

Ce-Gd 二元系酸化物中の Ce の電子状態

Electronic states of Ce in Ce-Gd binary oxides

401

阪大・工

小林憲司

鈴木祥靖

酒匂健吾

加納正孝

KOBAYASHI Kenji SUZUKI Yoshiyasu SAKO Kengo KANO Masataka

小薄孝裕

中川貴

山本孝夫

OSUKI Takahiro NAKAGAWA Takashi YAMAMOTO Takao

磁化測定により、Ce-Gd 酸化物固溶体中の有効磁気モーメント(m_{eff})が急激に変化する Ce 比が 0.9 から 1 の領域の磁氣的性質をより詳しく調査した。

キーワード : CeO₂、Gd₂O₃、固溶体、磁化測定、有効磁気モーメント

【緒言】

核燃料中に発生する FP の挙動調査の一環として、磁性の評価を介して希土類元素の化学状態や固溶性を原子レベルで研究している。希土類元素は磁性材料の添加元素として重要でありながら、二元系希土類化合物の磁性についてはほとんど報告がない。これまで我々は Ce-Gd 酸化物・窒化物の磁性調査を行い、有効磁気モーメント(m_{eff})を評価することで、揺動する Ce の電子状態の推測が可能である事を報告した[1,2]。今回は、Ce-Gd 酸化物の組成 x (=Ce/(Ce+Gd) in atomic ratio) が 0.9 から 1 までの部分の Ce の原子価揺動に起因する m_{eff} の変化を細かく調査した。また分子軌道計算を用いて Ce の電子状態についても考察する。

【実験】

(1) CeO₂ (99.99%)、Gd₂O₃ (99.99%) の粉末を所定比秤量し遊星式ボールミルで混合後、ペレット状に成形した。(2)大気中、1450 で 12 時間焼成後、粉碎しペレットへ再成形した。この操作を 3 回繰り返した。(3) 生成物の X 線回折から生成相の同定を行った。(4)化学量論調査のため、酸素分析を行った。(5)SQUID 磁化計でこれらの磁化を、温度 5~200K、磁場 0~5T の範囲で測定した。

【結果】

X 線回折の結果 $x = 0.5$ では C-type の単相、 $x = 0.9$ で蛍石型の単相で、その間はこれらの 2 相が観測された。試料の希土類 1 原子あたりの酸素含有量は相状態にかかわらず Ce 比 x を用いて $(3+x)/2$ であった。ランダウ因子を用いて計算される m_{eff} は、[Xe]4f⁰、[Xe]4f¹、[Xe]4f⁷ についてそれぞれ $0m_B$ 、 $2.53m_B$ 、 $7.94m_B$ である。図にキュリーワイス則から求めた常磁性領域の希土類 1 原子あたりの有効磁気モーメントと組成の関係を示した。実線で Ce が [Xe]4f⁰ として計算した m_{eff} の変化を、破線で [Xe]4f¹ として計算した m_{eff} の変化を示している。Gd がわずか 1% でも添加されると m_{eff} の大幅な増加が見られる。これは 4f 軌道に電子を持つ Ce の割合が急激に増加することを意味している。発表では分子軌道計算の結果と構造モデルによる原因の考察についても報告する予定である。

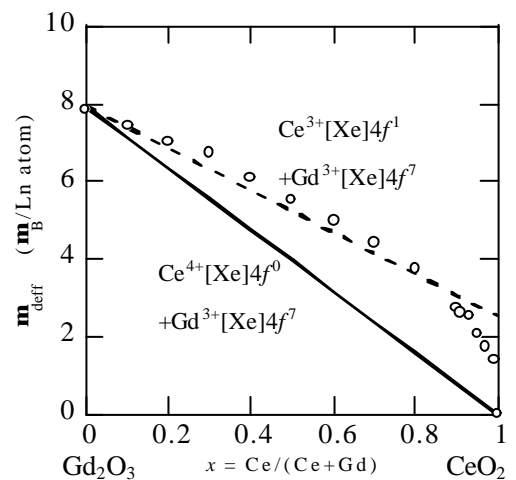


図 組成に対する有効磁気モーメントの変化

[1] 中川 他、日本原子力学会 2001 春の年会、J42.

[2] 加納 他、日本原子力学会 2001 春の年会、J43.