

希土類金属元素からの K 発光 X 線スペクトル強度に
影響を及ぼす要因の検討 化学結合効果観測の可能性

原田雅章，桜井健次

Factors Causing Intensity Changes in K Emission Spectra of
Lanthanide Compounds-Feasibility for Chemical Speciation

Masaaki HARADA and Kenji SAKURAI

X線分析の進歩 第34集(2003)抜刷

Copyright ©
The Discussion Group of X-Ray Analysis,
The Japan Society for Analytical Chemistry

希土類金属元素からの K 発光 X 線スペクトル強度に 影響を及ぼす要因の検討 化学結合効果観測の可能性

原田雅章, 桜井健次*

(2002年10月28日受理)

Factors Causing Intensity Changes in K Emission Spectra of Lanthanide Compounds-Feasibility for Chemical Speciation

(Received 28 October, 2002)

Masaaki HARADA and Kenji SAKURAI*

Fukuoka University of Education

1-1 Akamabunkyo-machi, Munakata, Fukuoka 811-4192, Japan

*National Institute for Materials Science

1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

The chemical states of the lanthanides, as well as the elements and amounts, often play an important role in material science, and so it is vital to analyze their chemical states. The K emission spectra of several lanthanide compounds, especially Gd and Ce, were measured, which are considered to imply their chemical state information. Several factors contributing to the spectral intensity (sample shape and experimental setup, measurement conditions and signal intensity, and sample absorption) were investigated, and the possibility of chemical state analysis was discussed. It is noted that the change in spectral shape with the increasing signal intensity was observed. The large difference in the sample absorption coefficients among the compounds proved never to impede the analysis. It is expected that the chemical states of the lanthanides should be derived from the relative intensity of K emission spectra.

[Key words] X-ray fluorescence, K emission spectra, Chemical state analysis, Lanthanides, High-energy synchrotron radiation

(Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan **34**, P.195 ~ 206)

福岡教育大学 福岡県宗像市赤間文教町1番1号 〒811-4192 E-mail: haradab@fukuoka-edu.ac.jp

*物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現1-2-1 〒305-0047 E-mail: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

希土類金属元素は材料に様々な機能を付与する有用な元素群であり、元素の種類と量だけでなくその化学状態に関する情報を得ることは重要である。我々は化学結合効果を反映すると考えられる希土類金属元素からのK 発光 X 線スペクトルを、様々な希土類化合物(特にGdとCe)について測定した。得られたスペクトルから、試料の形状や測定配置、信号強度や測定条件、試料の吸収効果などがスペクトル強度にどのような影響を及ぼすかについて調べた。その結果、信号強度が変化するとスペクトルの強度だけでなくその形状にも変化が見られ、注意を要することがわかった。また、化合物間での吸収係数の差による影響が心配されたが、その影響を定量的に取り除くことができれば結果的には問題とならないことがわかった。以上のことから、希土類金属元素の化学結合効果がK 発光 X 線スペクトルを利用して検出可能であると期待される。

[キーワード] 蛍光 X 線, K 発光スペクトル, 化学状態分析, 希土類, 高エネルギー放射光

1. はじめに

Laをはじめとする希土類金属元素は、光学材料、磁性材料など様々な機能性材料に広く使用されている有用な元素群である。これら希土類元素は、その種類と量だけでなく化学状態も材料の特性に影響を与える場合があるので、その化学状態を知ることが重要である。化学状態の解析手法としては光電子分光法(ESCA, XPS)がよく用いられているが、得られる情報が表面に限られるので、バルクの特性和との関係を議論するには問題がある。一方、バルクの情報が得られる方法としては蛍光 X 線を利用する方法があるが、希土類元素のL 線を利用する通常のエネルギー領域の測定では、実用材料中に多く共存する3d遷移金属からの特性線と重なり分析が困難になるなどの応用上の問題点があった。しかし近年、SPring-8(高輝度光科学センター)やPF-AR(高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設)などの高エネルギー X 線の優れた光源が利用できるようになり、希土類元素からのK 発光 X 線スペクトル^{1,2)}の利用も実用的になってきた。

通常、発光 X 線スペクトルを利用する化学状態分析法は、発光線の微小なエネルギーシフトやプロファイル変化を利用して行われている³⁾。しかし、高エネルギー領域では十分なエネルギー分解能を持った検出器がないため、ほとんど報告例がない。一方、エネルギー分解能はそれほど良くなくても特性 X 線間の強度比変化を利用することにより化学結合効果を議論しようという試みがある^{4,5)}。エネルギー変化を利用する方法に比べると報告例は少ないが、例えばピークの強度比(基準にとったピークの面積強度で規格化した強度)を指標として様々な化合物についてマッピングすると、

それらの化学状態(結合の種類,価数など)に応じてグルーピングされることなどが報告されている^{6,7)}. 3d 遷移金属のK β スペクトルは, K $\beta_{1,3}$ (3p 1s) 線の低エネルギー側に K β' 線(対3d 電子と 3p 軌道ホールの交換相互作用等による^{8,9)}) や高エネルギー側に K β'' 線(配位原子 2s 1s のクロスオーバー遷移等による¹⁰⁾), 更に高エネルギー側に K β_5 線(3d 1s および配位原子 2p 1s 等による¹⁰⁾) が観測されるが, 例えば Mn について⁷⁾ その強度比 K β' /K $\beta_{1,3}$ をみると, 金属 Mn で 1.1×10^{-2} , 酸化物 MnO で 4.7×10^{-2} , フッ化物 MnF₂ で 6.8×10^{-2} と結合相手の元素により大きく変化している. また, 同じ酸化物でも酸化数が異なると, MnO() で 4.7×10^{-2} , Mn₃O₄ (+) で 3.6×10^{-2} , MnO₂() で 0.15×10^{-2} と酸化数に対応して変化が見られる.

希土類元素からのK 発光 X 線スペクトルのような高エネルギー領域に話を移すと, 希土類元素の 4f 電子はその軌道が 5s, 5p 軌道の内側にあるので, 結合への寄与は比較的小さいと考えられていた¹¹⁾. しかし, 錯体における配位結合など 4f 電子が関与している例も報告されており, 化学結合効果は小さいとしても必ず存在すると考えられる. また, 化学結合効果によるK 発光線のエネルギー変化はより小さいと考えられるので, 高エネルギー領域では強度変化を利用する方法が有望といえる. そこで3d 遷移金属元素と同様の方法で, 希土類金属元素の化学状態分析の可能性について検討することにした. まず結合の種類が異なる希土類化合物(金属, 酸化物, フッ化物および塩類) についてそのK 発光 X 線スペクトルを測定し, スペクトルに影響を与える様々な要因(試料とその配置, 測定条件など) について調べた.

2. 実験

測定は, PF のビームライン BL-14A において, 3 GeV 運転時に行った. 蓄積リングからの放射光を Si(553) 単結晶分光器で単色化し, 78 keV の X 線を励起光として使

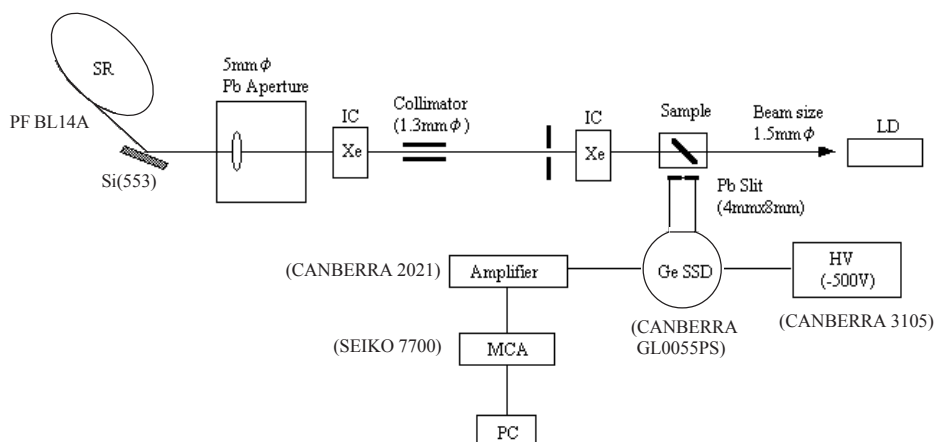


Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

用した．ビームサイズは，試料位置で 1.5 mm ϕ とした．測定系の全体図を Fig.1 に示す．検出器は，Ge 半導体検出器（Canberra 社製 GL0055PS）を使用した．検出器のプリアンプ出力をスペクトロスコピーアンプ（Canberra2021，shaping time = 12 μ s）で処理し，マルチチャンネルアナライザ（SEIKO MCA7700）でスペクトルを得た．本検出器システムのエネルギー分解能は，5.9 keV (^{55}Fe) で 175 eV であった．

試料としては，金属板（50 mm \times 50 mm \times 3 mm）の他，粉末試料については Al リングを用いてリング法で加圧成型したもの（8 mm ϕ \times 1 mm），タブレット状に焼結したもの（10 mm ϕ \times 5 mm）などを使用した．

3. 結果と考察

ガドリニウム（K 吸収端のエネルギー 50.239 keV）の金属板（50 mm \times 50 mm \times 3 mm）の蛍光 X 線スペクトルを Fig.2 に示す（積算時間 1,800 秒）．Gd の特性 X 線の他に，Ge 検出器による Gd K 蛍光線の escape peak，78 keV 励起光およびその試料によるコンプトン散乱（散乱角 $\sim 90^\circ$ ），X 線光路中に存在する金属（Cu，Pb）の特性線などが観察される．Gd の特性 X 線 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ ，および $K\beta_1$ と $K\beta_2$ は明瞭に観測されているが，相互の分離は完全ではない．エネルギー分解能は 50 keV（Gd $K\beta_2$ ）で 360 eV であった．また，Gd $K\beta_1$ （= 48.967 keV）と Gd $K\beta_2$ （= 49.052 keV）のエネルギー差は約 85 eV なので，これを分離して観測するためにはエネルギー分解能を少なくとも 1 桁改善する必要がある，新しい原理に基づく高分解能検出器の出現を待たねばならない¹²⁾．以下，スペクトルの強度に影響を及ぼす要因について調べた．

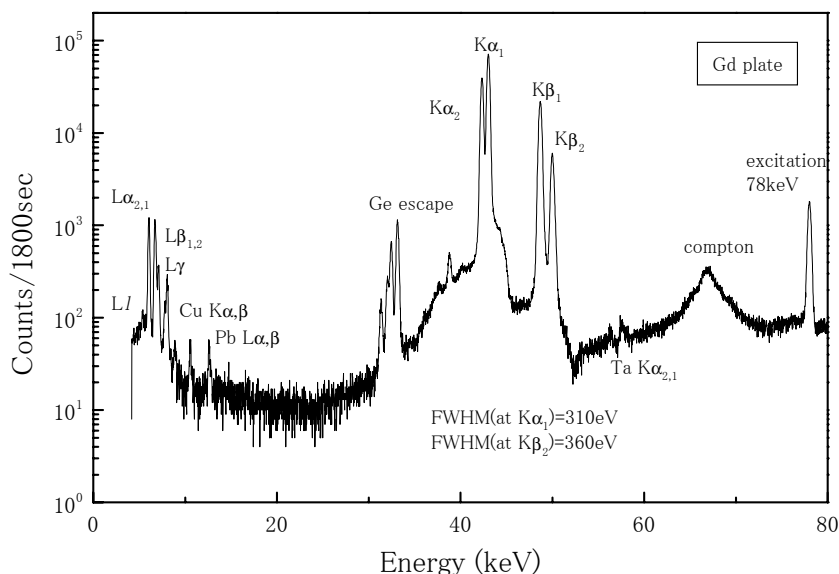


Fig.2 K X-ray fluorescence spectrum of Gd metal plate

3.1 試料の配置，形状の違いによるスペクトル変化

Gd金属粉末をAlリングを用いてディスク状(10 mmφ × 1 mm)に成型した試料を用いて，励起X線/試料/検出器の位置関係を様々に変化させて，得られるスペクトルの強度や形状を調べ，最適な測定条件について検討した．Fig.3にその結果の一例を示す．バックグラウンドを構成する散乱X線のスペクトル分布が励起X線/試料/検出器の幾何学的配置を反映して変化していることがわかる．散乱バックグラウンドが小さい配置(B),(C)においては，検出器が見込む蛍光X線の立体角が小さくなるために蛍光X線の信号強度も小さくなってしまう．その結果，どの配置においても信号対バックグラウンド比(S/B比)には大きな差はなかった．Kβ線の強度変化を詳細に追跡するには，信号強度の統計的な変動による強度のばらつきはできる限り抑える必要があり，そのためには信号強度が十分取れる条件下で，かつ時間をかけて積算することになる．従って，試料の配置としては強い信号強度が得られる(A)を採用することにした．また，化学結合効果によるスペクトル強度変化を検討する場合には，励

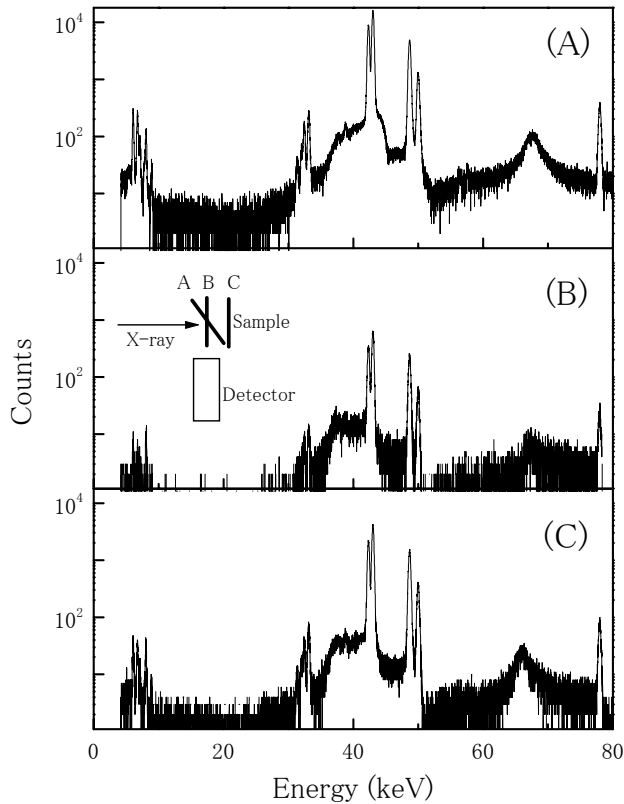


Fig.3 Spectral dependency on the sample configuration

起 X 線 / 試料 / 検出器の幾何学的配置による差を生じないようにするためにすべての試料を幾何学的に同じ位置に再現性よく設置できるような工夫が必要となることがわかった。試料の形状についても同様に、各種希土類化合物試料間で形状の差によるスペクトル強度変化が生じないように同じ形状の試料を用意するなどの注意が必要である。

3.2 信号強度によるスペクトル変化

同じ Gd 金属板を計数率が異なる条件下で測定した結果を Fig.4 (積算時間 1000 秒) に示す。横軸は K 線領域を拡大して、また縦軸は log スケールで、見やすくするためにオフセットをつけて描いてある。計数率が高くなると、Gd $K\alpha_1$ 線の高エネルギー側に見られるショルダーのように、スペクトル強度のみならず形状にも変化が見られた。スペクトルの形状を議論する場合には、エネルギー分解能を損なわないよう比較的長い信号処理時間を使って測定するのが通例である。そのため本測定では、アンプの shaping time は 12 μ s とした。用いた計測システムと使用条件を Table 1 にまとめて示す。shaping time を長くすると高計数率の測定条件下では信号の数え落しやパルスパイルアップによるエネルギー分解能の低下などの問題が起こることは良く知られている。しかし、Fig.4 においては通常の測定ではそれ程問題にならないと思われる 1.6 kcps の計数率で測定したスペクトルにおいても、スペクトルに形状変化が観察されている。ここで見られるスペクトル形状変化についてはまだ不明な点があるが、いずれにしても計数率によりスペクトル形状が変化する点には注意を要する。

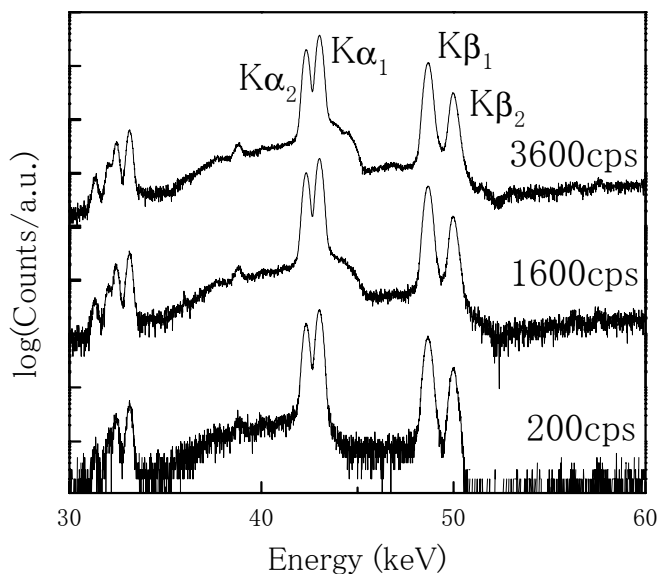


Fig.4 Spectral dependency on the signal intensity

次に Table 2 に、Fig.4 のスペクトルの全計数率、dead time、 $(K\alpha_1 + K\alpha_2)$ 線、 $K\beta_1$ 線、 $K\beta_2$ 線のカウント数（面積強度、グロス）およびそれらの比を示した。dead time (%) は、実測定時間に対する不感時間の割合を表している。また、発光線のカウント数は高計数率計測時に見られるショルダー部分のエネルギー範囲は除いて、バックグラウンドも含めた全カウント数（面積強度、グロス）で評価した。ピーク強度比 $K\beta_2 / (K\alpha_1 + K\alpha_2)$ 、 $K\beta_2 / (K\beta_1 + K\beta_2)$ は計数率に依存して変化しているように見える。ネット（直線のベースラインを引いてバックグラウンドを除去したもの）で評価するとこの傾向はこれほど顕著でないことから、計数率が高くなると高エネルギー側のバックグラウンドが高くなる傾向があることを示唆しているものと理解される。勿論これら強度比の値は計数率に関わらず同じ値になるはずのものであり、強度比を利用する化学状態分析のためには問題となる。計数率が 3,600 cps の条件下での dead time は 32.1 % と高く、システムの信号処理が追いついていない様子がうかがえる。今回使用した計測システム（Table 1）ではアンプの波形整形時間（shaping time 12 μ s）が律速になっているものと考えられる。これを避ける一つの方法は、十分に低い計数率条件で積算時間を長くして測定することであるが、そうすると今度は放射光を利用する実験ではビーム強度の安定性が問題となってくる。従って、今後はアンプ/MCA に代えてより高速に信号処理が可能なデジタル波形処理装置（例えば ORTEC DSPEC jr, throughput >100 kcps）などを使用してエネルギー分解能を損なうことなくスペクトル形状変化に注意して高速測定を行うなどの改善が必要である。以下の測定においては、dead

Table 1 The counting system and their conditions used

Detector	Canberra GL0055PS: Ge SSD
Preamplifier	Canberra 2008: optical feedback type
Amplifier	Canberra 2021: CR-RC clipping, shaping time 12 μ s gain \times 300
Multi-channel analyzer	SEIKO MCA7700: successive approximation type, 4 μ s 200 kcps throughput, 4096 channel

Table 2 The counting rates and spectral intensity ratios (gross, accumulation time of 1000sec)

Counting Rate / cps	Dead Time / %	$K\alpha_1 + K\alpha_2$ / counts	$K\beta_1$ / counts	$K\beta_2$ / counts	$K\beta_2 / (K\alpha_1 + K\alpha_2)$	$K\beta_2 / (K\beta_1 + K\beta_2)$
3600	32.1	2,095,783	496,424	145,418	0.069	0.227
1600	16.3	1,028,039	242,950	68,735	0.067	0.221
200	2.4	150,003	35,827	9,256	0.062	0.205

time が 20 % を超えないような条件にして積算を行っている。

3.3 化合物の種類によるスペクトル変化

3.3.1 ガドリニウムの場合

種々の Gd 化合物 (金属 Gd , 酸化物 Gd_2O_3 , フッ化物 GdF_3 , 硝酸塩 $Gd(NO_3)_3$, 炭酸塩 $Gd_2(CO_3)_3$, アセチルアセトネート $Gd(acac)_3$) の K 発光 X 線スペクトルを測定した (積算時間 10,000 秒) . 試料は各化合物粉末を Al リングを用いてリング法で加圧成型したもの (8 mm ϕ \times 1 mm) を使用した . それぞれのスペクトルから求めた発光線の強度 (カウント数 , グロス) とその比を Table 3 に示す . またその内いくつかのスペ

Table 3 The Gd K-line intensities and their ratios for the several Gd compounds

Compound	Dead time/%	K α_2 /counts	K α_1 /counts	K β_1 /counts	K β_2 /counts	K β_1 /(K α_1 + K α_2)	K β_2 /(K α_1 + K α_2)
Gd	15.0	2,803,234	5,558,800	2,341,189	590,663	0.2800	0.0706
Gd_2O_3	15.8	3,005,244	5,941,184	2,425,012	615,471	0.2711	0.0688
GdF_3	16.5	3,088,771	6,114,024	2,507,627	640,886	0.2725	0.0696
$Gd(NO_3)_3$	17.7	3,108,717	6,126,312	2,397,056	611,677	0.2596	0.0662
$Gd_2(CO_3)_3$	11.9	2,251,407	4,409,397	1,729,539	441,488	0.2597	0.0663
$Gd(acac)_3$	6.9	1,210,706	2,256,019	889,997	225,646	0.2495	0.0633

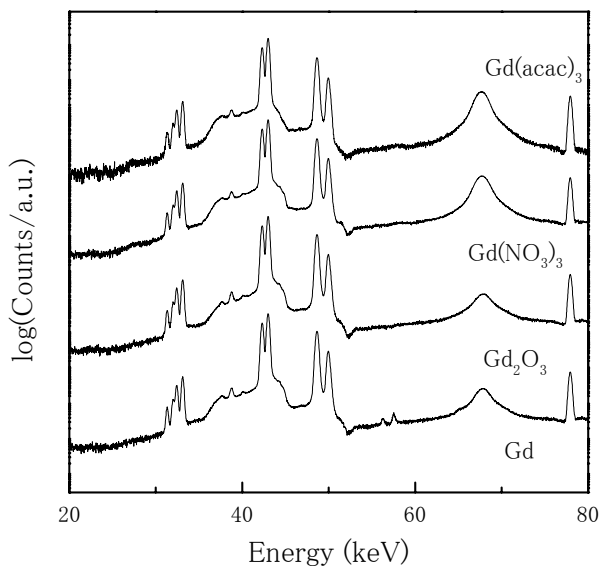


Fig.5 Spectra of the several Gd compounds

クトルを Fig.5 に示す．計数率に依存して観測されるK線の高エネルギー側のショルダーを除いて，化合物間でスペクトル形状に差は見られなかった（金属Gdのスペクトルに見られる57 keV付近のピークは不純物として含まれるTaからのものと思われる）．Table 3の $K\alpha$ 線（ $= K\alpha_1 + K\alpha_2$ ）強度を基準として規格化した $K\beta_1$ 、 $K\beta_2$ 線強度をプロットしたのがFig.6である．化合物によって $K\beta$ 発光X線スペクトル強度に差があるように見える．ただしこの結果は，前述の試料の形状や計数率による強度比変化に加えて，試料自体の吸収効果の差（Table 4）なども含んだ総合的なものとなっている．Table 4からわかるように，金属，酸化物と硝酸塩では，励起光（78 keV）に対する吸収係数および蛍光（50 keV）における脱出深さはほぼ1桁程度も異なっている．強度比を取っているので吸収の差は大部分キャンセルされているとみなすこともできるが，厳密に化学結合効果のみを調べるためには，この吸収の効果も定量的に見積もる必要がある．そのためにも，形と寸法の揃った試料と，単純で再現性のある試料周りの光学配置が望まれる．

Table 4 The absorption coefficient and escape depth of the Gd compounds

	Absorption coefficient / cm^{-1} at 78 keV	Escape depth / mm at 50 keV
Gd	46	0.37
Gd ₂ O ₃	38	0.45
Gd(NO ₃) ₃	5	3.0

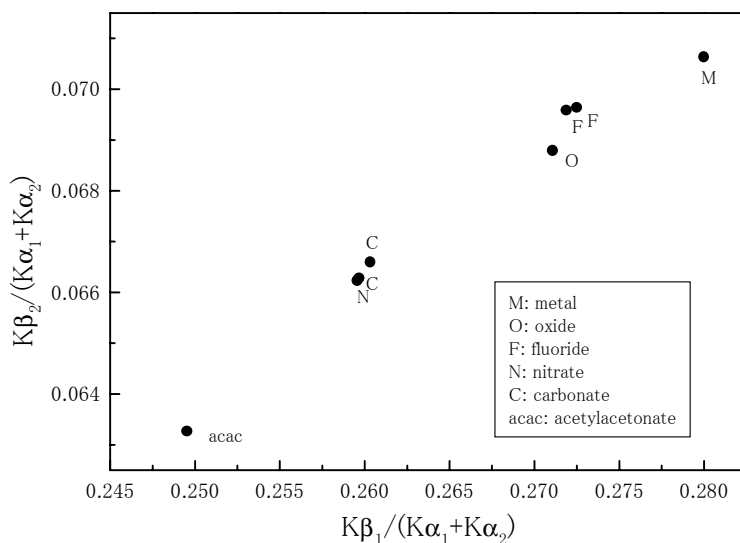


Fig.6 Dependence of the $K\beta/K\alpha$ on the Gd compounds

3.3.2 セリウムの場合

以上の検討結果を踏まえて、タブレット状 (10 mm ϕ × 5 mm t) に焼結した同形・同サイズのCe化合物3種類 (金属Ce, 酸化物CeO₂, フッ化物CeF₃) を準備した。この試料について同様にK 発光 X 線スペクトルを測定した (積算時間 1,800 秒)。dead time がほぼ同じ 15 % 程度になるような条件で測定した3種類の化合物のスペクトルをFig.7に示す。縦軸はlogスケールで、見やすくするために適当にオフセットをつけて描いてある。Ce K 発光線のsum ピークが観察されている以外は、Gdのスペクトルとほぼ同様のスペクトルが得られている。3種類の化合物間でもスペクトルには顕著な差は見られなかった。次に dead time が 20 % を超えないような条件下で、繰り返し測定を行った。放射光は時間とともに減衰するので、繰り返し測定している間にも信号強度は減少し、まったく同じ試料, 同じ条件で測定しても時間とともに dead time が小さくなる。得られたスペクトルから Gd の時と同様にして、K 発光線の強度 (カウント数, グロス) とその比を求めた。その結果をプロットしたのが Fig.8 である。記号の傍に記入されている数字が、dead time の値 (%) を表している。dead time が 15 % 前後の比較的測定条件が似通ったデータのみを眺めると、化合物の種類に応じた分布をしているように見える。試料の吸収効果を見積もると、Table 5 に示すようになる。この数値を用いて吸収補正を行ってみたが、結果的には Fig.8 のプロットをそのまま平行移動したようなプロットとなり、データの分布に変化は無かった。従って、

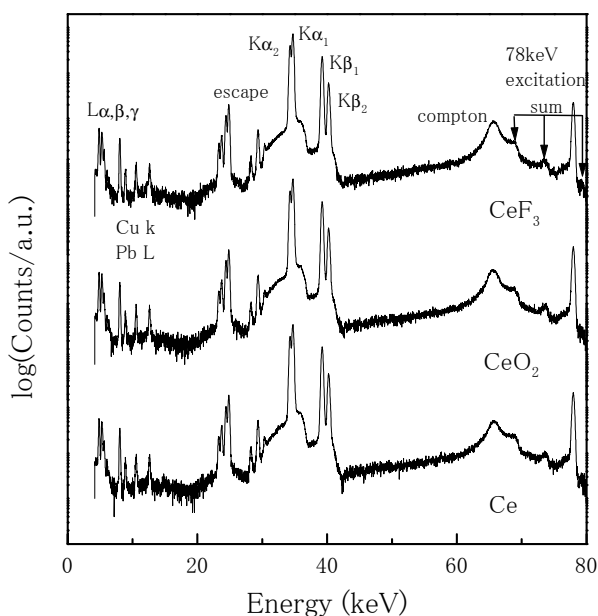


Fig.7 Spectra of the three Ce compounds

Table 5 The absorption coefficient and escape depth of the Ce compounds

	Absorption coefficient / cm ⁻¹ at 78 keV	Escape depth / mm at 40 keV
Ce	33	0.32
CeO ₂	13	0.79
CeF ₃	17	0.60

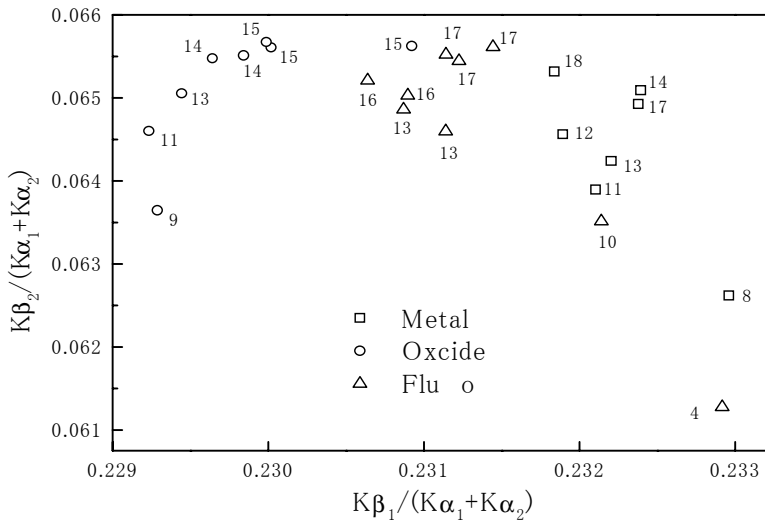


Fig.8 Dependence of the $K\beta / K\alpha$ on the Ce compounds

今後測定条件などを最適化し Fig.8 のばらつきを収束させることができれば，化学結合効果について検討可能であると期待される。

4. まとめと今後の展望

以上の検討結果から，1) 同形・同サイズの各種化合物試料を用意し，2) 再現性のある測定系，測定条件で，3) 高速な信号処理系を使用してスペクトル形状変化に注意しながら十分に積算を行い，4) 得られたデータから化合物の特性による信号強度変化分を差し引くことにより，希土類金属元素からのK発光X線スペクトルを利用して化学結合効果を調べることができると考えられることがわかった。現段階ではまだ決定的とは言えないが，Figs.6, 8に見られた化合物の種類によるKβ発光X線強度比変化は，化学結合効果を反映したものであると考えている。まだ予備的検討段階であるが，デジタル波形処理装置を使用した実験系での結果では，今回用いた計測系よりも計数率によるデータの変動は小さくなる傾向があった。従って今後さらに改善の

可能性はあると考えている。ただ放射光を利用する実験では光源強度の変動は避けられず、実験の成否はどこまでデータを追い込むことができるかにかかっているといえる。

謝 辞

PF BL-14Aの実験でお世話になった岸本俊二博士に感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Harada, K. Sakurai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 2740 (1998).
- 2) M. Harada, K. Sakurai: *Spectrochim. Acta*, **B54**, 29 (1999).
- 3) L. V. Azaroff: "X-Ray Spectroscopy", (1974), (McGRAW-HILL, New York).
- 4) J. Iihara, G. Izawa, T. Omori, K. Yoshihara: *Nucl. Instrum., Methods*, **A299**, 394 (1990).
- 5) J. Iihara, J. Kawai, T. Sekine, K. Yoshihara: *J. PIXE*, **3**, 177 (1993).
- 6) H. Eba, C. Numako, J. Iihara, K. Sakurai: *Anal. Chem.*, **72**, 2613 (2000).
- 7) K. Sakurai, H. Eba: *Nucl. Instrum., Methods*, **B** (2002), in press.
- 8) K. Tsutsumi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14**, 1696 (1959).
- 9) K. Tsutsumi, H. Nakamori, K. Ichikawa: *Phys. Rev.*, **B13**, 929 (1976).
- 10) A. S. Coster, G. D. Rieck: *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 2505 (1970).
- 11) H. G. Friedman, Jr., G. R. Choppin, D. G. Feuerbacher: *J. Chem. Edu.*, **41**, 354 (1964).
- 12) 倉門雅彦, 高橋 徹: *応用物理*, **63**, 374 (1994).