



いま希土類がおもしろい

足立 吟 也*

「あなたは昨夜、テレビを御覧になりましたか」

もしそうなら、あなたはユウロピウムイオンの出す赤の蛍光をみていたはずである。某社のテレビセットのブランドネーム“〇〇キドカラー”のキドとは「希土」のことである。クオーツの腕時計をおもちなら、その中にはサマリウム—コバルト合金の磁石を用いたステップモーターが入っている。あなたの目がねのレンズは酸化セリウムで磨いたものである。……これらはいずれも希土類元素を利用した材料のほんの一例にしかすぎない。

何故、希土類でなければいけないのか、希土類元素とはそもそもどんな元素なのか。

希土類元素の戸籍調べ

元素の戸籍簿、すなわち周期表をみてみよう。希土類 (Rare earths) とは III a 族のスカンジウム、イットリウム、ランタンに加えてセリウムからルテチウムに至る 17 元素に対して与えられている名称である。このうち、セリウムからルテチウムまでの 14 元素群をランタニド (lanthanides), これにランタンを加えてランタノイド (lanthanoids, ランタン類似物), さらにイットリウムとスカンジウムを含めて希土類ができあがる。しかし一般にはランタニドとランタノイドとを区別せず、すべてランタニドでまにあわせている。

図 1 の周期表ではセリウムからあとの元素が

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----|----|-----|--|-------|------|-----|------|-------|--------|----|----|------|----|----|----|----|----|----|----|--|--|--|--|--------|--|--|----|
| | 族 | IA | IIA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | VIII B | | | |
| 1 | 周期 | H | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| 2 | | Li | Ba | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | Na | Mg | | III A | IV A | V A | VI A | VII A | VIII A | | IB | II B | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | K | Ca | | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | |
| 5 | | Rb | Sr | | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | |
| 6 | | Cs | Ba | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | | Fr | Ra | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

図 1 周期表

*足立吟也 (Gin-ya ADACHI), 大阪大学, 工学部, 応用化学科, 助教授, 工学博士, 無機材料化学, 希土類の化学

おさまりきらず、張り出しになっている。このセリウムからルテチウムまでの元素は、ほんとうならばランタンのところにつめこまれるはずのものである。

このような“はみ出し的”あつかいのためにランタニド化学はこれまでずいぶん差別をうけて来た。化学専攻の学生でもランタニドの講義を聴いている者はきわめて少ない。無機化学の先生もこのあたりになると自信がないらしい。本文も、このような差別を少しでも解消したいという小生達研究者のデモ行進のとひとつである。

希土類元素の顔と気質

周期表で同じ族に属する元素は互に化学的性質が似ているといわれている。すべての元素にこの原則があてはまるわけではないが、Ⅲa族の性質は相互にきわめて類似している。特にランタニドは1卵性15生児（例の1卵性双生児のたぐい）とでもいいたいほどよく似ている。化学的に個々の元素を識別することはきわめてむずかしい。いいかえれば顔立ちがそっくりなのである。

一般に個々の元素を分離して行く方法としては、その元素の適当な化合物の、水などへの溶解度の差の利用、すなわち沈澱法や晶出法、あるいは蒸留法などがとられ、たいていはすぱっと分けることができる。ところが希土類の場合はそうはいかない。これらの方法を何回もくりかえさなければならない。

かって晶出法で希土類を分離しようとして硫酸塩などの結晶を溶解、濃縮、晶出の操作を2

万回くり返した化学者が居た。1日3回操作を行なえるとして、1年330日働いたとしても20年余りかかることになる。このわずらわしさに懲りて現在ではイオン交換法や溶媒抽出法などを用いて分離しているが、これとてやさしい技術ではない。

なぜ希土類は分離にこんな苦勞をするほど化学的性質が似ているのか。それはこの元素群の電子配置に由来するのである。

表1は希土類イオンの電子配置を示したものである。最外殻電子配置がすべて s^2p^6 型、特にランタニドでは $5s^25p^6$ で全く同じである。これが類似性の根本原因である。さらに、この最外殻電子配置が同じであることは、またイオン半径を相互にきわめて近くする効果をもたらし、大きさの点でも区別をつけにくくしている。

では、この希土類元素はすべての点で互に酷似しているのだろうか。そうではない。実はきわだった差を示す性質がある。

表1をもう一度ご覧いただきたい。最外殻 $5s^25p^6$ の内側に $4f$ 軌道があり、セリウムからはここに電子が順序良く1つずつ詰められていき、ルテチウムでは14個となる。 $4f$ 軌道は7本あるから、この14個で満杯となる。内側にある $4f$ 軌道に不完全さが残っている電子配置、これが希土類元素のユニークな性質の根源であるといっても過言ではない。イオンの色、磁性など、希土類イオンの個性のほとんどすべてはこの $4f$ 電子の挙動に基づいているのである。

このように不完全な $4f$ 軌道が内部にあり、

表1 希土類イオンの外側電子配置

| 原子番号 | 元素名 | 元素記号 | 陽イオン R^{3+} | 原子番号 | 元素名 | 元素記号 | 陽イオン R^{3+} |
|------|---------|------|------------------|------|---------|------|---------------------|
| 21 | スカンジウム | Sc | $3s^2 3p^6$ | 64 | ガドリニウム | Gd | $4f^7 5s^2 5p^6$ |
| 39 | イットリウム | Y | $4s^2 4p^6$ | 65 | テルビウム | Tb | $4f^8 5s^2 5p^6$ |
| 57 | ランタン | La | $5s^2 5p^6$ | 66 | ジスプロシウム | Dy | $4f^9 5s^2 5p^6$ |
| 58 | セリウム | Ce | $4f^1 5s^2 5p^6$ | 67 | ホルミウム | Ho | $4f^{10} 5s^2 5p^6$ |
| 59 | プラセオジウム | Pr | $4f^2 5s^2 5p^6$ | 68 | エルビウム | Er | $4f^{11} 5s^2 5p^6$ |
| 60 | ネオジウム | Nd | $4f^3 5s^2 5p^6$ | 69 | ツリウム | Tm | $4f^{12} 5s^2 5p^6$ |
| 61 | プロメチウム | Pm | $4f^4 5s^2 5p^6$ | 70 | イッテルビウム | Yb | $4f^{13} 5s^2 5p^6$ |
| 62 | サマリウム | Sm | $4f^5 5s^2 5p^6$ | 71 | ルテチウム | Lu | $4f^{14} 5s^2 5p^6$ |
| 63 | ユロピウム | Eu | $4f^6 5s^2 5p^6$ | | | | |

表2 希土類元素を含む機能性材料一覧

| 4f電子との関係 | ふくまれている希土類元素の役割 | 機能 | 具 | 体 | 例 | 素子, デバイス | |
|----------------|-----------------|--|--------------------|--|---|-------------------------------------|-------------------------------|
| 4f電子の性質を利用する材料 | 4f電子スピンの配列 | 磁気光学特性 | ガネット | [Y, Sm, Lu, Ca) ₃ (Fe, Ge) ₅ O ₁₂] | ガネット [(Y, Sm, Lu, Ca) ₃ (Fe, Ge) ₅ O ₁₂] アモルファス合金 [GdCo, GdFe] | 磁気バブルメモリー, 光ファイเบอร์, 光磁気記録材料 | |
| | | 磁気異方性 | 希土類金属間化合物 | [SmCo ₅], [Nd ₂ Fe ₁₄ B] | | 永久磁石 | |
| | | エントロピー制御 | ガネット | [Dy ₂ Al ₅ O ₁₂ , GGG など] | | 磁気冷凍 | |
| | | 超電導と磁気配列の共存 | シエブレル化合物 | [Dy _{1.2} Mo ₆ S ₈ など] | | 高臨界磁場超電導体 | |
| | | 蛍光体付活 | 4f-4f | Eu ³⁺ [Y ₂ O ₂ S:Eu ³⁺ , Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ など] Tb ³⁺ [MgAl ₁₁ O ₁₉ :Tb ³⁺ , Ce ³⁺ , など] Nd ³⁺ [Nd ガラス (UO ₂ ²⁺ 共付活)] | | | 赤色蛍光体 緑色蛍光体 シリコン太陽電池の改善 |
| | | | 4f-5d | Eu ²⁺ [Ba ₂ MgAl ₁₉ O ₂₇ :Eu ²⁺], 3Sr ₃ (PO ₄) ₂ ·CaCl ₂ ·Eu ²⁺ | | | 青色蛍光体 |
| | | レーザー発光中心 | イオン間エネルギー移動, 4f-4f | Er ³⁺ -Yb ³⁺ [LaF ₃ :Er ³⁺ , Yb ³⁺] | | | 赤外-可視交換蛍光体 |
| | | | 4f-4f | Nd ³⁺ [YAG: Nd ³⁺ , Nd ガラス, NdP ₅ O ₁₄] | | | 赤外線レーザー |
| | | ホス | 4f-4f | YAG [Y ₃ Al ₅ O ₁₂], Y ₂ O ₂ S, LaOBr, Y ₂ O ₃ , YLiF ₄ | | | 蛍光体ホスト, レーザーホスト |
| | | 基板 | 4f-4f | GGG [Gd ₃ GasO ₁₂] | | | バブルメモリー基板 |
| 化合物固溶体のイオン伝導 | 4f-4f | La ₂ S ₃ -CaS ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ | | | 硫酸セレンセンサー | | |
| 化合物固溶体の電子伝導 | 4f-4f | La _{1-x} CaxCrO ₃ | | | 発熱体 | | |
| 触媒作用 | 4f-4f | ペロブスカイト [La _{1-x} Sr _x CoO ₃] | | | NOx 酸化触媒 | | |
| 電誘気電 | 4f-4f | PLZT [(Pb, La)(Zr, Ti)O ₃] La ₂ Ti ₂ O ₇ , Si ₃ N ₄ -Y ₂ O ₃ | | | 光変調材料 透光性セラミックス | | |
| 低損失 | 4f-4f | GdF ₃ -BaF ₂ -ZrF ₄ | | | 光ファイバー | | |
| 水素吸収 | 4f-4f | LaNi ₅ | | | 水素吸蔵合金 | | |
| 電子放射 | 4f-4f | LaB ₆ | | | 電子ビーム陰極材料 | | |
| 電波吸収, 強磁性共鳴幅が小 | 4f-4f | YIG [Y ₃ Fe ₅ O ₁₂] | | | マイクロ波吸収体, 光アイソレータ | | |
| 中性子吸収 | 4f-4f | Eu ₂ O ₃ , Eu, EuB ₆ , Gd, Gd ₂ O ₃ | | | 原子炉材, シャベ | | |

直接4f電子には関係せずイオン半径や電荷、化学的性質などの都合のよい部分を利用する材料

核物性を利する材料

外部電子配置が同一であることは、配位子場など外部の影響が4f電子にまでおよぶことがきわめて少ないことを意味している。したがってアニオンや配位子の種類が変わっても希土類イオンの電子のエネルギー準位はほとんど変わらず、せいぜい $\approx 100\text{cm}^{-1}$ 程度である。

これに対し、ふつうの遷移元素、たとえば鉄族イオンではd軌道の不完全さに特徴があるがこのd軌道は原子の最外殻に位置するため、外界の影響をまともに受け、エネルギーも 10000cm^{-1} 以上も変ることがあるし、磁気モーメントも変化する。

では、4f軌道が内側にあり、しかも不完全であることと、化学的性質が似ていることは、はじめに挙げた材料にどのように生かされているのであろうか。

4f電子が働いている材料

表2は現在用いられている希土類を含有する材料のうち、先端技術に関係するものをまとめたものである。全体を4f電子に基づく物性を利用する材料と、それ以外のイオン半径や電荷など、直接4f電子には関係しないが希土類独特の化学的性質を用いる材料とに大別してある。

まず、4f電子の性質に直接関係するものとしては蛍光体、レーザーなどの発光材料や、各種の磁性体があげられる。磁性体では対になっていない4f電子のスピンの配列を、また発光材料は4f軌道内の電子エネルギー遷移によるものであるから、いずれも4f軌道が不完全充填であることを利用している。

(i) 発光材料

現在、カラーテレビはもはやわれわれの生活の一部になってしまっている。これは要するに電波信号として送られて来た画像を、受像機のブラウン管内面に塗られた蛍光体の発光で再現するシステムである。このシステムでは画面の中で、まさに生けるがごとく動きまわっている美女達は実はたった3色、すなわち、赤、緑、青のみで描かれているのである。この3色は光の三原色とも呼ばれ、これを用いて可視光のすべてを表現できる。

現在のテレビでは、赤は Eu^{3+} の発光を、緑、青はそれぞれ $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}, \text{Al}$ および $\text{ZnS}:\text{Ag}$ を用いている。カラーテレビが出はじめた'60年代初頭のころの赤は $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ を用いていたが、この発光強度が弱かったため、これとの調和の必要上、他の2色の発光強度をわざわざ押えて使っていた。したがって、このころのカラーテレビは、よくみれば色がついているといった程度のものであった。

ところが、1964年アメリカ GTE の開発した赤のユウロピウム蛍光体 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ は画期的な明るさを示し、上に述べた欠陥を一挙に解決してしまった。

この成功は希土工業を勇気づけ、今日の礎をつくったと言っても過言ではない。酸化ユウロピウムや酸化イットリウムを量産をうながし、それに伴い価格も下がり、新たな需要をひきおこしていった。

現在では Y_2O_3 や $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ の Y^{3+} を Eu^{3+} で置換した蛍光体が主として用いられている。

Y_2O_3 に吸収された電子線や紫外線のエネルギーは酸素イオンを通じて電荷移動により Eu^{3+} に移り、 Eu^{3+} を高いエネルギー準位へ励起する。この励起された Eu^{3+} は無輻射遷移でエネルギーを失ない、ついには ${}^5\text{D}_0$ の発光準

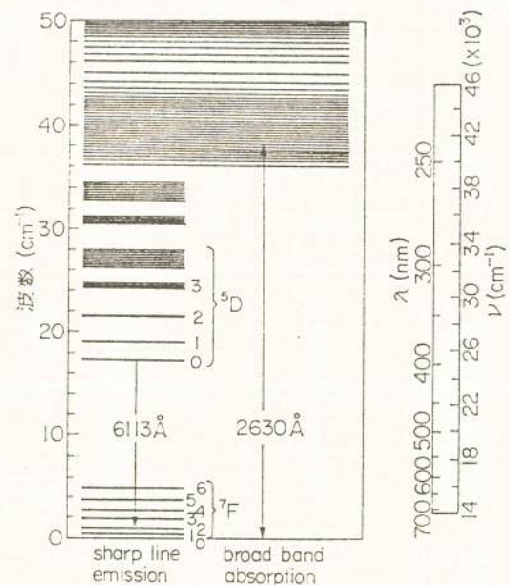


図2 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ のエネルギーレベル図
 Y_2O_3 が 2630Å の励起光を吸収し、これが Eu^{3+} に伝わり ${}^5\text{D}_0$ から ${}^7\text{F}_2$ への遷移でけい光を発する。

位に達し、ここから 7F の各準位、主として 7F_2 に遷移する際に赤の発光を示す (図2)。

同じように赤の蛍光体として (Zn, Cd) S : Ag や先ほどのリン酸亜鉛系があるが、これらは最外殻の d 電子が関与しているため、非常に幅広いスペクトルとなる。これに対し Eu^{3+} は内部にある 4f 軌道間のエネルギー遷移であるから、強度が大きく、きわめて鋭いスペクトルを示す。レーザーの発光中心として用いられている Nd^{3+} をはじめ、他の希土類イオンの発光もだいたい 4f—4f 間の遷移によるものである。

家電業界がポストビデオの主力商品の一つとして開発を急いでいるものに、赤、緑、および青の単色ブラウン管の発光を数十インチの大型スクリーンに投射してみせる、プロジェクションタイプのカラーテレビがある。この場合、蛍光体を励起するための電子線の密度は普通のカラーテレビの場合の数十倍にもなり、蛍光体の温度も上昇するので、在来の蛍光体の欠点があらわになって来る。したがってここでは新しい蛍光体、特に緑と青が求められている。緑用としてやはり希土類の一つである Tb^{3+} の発光体 ($Y_2O_3 : Tb^{3+}$, $Y_3Al_5O_{12} : Tb^{3+}$, $Y_2SiO_5 : Tb^{3+}$ など) が提案されている。

希土類イオンの発光は照明用ランプにも用いられ、すでに三波長ランプという一般名で市販されている。これは $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ の赤、 $MgAl_{11}O_{19} : Tb^{3+}$, Ce^{3+} 、または $Y_2SiO_5 : Tb^{3+}$, Ce^{3+} の緑 (543nm) および $BoMg_2Al_{16}O_{27} : Eu^{2+}$ の青 (452nm) の3種の波長を紫外線で発光させるもので自然光にきわめて近い理想的な組み合わせといわれている。このランプは高演色性ランプとも呼ばれ、絵画や工芸品をより自然な色調でみせるのに都合がよい。

ここで Eu^{2+} や Ce^{3+} が付活剤として用いられているが、これらの励起や発光は Eu^{3+} の場合と異なり、4f—5d 間のエネルギー遷移による。したがって結晶場の影響をうけて母結晶により発光波長は大きく異なり、スペクトル幅もひろがる。すなわち、d 軌道が関与していて、通常の遷移金属イオンの挙動に似て来る。

パソコンがOAの切札として喧伝されているが、ここで用いられているディスプレイにも希

土類の蛍光体が用いられている。希土による表示にはブラウン管を用いる CRT 法とエレクトロルミネッセンス (EL) 法の二つの方法が追求されているが、後者は平面型 (フラットパネル) にできるので将来性がある。

この EL とは「蛍光体中の電子が高電界で加速されて発光中心 (この場合、希土類イオン) に衝突してこれを励起し、ついで基底状態にもどるときに生ずる発光」である。この EL 素子には $SrS : Ce$, Cl (青色), $CaS : Eu$, Cl (赤), $ZnS : TbF_3$ (緑) などが有望である。

また変り種の蛍光体として低いエネルギーの赤外線 (930nm~960nm) を高いエネルギーの可視光 (主として540nm) に変換するものである。これは $YF_3 - YbF_3$ 固溶体に Er^{3+} をドーピングしたもので、2個の Yb^{3+} が赤外線量子を吸収し、1個の Er^{3+} を発光準位まで励起する、協力光吸収が行われて上のような発光を示すのである。言いかえれば2つの Yb^{3+} のエネルギーをつぎたして励起するのである。

発光材料のもうひとつの活躍の場であるレーザーにも希土類イオンが用いられている。これは Nd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} の発振が報告されているが、なかでも Nd^{3+} が最もくわしく調べられている。YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), $YLiF_4$, ケイ酸塩ガラス、リン酸塩ガラスなどをホストとしたもののほか、 NdP_5O_{14} のように主成分カチオンがそのまま濃度消光 (発光中心の濃度が大きくなるとかえって発光強度が小さくなる現象) もうけずに発振するものもある。これらは加工用のレーザーとしてすぐれている。

Nd^{3+} イオンが固体レーザーに適しているのは小さなエネルギーでポンピングして反転分布を得ることができるからである。 Nd^{3+} イオンをドーピングしたガラスレーザ (1060nm 発振) は核融合のエネルギー源として注目されている。

(ii) 磁性材料

不完全に充填された 4f 軌道の電子のもう一つの特徴はその磁氣的性質である。ここでも 4f 軌道が内側に位置することがきいていて、同じ希土類元素であればそれが硫酸塩であれ、シクロペンタジエニル化合物であれ、ほとんど同

じ磁気モーメントを示し、しかも理論的にきわめて近い。さらに $4f$ は $5s^2 5p^6$ に守られているので軌道角運動量 L が保存され、これがスピン角運動量 S と結合して全角運動量 $J (=L \pm S)$ となり、この J で希土類イオンの磁氣的性質が記述できる。

これに対し、通常の遷移金属元素 (d ブロック) では磁性を担うのは最外殻の d 電子であるから、配位子場の影響をうけて軌道角運動量 L は凍結 ($L=0$ となる) され、磁氣的性質はスピン角運動量のみで表現することができる。磁性とは要するに個々のイオンの磁気モーメントの大きさと、その配列のしかたで現われる性質のことであるが、上でも述べたように希土類イオンの磁気モーメントはあまり変化しないから関心はもっぱらその配列に向けられている。

希土類イオンの磁氣的性質を利用しているものとしてはガーネットを用いたコンピュータメモリ、アモルファス合金 ($GdCo$, $GdFe$) を用いた光磁気記録材料のほか、永久磁石、磁気冷凍素子などがある。

ガーネットは表2にあげたような組成であって必ずしも希土類イオンの磁性のみではなく、 Fe^{3+} イオンのそれも関与している。このガーネットはやはりガーネット構造をもつ $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) の上に薄膜結晶として成長させる。

希土類ガーネットはある特定の方位に薄膜化すると膜面に垂直に磁化するという特徴がある。外部の磁場がある程度以上強いと、この外部磁場と反対向きに磁化された部分が円柱状になり、真上からみると泡 (あわ、バブル) のように見える。この泡の有無をコンピュータの記憶としている。

新しい高密度記録法として光磁気記録が注目をあつめている。光磁気記録とはレーザー光を磁性体にあてて磁化の方向を変化させて記録と再生を行なう記録のことである。このための光磁気記録材料として希土-鉄族アモルファス合金 ($GdCo$, $GdFe$, $TbCo$, $TbFe$ など) に熱い視線が注がれている。これらのアモルファスが用いられるのは粒界がないのでノイズが小さいこと、磁気特性を連続して変えることができること、保磁力が大きいことなどによる。読み出

しにはカー効果を用いているが、この回転角が小さいこと、およびきびやすいことが泣きどころである。しかし文書ファイルなどに好適な材料なのでこれまた将来性がある。

希土類の磁性材料では筆者は小径 (こみち) から入ってしまったようである。ハイウェーすなわち永久磁石に急ごう。この永久磁石の世界でも希土類はまさにスーパースターなのである。

吸引力を競う、いわゆる永久磁石には1) アルニコ系、2) フェライト系、および3) 希土類金属系の3つの流れがある。このうち希土類金属系磁石は、まずサマリウム-コバルト金属間化合物 ($SmCo_5$, Sm_2Co_{17}) を用いて実用化されたが、このものの吸引力はアルニコ系のその数倍から10倍にも達し、「史上最強」の呼び名をほしいままにしていた。

磁石は自分の出す磁力線で相手を引きつけるしかけであるから、磁力線の密度 (磁束密度) が大きいほど強く、吸引力は理論的には磁束密度の2乗に比例している。この磁束密度は、熱、機械的振動、浮遊磁界など、これを弱める作用により、実際に使用するときはかなり小さくなってしまう。したがってこれらの減磁作用に対する抵抗力、すなわち保磁力も大切である。

そこで磁石の性能を総合的に表わす指標として、残留磁束密度と磁化に反対の方向にかける磁場の強さとの積の最大値 (これを最大エネルギー積 BH_{max} と呼び、保磁力が大きければ大きくなる。) で表わしている。アルニコ系ではこの値が $30 \sim 40 \text{ KJ/m}^3$ 、フェライト系では $15 \sim 25 \text{ KJ/m}^3$ 、 $SmCo_5$ では $\approx 160 \text{ KJ/m}^3$ 、 Sm_2Co_{17} では $\approx 240 \text{ KJ/m}^3$ でサマリウム系がいかに大きいかかわかる。ところが油断大敵、これらをはるかに上まわる $Nd_2Fe_{14}B$ 磁石 ($BH_{max} \approx 450 \text{ KJ/m}^3$) が1984年に発表され世界をおどろかせた (図3)。

ではなぜ希土類がこのようにすぐれているのか。その理由は上でも述べたように希土類イオンでは磁性を担う $4f$ 電子が内部にあるため、軌道角運動量 L が完全に生き残っているからである。この L が格子と直接結合するので格子の

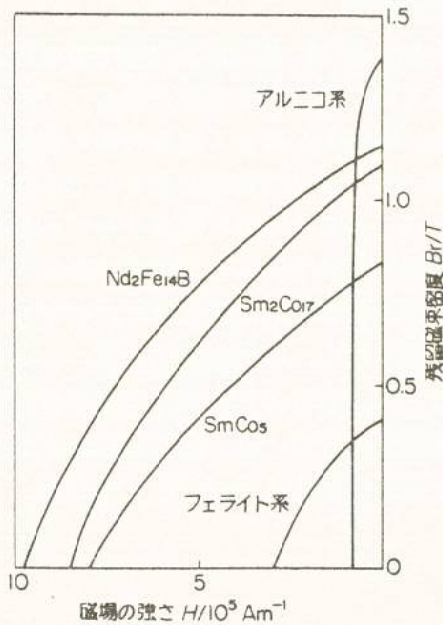


図3 永久磁石の減磁曲線
横軸を切るHが保磁力 H_c と呼ばれる

生ずる電場により磁気モーメントの向きが束縛され、簡単にはこれを回転できなくなる。すなわち、磁気異方性が大きくなっている。この磁気異方性が保持力に関係しているの、希土類金属系の磁石がすぐれているのである。

希土類磁性体の新しい応用分野として、磁気冷凍があげられる。これは例えば $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 等の常磁性体に磁場をかけて磁気モーメントをそろえ、断熱して磁場をとりのぞくとふたたび磁気モーメントがばらばらになるが、その際、熱エネルギーがうばわれ、温度が下がる現象を利用する冷却法である。このための常磁性物質としては磁気モーメントの大きい Gd^{3+} 、 Dy^{3+} などをふくむ化合物が良い。この方法が実用化されればコンプレッサが不要になるので、小型化、無騒音運転ができる。

希土類元素の化学的性質を利用する材料

希土類の特徴は 4f 電子にのみ存在するのであろうか。そうではない。使用量からいえば、むしろ“非 4f 的用途”の方が多いのである。

この 4f 電子に直接関係する性質以外の性質とは、(1)化学的性質、(2)イオン半径、(3)核物性などであるが、これらが相互に関連して表2の下端に示したごとく複雑なものとなる。

(i) 母結晶と基板

蛍光体や磁性体などの特徴を発揮させる舞台装置もやはり希土類化合物が用いられることが多い。すなわち、 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の Y_2O_3 のような蛍光体母結晶や GGG のようなバブルメモリ基板がそれである。これは化学的性質、イオン半径などが互いにきわめて近く、電荷が同じであるため、一つの希土類イオンを他の希土類イオンで置換しても、構造にほとんどひずみがかからず、きわめて安定な環境をつくり出すことができるからである。ここでは外側電子配置が同じであることが活用されている。

(ii) 格子欠陥の導入、導電性の付与、触媒

大部分の希土類、特に Y, La, Gd, Lu はきわめて安定な +3 価を保つことができる。この性質は固体電解質など、格子欠陥を導入しなければならない場合にはきわめて有用で、安定化ジルコニア ($ZrO_2-Y_2O_3$) や SO_2 センサーの $Na_2SO_4-Y_2(SO_4)_3$ に用いられている。

このほか $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ ではクロムが +2 価と +3 価の混在したものとなり、電子伝導性を示し、発熱体となる。同じペロブスカイト構造の $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ は高温で酸素を出し、CO や NO_x の酸化触媒となる。

(iii) 焼結を助ける

Y_2O_3 は焼結しにくい粉体、たとえば Si_3N_4 を焼き固めるのにきわめて有効である。また LSI 基板として注目されている高熱伝導性セラミックス AlN の焼結には YF_3 も使える。

La_2O_3 や Y_2O_3 は反応しやすい酸化物で、たいいていの酸化物と立方晶の化合物や固溶体をつくり、かつ緻密に焼結する。したがって PLZT や $Y_2O_3-ThO_2$ など透光性セラミックスもできる。

(iv) 水素吸蔵合金、その他

$SmCo_5$ と同じ結晶構造をもつ $LaNi_5$ は若干の加圧で水素を多量に吸収する ($LaNi_5H_{6.7}$)。これはオランダ・フィリップス社の研究者 (Buschow) が $SmCo_5$ 磁石の性能への水素の影響を NMR で調べようとして偶然発見したものである。

この合金を単に水素を貯蔵させてボンベのかわりにするだけでなく、水素の吸収の際の発熱

生産と技術

をヒートポンプや蓄熱に利用する動きが盛んである。また水素精製にも有効である。

光通信には現在、石英系の光ファイバーが用いられてすぐれた評価を得ているが、さらに高い性能を求めて、次の材料が探索されている。その候補のひとつに ZrF_4 - GdF_3 - BaF_2 系ガラスがある。このものの赤外線に対する吸収は石英系のそれにくらべて数段小さいので、太平洋横断無中継も夢ではない。光アイソレータなど周辺技術にも希土類が用いられている。

おわりに

希土類には 4f 軌道が不完全であることに由来するもの、すなわち遷移元素としての性質と Y, La, Gd, Lu のようにきわめて安定な +3 価を保つので 3 価の典型元素としての性質もある。この二つをたくみに組み合わせてさまざまな材料が開発されていることはすでにみてきた。

希土類の使われ方はあらゆる方面でといっても過言ではなく、その証拠に日経ニューマテリアルなどは、毎号どこかに希土類を含有する材料の解説をのせている。我々研究者の希土類に託す「夢」はまさに「バラ色」である。

