

希土類二元系窒化物の磁化率と電子構造に関する研究

Study on Magnetic Susceptibilities and Electronic Configurations of Rare-earth Binary Nitrides ($\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x}\text{N}$)

代表研究者 大阪大学大学院工学研究科原子力工学専攻 助手 中川 貴
Research associate, Department of Nuclear Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, Takashi NAKAGAWA

$\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{N}$ samples at various x were synthesized by the carbothermic reduction followed by ammonia nitridation, and $4f$ states of Ce and Gd were investigated by L_{III} -edge XANES (X-ray absorption near edge structure) at room temperature and magnetic susceptibility measurements below 200K. Both the results were consistent, indicating that Gd is of configuration of $[\text{Xe}]4f^7$ for the whole x range and that Ce is of configuration of $[\text{Xe}]4f^1$ when $x \leq 0.5$ but transits into $[\text{Xe}]4f^0$ at higher x . The electronic configuration seems to change gradually with changing x and to depend on temperature. Local structures around Ce and Gd were examined by analyzing the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) to evaluate interatomic distances $R_{\text{Ce-N}}$ and $R_{\text{Gd-N}}$ each by each in the metal sublattice of FCC structure almost obeying Vegard's law. Both of $R_{\text{Ce-N}}$ and $R_{\text{Gd-N}}$ increased with increasing x , and $R_{\text{Ce-N}}$ was always larger than $R_{\text{Gd-N}}$ by an almost constant gap.

1. 研究目的

近年、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ のような希土類一遷移金属一窒素系の物性に関する研究は数多くあり、2種類の希土類元素を含む窒化物 ($\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x}\text{N}$: Ln は希土類元素) も磁性材料としてのポテンシャルは高いといわれている。ところが、 $\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x}\text{N}$ はこれまでその合成すらほとんど報告がない。もちろん磁化測定の結果は全くない。希土類化合物の磁気モーメントは $4f$ 軌道の電子が支配的なので、磁化測定から化合物中の希土類元素の $4f$ 軌道の占有状態を求めることができる。しかし、2種類以上の希土類元素を含む化合物では、全元素の寄与による磁気モーメントしか得られない磁化測定のみでは、それぞれの希土類元素の $4f$ 電子の占有状態を評価するのは難しい。そこで、着目する元素のみの電子状態とその元素周辺の局所構造に関する情報の引き出せる XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 測定も行い、磁化測定の結果ともあわせて、希土類二元系窒化物中の各希土類元素の原子価を探る。

2. 研究経過

2. 1. 背景

ある種の希土類元素は複数の原子価状態をとる。Ce は典型的な価数遷動を示す元素で、CeN 中では低温で四価、温度の上昇とともに三価に変化するといわれている。一方 Gd は化合物中で三価のみの状態をとり、 $4f$ 軌道のちょうど半分が埋まっているので、大きな磁気モーメントを有する。GdN は希土類窒化物中でもっとも高いキュリー温度をもつ強磁性体なので、GdN を機軸に新たな磁性材料の開発が見込まれる。本研究は2種類の希土類元素を含む窒化物 ($\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x}\text{N}$) の合成とその磁気的性質の調査を大きな目的としているが、その手始めとして、GdN に CeN を添加した化合物について、結果をここで報告する。

2. 2. 実験手順

$\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{N}$ の合成

粉末の CeO_2 (99.99%) と Gd_2O_3 (99.99%) を所定比 ($x = \text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Gd}) : x \sim 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$) 混合し、さらに非晶質炭素を原子比で $\text{C}/(\text{Ce}+\text{Gd})$ が 6 となるように加え、プレスでペレット状 (直径 10mm, 厚さ 1mm) に成形した。そのペレットを真空中、1723K で 12 時間炭素熱還元し、さらに 1473K で 50 時間アンモニア窒化した。酸化

を防ぐために、反応炉とゲートバルブで繋がれているグローブボックス (Ar 雰囲気) に反応性生物を大気と触れることなく移送し、X 線回折、磁化測定、XAFS 測定用の試料に加工した。

磁化測定

磁化測定用試料は、保存中や測定中の参加を防ぐために、石英管に試料をパラフィン封入し、そのまま測定に用いた。磁化測定は SQUID (superconducting quantum interference device magnetometer) を用いて、温度 5~200K、印加磁場 0~50kOe でそれぞれの試料について行った。

XAFS 測定

生成物を粉末化し、X 線吸収が適度になるように量を調整し、パラフィン封入後試料ホルダーにカプトンで封じた。そのホルダーは、測定直前まで酸素吸収剤を入れたポリエチレン袋に二重に封入して保管した。XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL7C を用いて、Ce と Gd の各 L_{III} 吸収端を室温透過法で行った。

2. 3. 結果と考察

X 線回折から、生成物はいずれも NaCl 型の単相であった。従って、CeN と GdN は 1473K で全率固溶し、 $Ce_xGd_{1-x}N$ の式で表すことができる。Fig.1(a)に 200K での各 x の $Ce_xGd_{1-x}N$ の磁化の磁場依存性を示す。いずれの組成でも磁化は磁場に比例している。また、 x の減少とともに磁化が大きくなっていることがわかる。CeN の磁化は非常に小さいので、4f 軌道に電子が存在せず、Ce は $[Xe]4f^0$ の状態であると考えられる。Fig.1(b)には $Ce_{0.5}Gd_{0.5}N$ の各温度での磁化の磁場依存性を示している。すべての温度で磁化は磁場に比例し、磁場が大きいほどまた温度が低いほど磁化が大きくなっている。いずれの組成 x でも同様の傾向を示したので、 $Ce_xGd_{1-x}N$ はこの温度領域で常磁性体であることがわかる。常磁性領域では Curri-Weiss 則に従うので、希土類 1 原子あたりの有効磁気モーメント μ_{eff} を求めることができる。Fig.2 に組成と μ_{eff} の関係を示す。GdN は Gd が $[Xe]4f^7$ の電子状態をとると仮定して、ランダウ因子より求めた理論有効磁気モーメント $\mu_{eff}^th ([Xe]4f^7)$ とよく一致

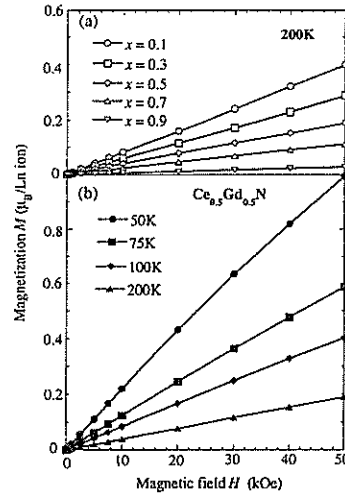


Fig. 1(a) Field dependence of magnetization of $Ce_xGd_{1-x}N$ at 200K.

(b) Temperature dependence of magnetization of $Ce_{0.5}Gd_{0.5}N$

している。また、CeN も Ce が $[Xe]4f^0$ とした場合の $\mu_{eff}^th ([Xe]4f^0)$ と一致している。図中の直線は組成の重みをつけて $\mu_{eff}^th ([Xe]4f^7)$ と $\mu_{eff}^th ([Xe]4f^0)$ を結んだものである。混合による原子間相互作用がなければ各 x の値はこの直線に載るはずであるが、大きく上方にずれていることがわかる。破線は Ce が $[Xe]4f^1$ と仮定した場合に $\mu_{eff}^th ([Xe]4f^7)$ と $\mu_{eff}^th ([Xe]4f^1)$ を結んだものである。 $x \leq 0.7$ では μ_{eff} はこの破線とよく一致する。つまり、GdN を添加することで Ce は $[Xe]4f^1$ の電子状態をとると推定される。

次に XAFS 測定の結果について説明する。Fig.3 は $Ce_{0.3}Gd_{0.7}N$ の Gd L_{III} 端 X 線吸収スペクトルである。このスペクトルの EXAFS 振動部を抽出し、波数 k の三乗の重みを付

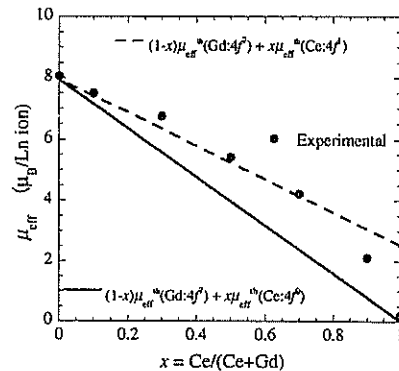


Fig. 2 effective magnetic moments of $Ce_xGd_{1-x}N$

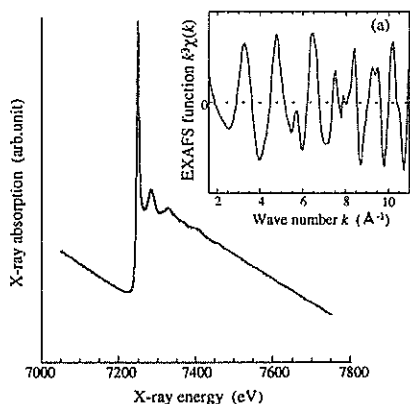


Fig. 3 Gd L_{III} -edge X-ray absorption spectrum of $Ce_{0.3}Gd_{0.7}N$. The inset (a) shows k^2 weighted EXAFS function of the spectrum.

けてある。この図から、高波数領域でもきれいな振動が観測されていることがわかる。すべての XAFS 測定でこの程度質の高いデータが得られた。挿入図(a)の EXAFS 関数をフーリエ変換して得られた動径分布関数を Fig.4 に示す(この図では位相シフトは考慮していない)。NaCl 型の結晶構造に対応

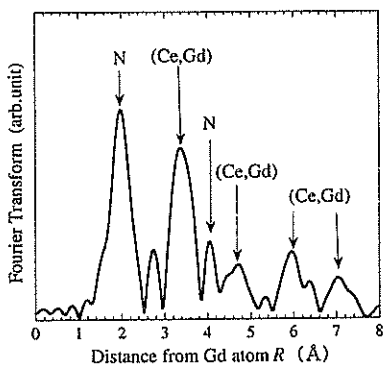


Fig. 4 Fourier transform of EXAFS function shown in Fig.3(a).

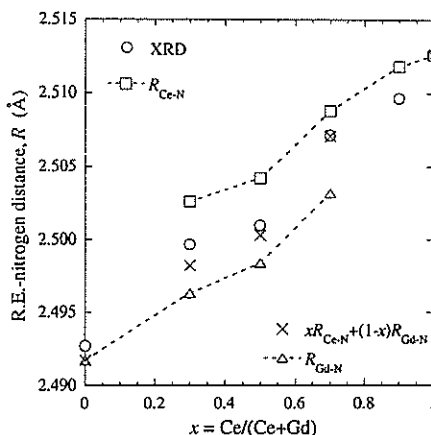


Fig. 5 The comparison of Ce-N and Gd-N interatomic distances, R_{Ce-N} and R_{Gd-N} , determined from EXAFS analyses with averaged R.E.-nitrogen distances determined from XRD

した動径分布が得られている。各ピークには矢印で、対応する原子を示してある。この図で 2\AA 付近に現れる最近接の N のピークを逆抽出して、FEFF 7 code を用いて求めた理論 EXAFS 関数をフィッティングした結果を Table 1 に示す。 $x=0.7$ の Gd L_{III} 端解析以外はフィッティングの精度を表す R-factor が 0.07 以下となり、Debye-Waller ファクター σ^2 やエネルギーシフト ΔE_0 もすべてリーズナブルな値となっている。ここで得られた Ce と Gd からの最近接 N までの距離 R_{Ce-N} および R_{Gd-N} を組成 x に対してプロットした図が Fig.5 である。X 線回折から求めた希土類-窒素間距離 (格子定数の 1/2) もあわせて Fig.5 に示している。の増加とともにほぼ直線的に希土類-窒素間距離は増加しており、 $Ce_xGd_{1-x}N$ の格子定数は Vegard 則に従っていることがわかる。また、 R_{Ce-N} および R_{Gd-N} も x の増加とともに直線的に増加している。さらに、 R_{Ce-N} と R_{Gd-N} を組成

Table 1 Optimized parameters for Ce and Gd L_{III} -edge EXAFS analyses of $Ce_xGd_{1-x}N$.

x	Gd L_{III} -edge				Ce L_{III} -edge			
	R-factor	ΔE_0 (eV)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	$R_{Gd-N}(\text{\AA})$	R-factor	ΔE_0 (eV)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	$R_{Ce-N}(\text{\AA})$
0.0(GdN)	0.0276	7.913	0.00691	2.492	-	-	-	-
0.1	0.0208	8.061	0.00759	2.486	-	-	-	-
0.3	0.0343	7.977	0.00585	2.496	0.0452	2.127	0.00984	2.503
0.5	0.0325	7.327	0.00606	2.498	0.0572	1.386	0.00660	2.504
0.7	0.1021	7.060	0.00602	2.503	0.0660	3.344	0.01966	2.509
0.9	-	-	-	-	0.0570	3.237	0.01645	2.512
1.0(CeN)	-	-	-	-	0.0658	3.352	0.01198	2.513

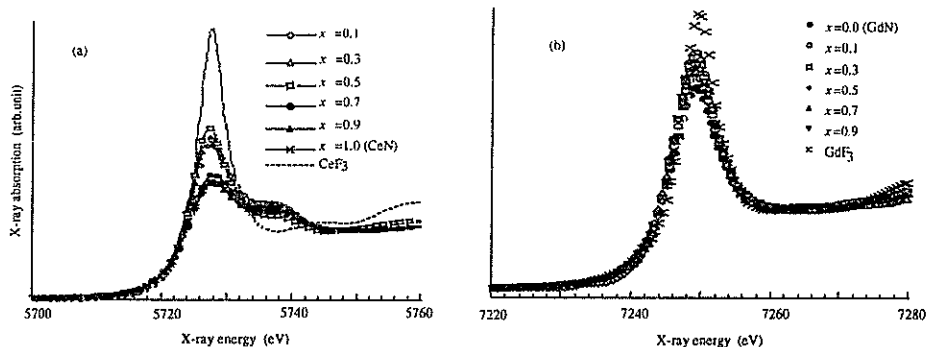


Fig.6 (a) Ce L_{III} -edge XANES of $Ce_xGd_{1-x}N$ and CeF_3 . (b) Gd L_{III} -edge XANES of $Ce_xGd_{1-x}N$ and GdF_3 .

で重みを付けた値も図中に×印で載せている。これらの値はX線回折から求めた希土類-窒素間距離と非常によく一致した。この結果はEXAFS解析が正しく行われていることを意味しており、非常に良好な吸収スペクトルが測定できたことを裏付けている。また、 R_{Ce-N} は常に R_{Gd-N} よりおよそ0.006Å長く、 $Ce_xGd_{1-x}N$ 中でN原子はCeよりもGdに寄ったポジションに位置していることがわかる。

各元素の L_{III} 吸収端のXANESスペクトルをFig.6に示す。左の(a)がCe、右の(b)はGdの吸収スペクトルを表す。比較のため三フッ化物のスペクトルも記している。Gdはどの組成でも全く変化しないので、 $Ce_xGd_{1-x}N$ 中ではGdNや GdF_3 と同様に $[Xe]4f^7$ の電子状態であることを意味している。また、Ceは $x \geq 0.7$ ではCeNと全く同じスペクトルの形をしているが、 $x \leq 0.5$ のスペクトルは CeF_3 のピーク（三価のCeこの位置に大きなピークを持つ）に対応する5727eV付近のピークが成長していることがわかる。つまり、XANES測定からは $Ce_xGd_{1-x}N$ 中のCeは $x \geq 0.7$ で $[Xe]4f^0$ の電子状態に、 $x \leq 0.5$ では $[Xe]4f^1$ に近い状態となることがわかる。従って、有効磁気モーメントの考察での仮定が正しく、 $Ce_xGd_{1-x}N$ 中のGdの電子状態は変化しないが、Ceの4f軌道の占有状態はCe濃度とともに変化することが明らかになった。

同様の実験を $CeO_2-Gd_2O_3$ 二元系酸化物でも行ったが、同様の考察ができることがわかった。

3. 研究成果

2種類の希土類元素を含む化合物中の希土類元素の電子状態を調査法として、磁化測定とXANESを組み合わせて解析することが非常に有効であることを初めて示した。

4. 今後の課題と発展

本研究の解析法は、2種類とも価数変動する希土類元素を含む化合物や3種類以上希土類元素を含む系への応用が難しいという課題が残った。しかし、2種類の希土類元素の組み合わせは105通りもあり、その大部分には適用できると考えられる。本研究の結果のように、有効磁気モーメントがある仮定のもとで予想できる範囲内に納まる組み合わせよりも、むしろそこから大きく外れる組み合わせを探り当てることで、新奇磁性材料開発に貢献できるのではないかとと思われる。

5. 発表論文リスト

1. Electronic configurations of Ce and Gd in $Ce_xGd_{1-x}N$ evaluated by XAFS and magnetic susceptibility measurements, T. Osuki, Y. Suzuki, M. Yamanouchi, T. Nakagawa, M. Kano, T. A. Yamamoto, M. Katsura and S. Emura, *J. Alloys and Comp.* 投稿中
2. Electronic configurations of Ce and Gd in $CeO_2-Gd_2O_3$ binary system estimated by XAFS and magnetic susceptibility measurements, T. Nakagawa, T. Osuki, Y. Suzuki, M. Yamanouchi, M. Kano, K. Kobayashi, T. A. Yamamoto and S. Emura (投稿準備中)