

CeN-GdN 系、CeO₂-Gd₂O₃ 系の希土類元素の原子価の調査 (II) ~ 磁化測定 ~

Investigation on valences of rare-earth elements in CeN-GdN and CeO₂-Gd₂O₃ systems (II)

- Magnetic measurements -

阪大・工	加納 正孝	鈴木 祥靖	小林 憲司
	KANO Masataka	SUZUKI Yoshiyasu	KOBAYASHI Kenji
	中川 貴	山本 孝夫	桂 正弘
	NAKAGAWA Takashi	YAMAMOTO Takao	KATSURA Masahiro

CeN-GdN と CeO₂-Gd₂O₃ において、磁化測定から希土類の原子価の変化を調べたところ、XAFS 測定からの結果とほぼ一致した。

キーワード : Ce, Gd, 窒化物, 酸化物, 原子価, 磁気特性

【緒言】 窒化物や酸化物の核燃料中での、FPの挙動調査の一環として、磁化測定によって希土類元素の原子価を二元系窒化物および酸化物において評価する研究を進めている。希土類の二元系窒化物および酸化物の磁気特性についての報告は、これまで全くない。今回は、三価と四価をとり得る Ce と三価のみをとる Gd の二元系について調査した。CeN 中で Ce は低温では四価、高温では三価をとると言われている[1]。また、Ce 酸化物は酸素ポテンシャルに応じて Ce₂O₃ ~ CeO₂ の広い不定比状態をとる。ランダウ因子より計算される希土類原子の有効磁気モーメントは、Ce³⁺, Ce⁴⁺, Gd³⁺ についてそれぞれ 2.53μ_B, 0μ_B, 7.94μ_B である。これらの値との比較から、二元系化合物の Ce の濃度変化に伴うその原子価の変化を考察した。

【実験】 (1) CeO₂-Gd₂O₃ 二元系酸化物の試料は、CeO₂ と Gd₂O₃ を所定の比で混合し、ペレットに成型した後に、大気中 1450 で 12 時間焼成することで調合した。(2) CeN-GdN 二元系窒化物の試料は、CeO₂ と Gd₂O₃ の混合物を 1450 で炭素熱還元し、1200 でアンモニア窒化することで調合した。(3) ペレットを粉末化し、生成物を X 線回折で同定した。(4) SQUID を用いて温度 5-200K、磁場 0-5T 範囲で磁化測定を行った。

【結果と考察】 X 線回折の結果から、CeN-GdN 系は全率固溶し、 $x = \text{Ce}/(\text{Ce} + \text{Gd})$ の増加に伴い格子定数は増加した。図に CeN-GdN 系での希土類一原子あたりの有効磁気モーメントと組成の関係を示している。実線で Gd と Ce を共に三価として計算した希土類一原子あたりの有効磁気モーメントを、破線で Ce は四価とした場合の有効磁気モーメントの変化を図中に示している。0 x 0.7 では、実験値は Ce を三価とした計算値とよく一致している。 $x=0.9$ では、実験値は Ce を三価とした場合と四価とした場合の間に位置している。これらのことから、二元系窒化物中の Ce は、 x 0.7 ではほぼ三価で、 $x > 0.7$ では一部が四価になっていると考えられる。図には、CeO₂ と Gd₂O₃ の実験値もプロットしている。Ce が四価、Gd が三価の場合とそれぞれ一致よくしている。この結果は、XAFS 測定から得られた結果とほぼ一致している。発表では、二元系酸化物の結果も報告する。

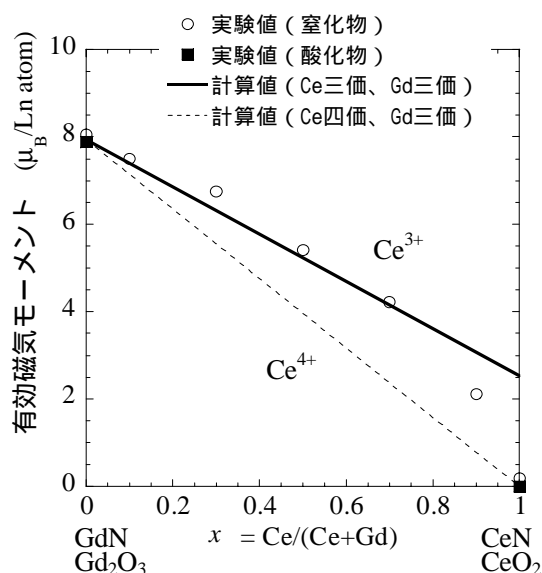


図 CeN-GdN 系での有効磁気モーメントの濃度依存性

[1] F.Hulliger, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths," K.A.Gschneidner, Jr. and L. Eyring, ed., Elsevier Science Publishers B.V.(1979) Vol.4, Chpt.33, P.195.