、X 線による電子遷移の緩和時間は 10⁻¹⁶sec と短かく、XANES スペクトルでは Ce³⁺ と Ce⁴⁺ による成分を分離できる。

3-2 スペクトル解析

実験で得られた X 線吸収スペクトルは次の手順で解析した。

(a) バックグラウンドの除去および規格化

吸収スペクトルのバックグラウンドは、より厳密には \$c_3 \lambda^3 + c_4 \lambda^4\$ で表わされること⁴⁾が知られているが、本研究では測定範囲が狭いので直線で近似した。吸収端より低エネルギー側 40eV の領域について最小 2 乗法によってバックグラウンドを求めた。バックグラウンドを除いたスペクトルを EXAFS 振動の中心が \$\mu l = 1\$ になるように規格化した。

(b) XANES スペクトルの分離

規格化したスペクトルを 4f¹, 4f⁰ の吸収端部分と連続吸収部分とに分離する。しかし、式(3)の中の分布関数 \$D\$ は明らかでないので、まず式(3)の \$W(E)\$ を単一のローレンツ関数で近似する。そのとき、XANES プロファイルは次式で表わされる。

$$F(E) = \sum_{j=0,1} \left\langle \frac{A_j W_j}{(E - E_j)^2 + W_j^2} + \frac{A_j W_j}{(A_0 W_0 + A_1 W_1) \pi} \tan^{-1} \left| \frac{E - (E_j + \delta)}{\Gamma_i/2} \right| \right\rangle + \frac{1}{2} \quad (5)$$

式(5)において、\$j=0, 1\$ はそれぞれ 4f⁰, 4f¹ に対応

し、Ce の 2p 準位のエネルギー分布の幅は \$\Gamma_i = 3eV^7\$ を採用した。\$A_1, W_1, E_1, A_2, W_2, E_2, \delta\$ の 7 個のパラメーターを Gauss-Newton 法による最小 2 乗法で求めた。

(c) スペクトル解析の精密化

5d 準位の非対称なエネルギー分布を考慮するために、式(3)の分布関数 \$D\$ をヒストグラム \$f_j(k)\$ で表わす。そのとき、XANES スペクトルは

$$F(E) = \sum_{j=0,1} \left\langle \sum_{k=-K}^K \frac{A_j f_j(k) \Gamma_i/2}{\{E - (E_j + k \epsilon_j)\}^2 + (\Gamma_i/2)^2} + \frac{A_j \epsilon_j}{(A_0 \epsilon_0 + A_1 \epsilon_1) \pi} \tan^{-1} \left| \frac{E - (E_j + \delta)}{\Gamma_i/2} \right| \right\rangle + \frac{1}{2} \quad (6)$$

となる。式(6)では決定すべきパラメーターの数は、\$K=5\$ とすれば \$f_1(-5) \sim f_1(4)\$, \$A_1, E_1, \epsilon_1, f_2(-5) \sim f_2(4)\$, \$A_2, E_2, \epsilon_2, \delta\$ の 27 個となる。これらをやはり Gauss-Newton 法による最小 2 乗法で求めた。精密化の初期値として \$A_j, E_j, \delta\$ には式(5)で求めた値を、\$f_j(k), \epsilon_j\$ は式(3)に従って、式(5)で求めた \$W_j\$ を半幅とするローレンツ関数を半幅 \$\Gamma_i\$ のローレンツ関数でディコンボルトしたものをを用いた。Ce の価数は、分離した 4f⁰, 4f¹ のスペクトル成分の面積比から算出した。

4. 結果および考察

Fig. 3 に今回標準試料とした化合物 (a) Ce₂(SO₄)₃ nH₂O (b) Ce(SO₄)₂ nH₂O (c) CeO₂ のバックグラウンドを差し引いた Ce L₃-XANES スペクトルと解析した結果を示す。これらのうち、(a) のスペクトルは 4f¹ の成分のみでよく再現できることがわかる。これは Ce₂(SO₄)₃ nH₂O 中での Ce の価数はほとんど 3 であることを示しており、結晶化学的に予測される値と一致する。これに対して (b) Ce(SO₄)₂ nH₂O, (c) CeO₂ のスペクトルには 2 本の白色線 (A, B) が認められる。これらのスペクトルの特徴は、他の研究者⁸⁾によって観測されたものとよく一致している。この 2 本の白色線をそれぞれ 4f¹, 4f⁰ によるとみなして式(6)を用いて解析すると、それぞれ (b) 3.43 ± 0.06, (c) 3.33 ± 0.04 となった。ただし、ピーク A の低エネルギー側にあるサテライト (s) は 4f⁰ によるものとして計算には含めなかった。得られた値は同様な仮定の下に解析さ

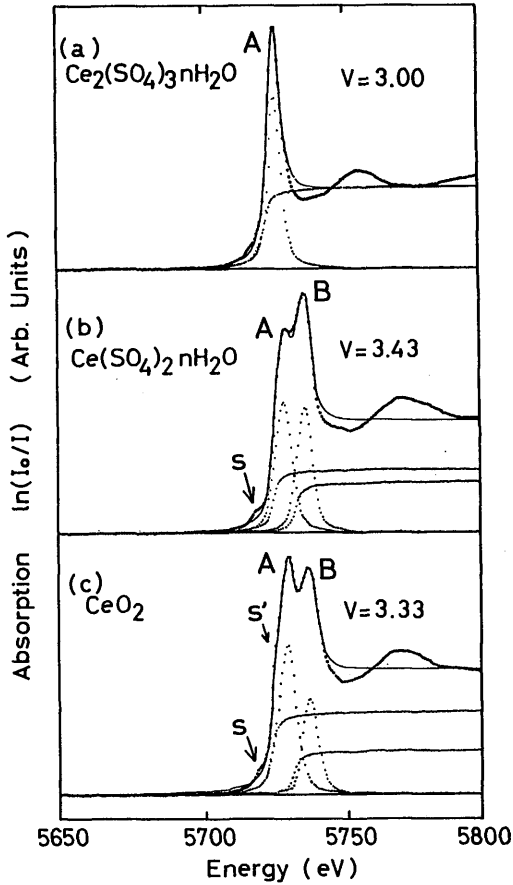


Fig. 3 Observed and analyzed Ce L_3 -XANES spectra for $Ce_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, $Ce(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ and CeO_2 .
 A, B: major white line,
 s: satellite, s': shoulder
 V: estimated value for Ce valence

れた文献値3.32 (CeO_2)⁹⁾ とよく一致し、今回の方法で十分再現性のある解析が行えることが確かめられた。

一方, Wohlleben ら¹⁰⁾は, CeO_2 の XAS スペクトルは4本の白色線が重なったものでA, Bのピークは $4f^0$ 状態での遷移に対応し, ピークAの低エネルギー側に見られるサテライト (s) とショルダー (s') を $4f^1$ 状態での白色線であるとして, 3.65 (CeO_2) を得ている。また, Bianconi ら⁸⁾は類似の仮定の下で解析し, 3.46 (CeO_2) を得ている。しかし, $Ce(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ や CeO_2 の Ce は結晶化学的には4価であることが予測されるので, 上記の値はこれとは一致しない。測定された他の物性値には, これらの化合物での Ce は4価に近い

ことを示唆しているものが多い。例えば, Watcher¹¹⁾は透磁率の測定から CeO_2 での価数の最低値を3.95としている。このように, Ce の絶縁体化合物における Ce 価数については研究者によって大きな不一致が見られるが, これはこのような化合物においては Ce-4f と O-2p との混成が大きい¹²⁾¹³⁾, 一体電子モデルでは説明できないことに原因がある。このような場合には多体電子モデルによる電子の遷移過程の解析が必要となるが, 出現が期待される白色線が予測できれば, 式 (6) の中の $f_j(k)$ をその白色線に対応させるなど軽微な修正でスペクトルの解析は可能となる。

Fig. 4 にバックグラウンドを差し引いた Pd-Ce 合金の Ce L_3 -XANES スペクトルを示す。いずれのスペクトルにも $Ce(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ のスペクトルに現われたような明らかなサテライトはほとんど認められず, EXAFS 領域でのスペクトルの振動もあまり大きくない。これらの特徴は, Pd-Ce 合金では絶縁体化合物のように価電子帯での混成の影響はあまり大きくなく, XANES スペクトルは一体電子モデルでも十分に説明できることを示唆している。すなわち, XANES スペクトルは式 (6) で精度よく表わされることが期待される。**Fig. 4** には解析した結果と, 白色線 A, B をそれぞれ Ce^{3+} , Ce^{4+} として算出した価数もあわせて示した。常温常圧下では金属 Ce の価数は3.02~3.04¹⁴⁾ の値をとることは知られているので, Pd-Ce 合金中の Ce 価数は約3.0と3.4の範囲にあり, Ce 濃度とともに減少することが確かめられた。Pd₃Ce については, これまで多くの研究者によって L_3 -XANES による Ce 価数の見積りがなされている。例えば, Bauchspiess ら⁹⁾は3.23と報告しており, 今回の結果とよく一致している。一方, Croft ら¹⁵⁾は3.17の値を得ている。この不一致は, スペクトルのプロフィール自体の差異のみならず, プロフィールを規格化する際の基準の決定に困難さがあることなどにも原因があると思われる。今回用いた解析方法では, 価数が3.2~3.3の場合はその絶対値には0.05程度の不確かさはまぬがれない。しかしながら, 一連の実験で観測したスペクトルを同一の条件で解析すれば, 価数は相対値として±0.01の精度で求めることができる。**Fig. 5** は973Kおよび873Kで焼鈍した L-Pd₅Ce 合金の結果を示したものである。L-Pd₅Ce 相は $L1_2$ を基準とする長周期規則構造であり¹⁶⁾, 973Kで焼鈍すると873Kで焼鈍した場合にくらべて, 原子配列の規則度 (S) が0.3程度

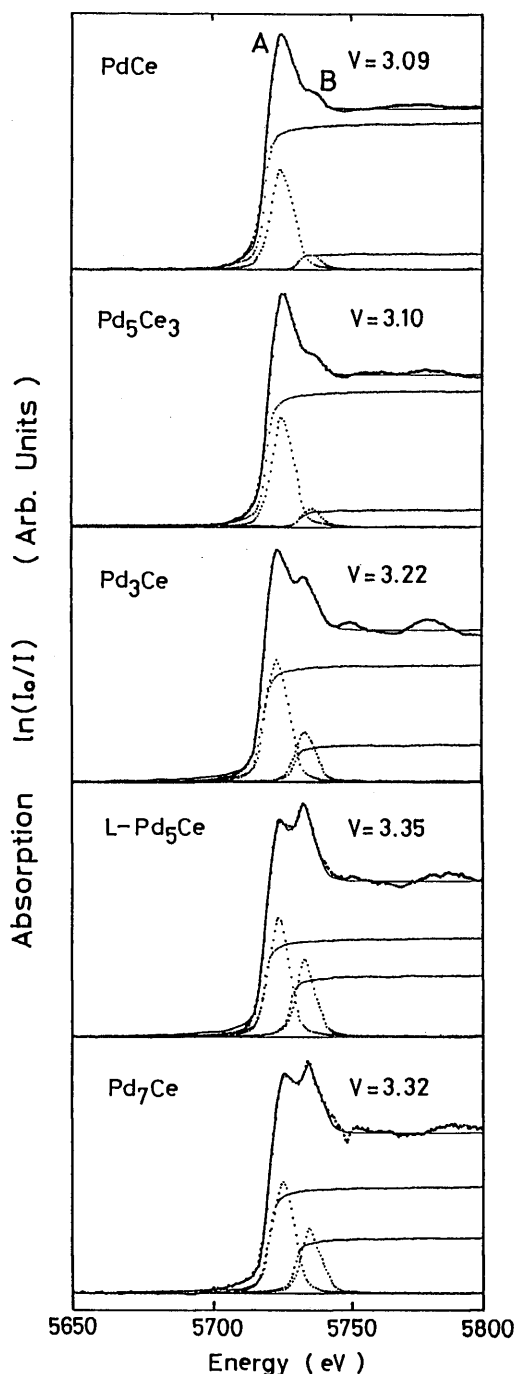


Fig. 4 Observed and analyzed Ce L_3 -XANES spectra for Pd-Ce alloys.

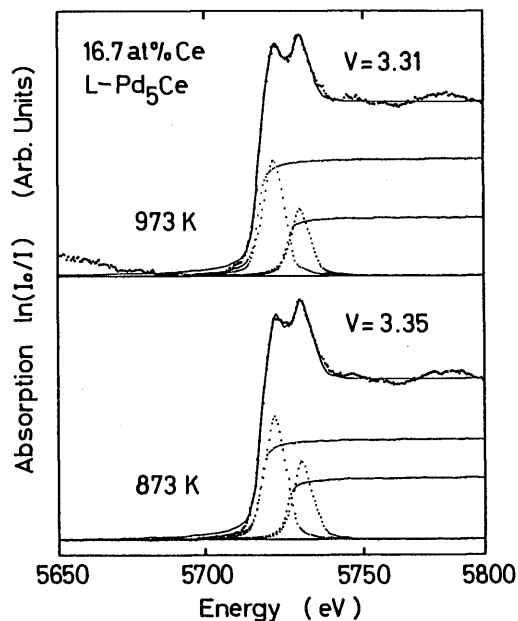


Fig. 5 Observed and analyzed Ce L_3 -XANES spectra for L-Pd₅Ce annealed at 973K and 873K.

低下することがわかっている¹⁷⁾。Ce の価数はそれぞれ 3.31 (973K), 3.35 (873K) であり, 不規則化に伴って 3 価に近づくことが明らかになった。価数に規則性依存性があることは今回初めて見いだされたものである。この合金の電気抵抗変化にも著しい焼鈍温度依存性があり¹⁸⁾, Ce の電子構造変化が物性異常に大きく寄与をしていると思われるので, Ce 価数の正確な決定は原因解明に重要な情報を与えるものと期待される。

5. 結 論

Ce を含むいくつかの化合物と Pd-Ce 合金について Ce L_3 -XANES スペクトルの測定と解析を試みて, つぎの結果を得た。

(1) $Ce_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, $Ce(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, CeO_2 の XANES スペクトルの解析結果は他の研究者の結果とよく一致し, 今回用いた方法でじゅうぶん再現性のある解析が行えることが確かめられた。

(2) $Ce(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, CeO_2 の XANES 解析からは, 他の物性値から予測される値よりかなり低い Ce 価数が得られた。この不一致は, このような絶縁体化合物では電子の多体効果が大きいことに由来するものと思

われる。

(3) Pd-Ce 合金については, XANES 解析から Ce の価数の絶対値は ± 0.05 の精度で求めることができる。

(4) L-Pd₅Ce 規則相では, Ce 価数は規則度によって変化することが明らかになった。Ce 価数の規則度依存性は今回初めて見いだされたものである。

謝 辞

この研究の一部は, 文部省科学研究費補助金一般研究 (C) 「Pd-Ce 規則相における価数揺動状態の規則度依存性とそれに伴う物性異常」(01550511) で行った。

参 考 文 献

- 1) J. Schoenes and F. Hulliger: J. Mag. Mag. Mater., **63/64** (1987), 43.
- 2) H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, J. O. Willis and G. R. Stewart: Solid State Comm., **53** (1985), 235.
- 3) G. Neumann, R. Pott, W. Schlabit, D. Wohlleben: *Valence Instabilities*, Ed., D. Wachter and H. Boppart, North-Holland, Amsterdam, (1982), P. 87.
- 4) G. Krill: J. de Phys., **Col. 8** (1986), 907.
- 5) J. F. Herbst and J. W. Wilkins: Phys. Rev., **B26** (1982), 1689.
- 6) J. A. Victoreen: J. Appl. Phys., **19** (1948), 855.
- 7) E. Wuilloud, B. Delley, W. D. Schneider and Y. Baer: Phys. Rev. Lett., **53** (1984), 202.
- 8) A. Bianconi, A. Marcelli, H. Dexpert, R. Karnatak, A. Kotani, T. Jo and J. Petiau: Phys. Rev., **B35** (1987), 806.
- 9) K. R. Bauchspiess, W. Boksch, E. Holland-Moritz, H. Launois, R. Pott and D. Wohlleben: *Valence Fluctuations in Solids*, Ed., L. M. Falicov et al., North-Holland, Amsterdam, (1981), p. 417.
- 10) D. Wohlleben, J. Röhler, R. Pott, G. Neumann and E. Holland-Moritz: *Valence Instabilities*, Ed., P. Wachter and H. Boppart, North-Holland, Amsterdam, (1982), p. 141.
- 11) P. Wachter: *Valence Instabilities*, Ed., P. Wachter and H. Boppart, North-Holland, Amsterdam, (1982), p. 145.
- 12) J. W. Allen: J. Mag. Mag. Mater., **47/48** (1985), 168.
- 13) T. Jo and A. Kotani: J. Mag. Mag. Mater., **52** (1985), 396.
- 14) J. Röhler, D. Wohlleben, J. P. Kappler and G. Krill: Phys. Lett., **A103** (1984), 220.
- 15) M. Croft, R. Neifeld, C. U. Segre, S. Raaen and R. D. Parks: Phys. Rev., **B30** (1984), 4164.
- 16) N. Kuwano, S. Higo, K. Yamamoto, K. Oki and T. Eguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **24** (1985), L663.
- 17) M. Itakura, N. Kuwano and K. Oki: J. Electron Microscopy (submitted).
- 18) 佐藤博司: 修士論文 (九州大学, 1989).