

## 蛍石型化合物の高温熱容量

大橋東洋, 有田裕二, 松井恒雄

(平成9年3月16日受理)

### High Temperature Heat Capacity of Fluorite Type Compounds

Toyo Ohashi, Yuji Arita and Tsuneo Matsui

(Received March 16, 1997)

High temperature heat capacity of fluorite compounds has been reviewed. The lambda-type peak originating from the order-disorder transition of an anion sublattice has been found in many fluorite compounds at high temperatures. By doping, two different changes of the transition temperature and/or the peak shape of the heat capacity were observed in the phase transition of fluorite halides. The onset temperature of  $\text{UO}_2$ , at which heat capacity started to increase rapidly, was observed to increase with dopant content.

#### 1. はじめに

代表的なイオン結晶構造である蛍石型結晶構造をとる  $\text{CaF}_2$ ,  $\beta\text{-PbF}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  などは、融点より少し低い温度（融点の約8割）で相転移に伴う熱容量のピークが見られる。またその温度領域で急激な電気伝導度の上昇が見られ、超イオン導電性を示すようになる。また原子力発電のセラミックス燃料である  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  なども蛍石型結晶構造をとり、やはり融点より少し低い温度で熱容量異常が存在すると予想されており、その温度領域でクリープ率の急激な増大や、核分裂生成ガスの放出率の増大なども報告されている。

ここでは、これらの特異な物性を持つ蛍石型化合物の熱容量異常のメカニズムについて、無添加および添加物入り蛍石型ハロゲン化合物と酸化物の例を紹介しながら解説する。

まず、蛍石型結晶構造は、一般式  $\text{AB}_2$  で表され、A イオンは面心立方構造をとり B イオンは単純立方構造をとる。各々の A イオンは 8 個の B イオンに隣接し、B イオンは 4 個の A イオンに対して四面体位置をとり、空間群は  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  で

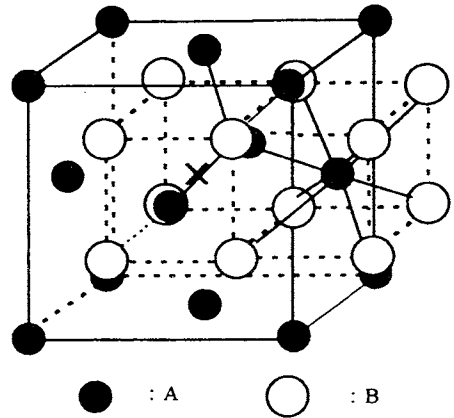


Fig. 1  $\text{AB}_2$  fluorite structure showing the interstitial site (x) and the coordination state (-).

ある。蛍石型結晶構造の模式図を Fig. 1 に示す。B イオンの副格子の中央に隙間があるのが特徴的である。蛍石型化合

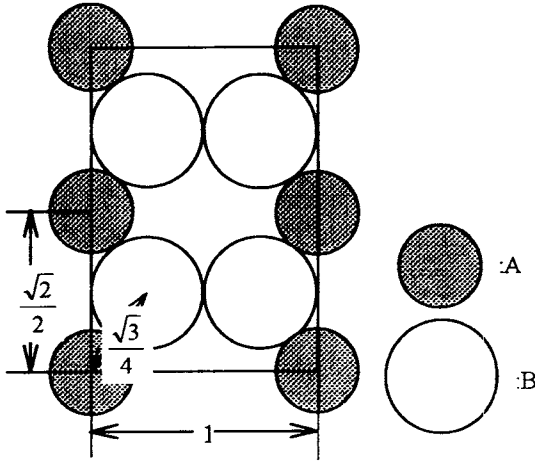


Fig.2 (110) plane of fluorite structure (In the case of smallest radius-ratio limit).

物は主として次の4種類に分類される。

1. 大きな2価の陽イオンを持つハロゲン化物 (BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>等)
2. 1価のアルカリ元素を持つ酸化物や硫化物など。Aが陰イオン, Bが陽イオンである逆螢石型をとる (Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O等)。
3. 4価の陽イオンを持つ酸化物 (CeO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub>等)。
4. 金属間化合物 (LaH<sub>2</sub>, CeH<sub>2</sub>, ThH<sub>2</sub>, AuGa<sub>2</sub>, AuIn<sub>2</sub>等)

Fig.2に螢石型結晶構造の(110)面の断面図(二重接触の場合)を示す。Pauling<sup>1)</sup>によれば、陰イオン同士が接触する場合、あるいは陽イオンと陰イオンが接触し陰イオンどうしが接触する場合(二重接触)には、陰イオン同士の反発力が大きくなり、結晶構造はエネルギー的に不安定になる。そこで螢石型結晶構造が安定になる半径比を考えた場合、陽イオンと陰イオンの半径比が0.732よりも大きい値をとれば、結晶として安定である。イオン結晶であるフッ化物や酸化物の多くはこの条件を満たすが、陽イオン半径が小さくなり、また共有結合性が大きくなると、このような幾何学的半径比だけでは説明できない場合もある。

## 2. 螢石型化合物の高温熱容量

イオン結晶化合物では、結合の方向性がなく、比較的長距離におよぶクーロン力によって原子が凝集する方向へ働くため、融体の状態でも個々の原子がバラバラに飛散する可能性は小さい。Bredig<sup>2)</sup>は螢石型(AB<sub>2</sub>)、もしくは逆螢石型化合物(A<sub>2</sub>B)のBイオンが無秩序性の高い状態を許容し、それが螢石型結晶構造という特徴あるイオンの幾何

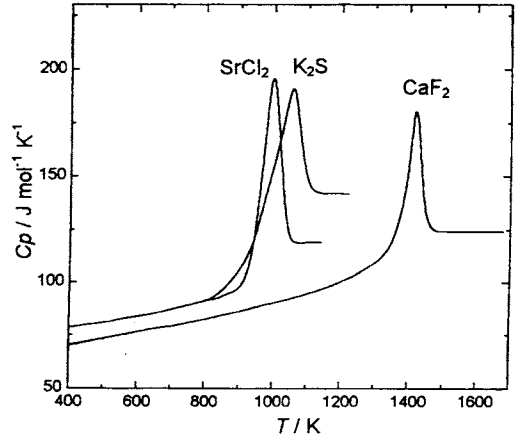


Fig.3 Anomaly in the heat capacity lambda transition of fluorite and anti-fluorite halides.

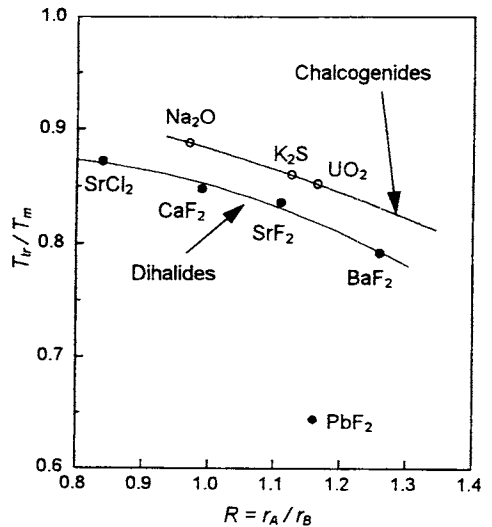


Fig.4 Relative transition temperature ( $T_r/T_m$ ) vs. ratio of ionic radii.

学的配置に起因するものであるとした。そしてそのBイオンの無秩序化という協同現象(Frenkel欠陥の生成)の結果, Fig.3に示すような融点以下でのλ型転移が現れるとした。またAとBイオンの半径比などの幾何学的な構造の特徴が、転移温度と融点の比や、転移エントロピーの値と関連があることも指摘している。Fig.4はAイオンとBイオンの半径比( $r_A/r_B$ )と転移温度と融点の比( $T_r/T_m$ )との相関を示したものである。イオン半径比が増加するにつれて、転移点と融点の比は減少する傾向を示す。PbF<sub>2</sub>の値が他のハロゲン化物に比べて低い理由についてはPbF<sub>2</sub>の誘電率が

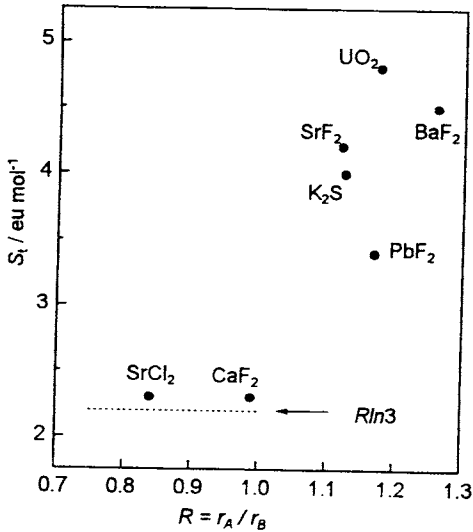


Fig. 5 Entropy change ( $S_t$ ) at the transition temperature vs. ratio of ionic radii.

高く極性が低いためである。このことについては次章の Table 1 の説明のところで触れる。また Fig. 5 に A イオンと B イオンのイオン半径比と転移の際のエントロピー変化の値との相関を示すが、そのイオン半径比が 1 以上になると、転移エントロピーの値は  $R \ln 3$  よりも大きい値をとる。ここで  $R \ln 3$  とは、空孔がいつも B イオン対と結びつけて考えられるときのエントロピー変化である。以上のように結晶の幾何学的な特徴と熱容量ピークとの間に、密接な関連が認められている。

それでは実際に蛍石型化合物に対して、熱容量を解析した例を示す。熱容量を解析する際、通常、式(1)のように、測定で得られる定圧熱容量 ( $C_p$ ) の値が各々の成分の線形和であるとするとする。

$$C_p = C_h + C_{anh} + C_d + C_{sch} + C_e + C_m + C_f + \dots \quad (1)$$

ここで  $C_h$  は格子振動調和項、 $C_{anh}$  は格子振動非調和項、 $C_d$  は膨張項、 $C_{sch}$  はショットキー項 (電子励起項)、 $C_e$  は伝導電子項、 $C_m$  は磁気項、 $C_f$  は欠陥生成項である。このような成分分けを行い、ある温度に対してどのような成分が熱容量に支配的であるかを議論する。

Goff ら<sup>3)</sup> は、 $PbF_2$  に関する定圧熱容量 ( $C_p$ ) を式(2)のように成分ごとに分けて、450 ~ 800 K の温度範囲で解析を行っている。

$$C_p = C_h + C_{anh} + C_d + C_f \quad (2)$$

ここで  $C_d$  を陰イオンの Frenkel 欠陥生成による寄与とした。

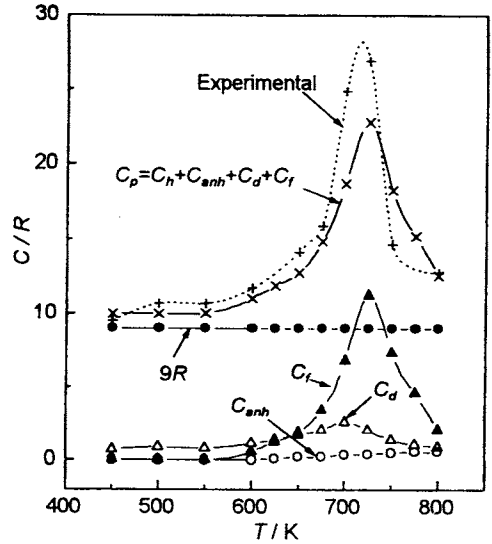


Fig. 6 Comparison of the experimental heat capacity of  $PbF_2$  with the calculated one.

式(2)に対応させて定圧熱容量を次のように導出した。

$$C_p = 9R + \frac{2\beta_0^2 k_B RT}{\alpha_0^3} + \frac{\alpha^2 VT}{\kappa_T} + \Delta H_f \frac{dn_f}{dT} \quad (3)$$

右辺第 1 項は調和項でありデ바이温度以上では  $9R$  になる。第 2 項の非調和項の  $\alpha_0$ 、 $\beta_0$  は単一イオンポテンシャルの式

$$v(r) = v_0 + \frac{1}{2} \alpha_0 (x^2 + y^2 + z^2) + \beta_0 (xyz) \quad (4)$$

のパラメーターである。第 3 項の  $\alpha$ 、 $V$ 、 $\kappa_T$  はそれぞれ熱膨張率、体積、等温圧縮率である。第 4 項の  $\Delta H_f$  は Frenkel 欠陥生成エンタルピー、 $n_f$  は Frenkel 欠陥濃度を表し、式(5)の様に書ける。

$$n_f = A \exp\left(\frac{-\Delta H_f}{k_B T}\right) \quad (5)$$

これらのパラメーターを中性子回折によって求め、定圧熱容量を計算した<sup>3)</sup>。その結果と熱容量の測定値<sup>4)</sup> との比較を Fig. 6 に示す。

以上が中性子回折を用い、定圧熱容量を各成分ごとに分け、どの成分が支配的であるかを解析した例であるが、Fig. 6 からわかるように、熱容量の  $\lambda$  型転移は、Frenkel 欠陥の生成が主たる要因として考えられる。

### 3. 欠陥濃度と欠陥の相互作用

前節までの議論で、熱容量異常の主たる原因が Frenkel 欠陥の生成によるものであることを述べた。熱容量に対する

欠陥生成の寄与が式(3)の右辺第4項のようであるとすると、転移温度付近で欠陥濃度の急激な増加が起こり、転移温度以上では欠陥濃度が飽和することになる。欠陥濃度の増大に伴い、欠陥同士の相互作用も増大する。この相互作用は欠陥生成エネルギーの値に影響を与える。Catlow<sup>5)</sup>は、欠陥同士の長距離におよぶクーロン力によって、欠陥生成エネルギーは減少する方向に働き、転移温度付近の欠陥の急激な生成を促すことを示唆した。また、転移温度以上になると欠陥濃度の上昇に伴う近接位置の欠陥同士の反発力が働き、欠陥濃度が飽和するとしている。欠陥同士の相互作用を考えることは、熱容量のあるまいを理解する上で重要なものであり、この節ではそれを欠陥濃度に絡めて議論する。

3.1 欠陥の相互作用を加味しない解析例

欠陥同士の相互作用を考察するに当たって、まず相互作用を加味しない場合を検討したい。

Szwarc<sup>6)</sup>はUO<sub>2</sub>の大分配関数を、次のような仮定をふまえて導出している。

1. 欠陥は酸素副格子のみであり、主要な欠陥は酸素Frenkel対である。
  2. 1つのFrenkel対に対する生成エンタルピーの値は一定である。
  3. 欠陥は適当な位置にランダムに分布する。
- このような仮定のもとで、

$$x = \sqrt{2} \exp\left(\frac{\Delta S_f}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2RT}\right) \tag{6}$$

のような欠陥濃度の式が導出された。ここで  $x = N_1/2N$  であり、 $2N$  は酸素位置の数、 $N_1$  は格子間酸素の数である。Szwarcはこの式とUO<sub>2</sub>の落下法によるエンタルピーの測定結果から、Frenkel対生成のエンタルピーを求めている。その際に測定によって得られたエンタルピー ( $H_T$ ) を格子によるエンタルピー ( $H_L$ ) と過剰エンタルピー ( $H_{ex}$ ) の和

$$H_T = H_L + H_{ex} \tag{7}$$

とした。また過剰エンタルピーは次式で表せるとした。

$$H_{ex} = x \Delta H_f \tag{8}$$

式(8)の両辺の対数を取り、また式(6)を使うと

$$\ln H_{ex} = \ln(\sqrt{2} \Delta H_f) + \frac{\Delta S_f}{2R} - \frac{\Delta H_f}{2RT} \tag{9}$$

となる。式(9)から  $\ln H_{ex}$  の  $1/T$  プロットの傾きからUO<sub>2</sub>のFrenkel対生成エンタルピー ( $H_f$ ) を3.14 eVと求めている。しかしながらUO<sub>2</sub>に関しては、Frenkel対を生成するには理論上5 eV以上のエネルギーが必要であるという報告もある。Szwarcの式は、欠陥同士に相互作用がないと仮定した場合に成り立つ式であり、欠陥同士の相互作用が無視で

きなくなった場合、その相互作用の効果を考慮に入れる必要がある。なおUO<sub>2</sub>に関しては過剰熱容量の評価が分かれており、過剰熱容量はFrenkel対による寄与ではなく、 $2U^{4+} \rightarrow U^{5+} + U^{3+}$  のような反応により電子-正孔対が生成することによる寄与であるという意見もある<sup>7)</sup>。ただその際、式(6)に対応する式が次式のようになり

$$x = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2RT}\right) \tag{10}$$

(6)式と少し異なる点に注意すべきである。

またこの過剰熱容量は、2500 K以下では電子-正孔対生成による寄与で、2500 K以上では、酸素の無秩序化によるFrenkel対生成による寄与が支配的であるという意見もある<sup>8)</sup>。

3.2 欠陥の相互作用を考慮した場合

融解現象とは、結晶の格子振動が激しくなり、原子の変位の大きさがあるレベル以上になったときにおこる(Lindemannの融解)という考えが一般的であるが、これに対し黒沢<sup>9)</sup>はイオン結晶の融解において、格子振動よりも格子欠陥のほうが重要な役割を果たすとして、欠陥濃度があるレベルに達すると融解が起こるという考えを提示した。

Marchら<sup>10)</sup>はこの黒沢の融解理論を、蛍石型化合物の融点近傍の超イオン導電性を示す構造への相転移に応用して、欠陥どうしの相互作用を以下のように説明している。欠陥濃度を

$$c = F(c)c_0 \tag{11}$$

と表す。ここで  $c_0$  は相互作用のない場合の欠陥濃度で、 $F(c)$  は相互作用を表す関数である。転移温度 ( $T_{tr}$ ) での欠陥濃度 ( $c_c$ ) は

$$c_c \approx F(c_c) \exp\left(-\frac{H_f + S_f T_{tr}}{2k_B T_{tr}}\right) \tag{12}$$

となる。式(12)の両辺の対数をとると次式のようになる。

$$\frac{H_f}{2k_B T_{tr}} \approx -\ln c_c + \ln F(c_c) + \frac{S_f}{2k_B} \tag{13}$$

右辺第2項の相互作用を表す関数に対して、強電解質溶液中の電荷  $q$  を持つ荷電粒子の挙動に関するDebye-Hückelの遮蔽理論を適用すると、式(14)のようになる。

$$\ln F(c_c) \approx 2 \left\{ 1 + \left( \frac{8\pi c_c}{\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \gg 2 \tag{14}$$

$$\gamma \approx \frac{\epsilon d k_B T_{tr}}{q^2} \tag{15}$$

ここで  $\epsilon$  は誘電率、 $d$  は格子間原子と空孔が最近接する距離である。このような式にしたがって、種々の蛍石型化合

**Table 1** Transition temperature ( $T_{tr}$ ), formation energy of Frenkel defect ( $H_f$ ) and the resulting values of  $10k_B T_{tr}/H_f$ .  $\epsilon dk_B T_{tr}/q^2$  is the value ( $\gamma$ ) used in the process of calculation.

	$T_{tr}/K$	$H_f/eV$	$10k_B T_{tr}/H_f$	$\epsilon dk_B T_{tr}/q^2$
CaF <sub>2</sub>	1423	2.71	0.45	0.159
SrF <sub>2</sub>	1450	2.28	0.55	0.156
BaF <sub>2</sub>	1235	1.91	0.56	0.159
PbF <sub>2</sub>	705	1.0	0.61	0.363
SrCl <sub>2</sub>	993	1.70	0.50	0.191
UO <sub>2</sub>	2670	5.1	0.45	0.262

物に対して  $H_f/2k_B T_{tr}$  の値を計算した結果を **Table 1** に示す。この表からわかるように物質によらず  $H_f/2k_B T_{tr} \approx 10$  が成り立つ。このことから Frenkel 対生成エンタルピーと転移温度との間に、相関関係があることは明白となった。しかしながら表から明らかな様に PbF<sub>2</sub> は例外である。これは PbF<sub>2</sub> の誘電率が大きいためであり (PbF<sub>2</sub> の誘電率は他のフッ化物に比べ約 4 倍である)、その結果現れるクーロン相互作用のため、他の化合物に比べて転移温度での欠陥濃度が高くなるためである。前に示した **Fig. 4** でも PbF<sub>2</sub> の転移温度と融点の比は  $T_{tr}/T_m \approx 0.65$  となっており、他の蛍石型化合物とは異なる値をとる。この原因について Bredig は PbF<sub>2</sub> の極性が強いためこのような現象がおこるとしている。

Tam ら<sup>11)</sup> は蛍石型アクチニド酸化物中の欠陥の生成自由エネルギーから、その欠陥濃度を評価している。彼らは UO<sub>2</sub> の入型転移について次の 3 つの仮定の下で、自由エネルギーを導出した。

1. 転移機構は電子的なものではない。
2. 陽イオンと陰イオン両方の欠陥を考える。
3. 欠陥の生成エンタルピーや、配置エントロピーに対するクーロン相互作用を考慮する。

1. に関しては、研究者によっては、転移が電子-正孔対生成によるものである可能性も指摘しているが、同じ蛍石型アクチニド酸化物である ThO<sub>2</sub> と比較して、ThO<sub>2</sub> が f 電子を持たないにもかかわらず、UO<sub>2</sub> と同様な転移が見られるため、その転移への電子的な寄与が少ないものと考えられる。ただし転移温度における両化合物のエンタルピーの変化の大きさの違いについては、それが電子構造の違いによるものであるとみなしている。

転移に伴う過剰自由エネルギーは次式のように書かれる。

$$\Delta G_{ex} = X_{O_i} \Delta H_f - X_{O_i} T \Delta S_f + \frac{1}{2} X_{U_v} \Delta H_s - \frac{1}{2} X_{U_v} T \Delta S_s + \Delta F_{DH} - \frac{1}{N_0} k_B T \ln W \quad (16)$$

ここで  $X_{O_i}$  は格子間酸素濃度、 $X_{U_v}$  はウランの空孔濃度である。またここでは Frenkel 欠陥に加えて、Schottky 欠陥の生成エンタルピー変化  $\Delta H_S$  とエントロピー変化  $\Delta S_S$  も考慮に入れている。 $\Delta F_{DH}$  は欠陥どうしの相互作用による補正項で、ここでは Debye-Hückel の理論を適用している。右辺の最後の項は配置エントロピーの項である。パラメーター  $\Delta H_f$ ,  $\Delta S_f$ ,  $\Delta H_s$ ,  $\Delta S_s$  に適当な値を代入し、次の平衡条件

$$\frac{\partial \Delta G_{ex}}{\partial X_{O_i}} = 0, \quad \frac{\partial \Delta G_{ex}}{\partial X_{U_v}} = 0 \quad (17)$$

から Frenkel 対および Schottky 欠陥の濃度を求めている。得られた欠陥濃度は中性子回折によって求められた値<sup>12)</sup> に比べて小さくなった。Tam らはこの計算方法について、あくまで平衡を仮定したものであって、動的な欠陥やそれに伴う物性の変化を記述するには不十分であるとしている。動的な欠陥としては、10<sup>-13</sup>秒もの短寿命のクラスターなどであるが、このクラスターが欠陥濃度に対してどのような影響を与えるのかについては、この解析法では評価できないとしている。

内藤<sup>13)</sup> は UO<sub>2</sub> の過剰熱容量は、酸素 Frenkel 対生成によるものであるとして議論した。しかしながら、実験で得られた欠陥生成エンタルピーやエントロピーの値が、理論値と一致しないことを受けて、格子欠陥は単純な点欠陥ではなく、空孔と 2 種類の格子間原子を含む複合欠陥も生成しているのではないかとしている。中性子回折によって、このような欠陥クラスターの存在が認められており、次節で蛍石型化合物に関する中性子回折に結果と、そのクラスターについて触れる。

#### 4. 中性子回折による欠陥の挙動の評価

##### 4.1 蛍石型ハロゲン化物に関する測定例

Hutchings ら<sup>14)</sup> は単結晶の蛍石型ハロゲン化物 (CaF<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>) に対して、干渉性中性子散漫散乱の実験を行っている。その実験で空孔と 2 種類の格子間原子を含んだ 3:1:2, 4:1:3, 4:2:2, 9:1:8 のようなクラスターの存在を見いだしている。ここで例えば 3:1:2 クラスターとは、V (空孔の数) : I (格子間原子の数) : R (緩和された陰イオンの数) を表し、1 個の Frenkel 対が生成し、その格子間陰イオンの最近接にある 2 個の陰イオンが  $\langle 111 \rangle$  方向に緩和され移動することに対応している。さらに格子間原子自身も  $\langle 110 \rangle$  方向に移動したものである。**Fig. 7** に 3:1:2 クラスターの模式図を示す。実験結果を **Table 2** に示した。3:1:2 クラスターが生成する場合、12 個の陰イオン中 3 個の陰イオンが正規位置を離れるので、正規位置から離れた陰イオン濃度  $n_d$  の値は 25% となる。一方 9:1:8 クラスターが生成する場合、45 個の陰イオン中 9 個の陰イオンが正規位置を離れるので、

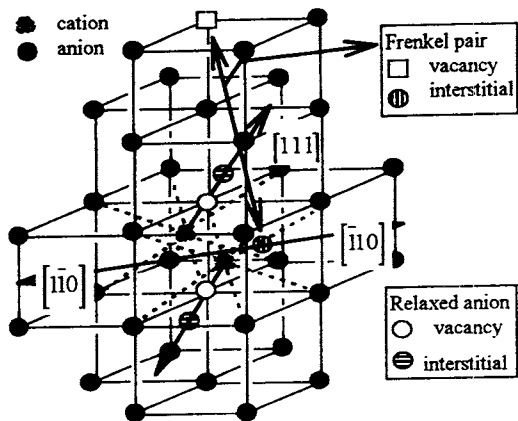


Fig.7 Schematic representation of the 3:1:2 cluster.

**Table 2** Lattice constant ( $a_0$ ), the ratio ionic radii ( $r_{\text{anion}}/r_{\text{cation}}$ ), fraction of defective anions ( $n_d$ ), the concentration of Frenkel defect ( $n_f$ ) and the comparison of the cluster size in these fluorite compounds.

crystal	PbF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>
$a_0/\text{nm(at 293K)}$	0.592	0.545	0.700
$r_{\text{anion}}/r_{\text{cation}}$	1.13	1.37	1.60
$n_d$	25%	17%	15%
$n_f$	3~8%	2~7%	1~5%
cluster size	larger		

$n_d$ の値は20%となる。 $T_{tr}$ における実測値はほぼこれらの値に近く、フーリエマップの結果も加味して、3:1:2クラスターや9:1:8クラスターが生成していることを示唆している。またFrenkel対の濃度と $n_d$ との関係について、3:1:2クラスターが生成すると $n_d=3n_f$ となり、9:1:8クラスターが生成すると $n_d=9n_f$ となり、このことから、これらのクラスターが生成していることになる。それぞれの化合物について、生じるクラスターは、SrCl<sub>2</sub>が一番大きく、CaF<sub>2</sub>、PbF<sub>2</sub>となるにしたがって小さくなる。このことは陰イオン半径と陽イオン半径の比 ( $r_{\text{anion}}/r_{\text{cation}}$ ) と関連があり、比が大きいかほどクラスターは小さくなる。

#### 4.2 蛍石型酸化物 (UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>) の測定例

Hutchingsら<sup>15)</sup>は同じく単結晶の蛍石型酸化物 (UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>) の中性子回折や干渉性中性子散漫散乱の実験から、欠陥構造の解析を行っている。これらの実験はすべて2000 Kの高温まで測定されており、得られた正規位置から離れた陰イオン濃度 $n_d$ の温度依存性をFig.8に示す。UO<sub>2</sub>

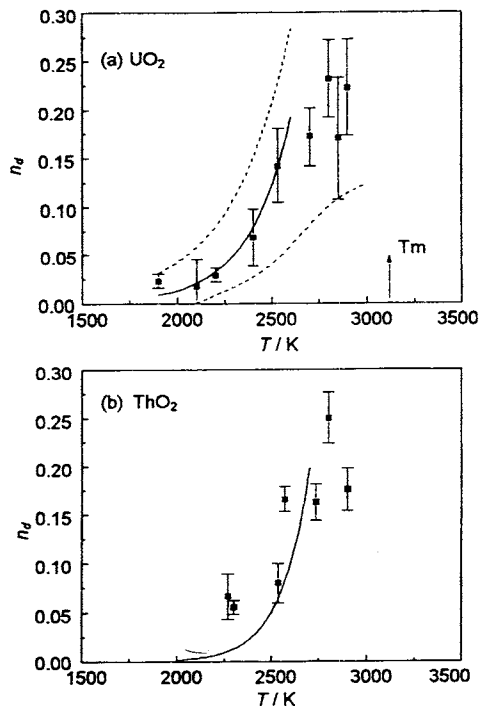


Fig.8 Temperature dependence of  $n_d$  deduced from neutron diffraction data on UO<sub>2</sub> (a) and ThO<sub>2</sub> (b). Broken lines denote range of values deduced from diffuse quasi-elastic neutron scattering.

に関する $n_d$ の値、および準弾性中性子散乱スペクトルの解析から、CaF<sub>2</sub>などと同様にUO<sub>2</sub>にも3:1:2クラスターが生成するとしている。

UO<sub>2</sub>もThO<sub>2</sub>も2000 K以上の高温で、複雑なクラスターが生じているという実験事実は、UO<sub>2</sub>の過剰熱容量の要因として、酸素Frenkel対の生成と、温度とともに、その濃度が増大するという意見を支持する。

### 5. 添加物入り蛍石型化合物の欠陥構造と熱容量

前節までは、無添加の蛍石型化合物について述べてきたが、本節では、蛍石型化合物に添加物を加えた場合、どのような欠陥構造が生じ、またそれがどのように熱容量に影響を及ぼすかについて述べる。

#### 5.1 添加物入り蛍石型ハロゲン化物

蛍石型ハロゲン化物に3価の陽イオンを添加するとクラスターが生じる。Bendallら<sup>16)</sup>はCaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>に3価の陽イオンを持つハロゲン化物を添加(フッ化物にはMF<sub>3</sub>, M=Y, Lu, Er, Tb, Gd, Laを添加。SrCl<sub>2</sub>には

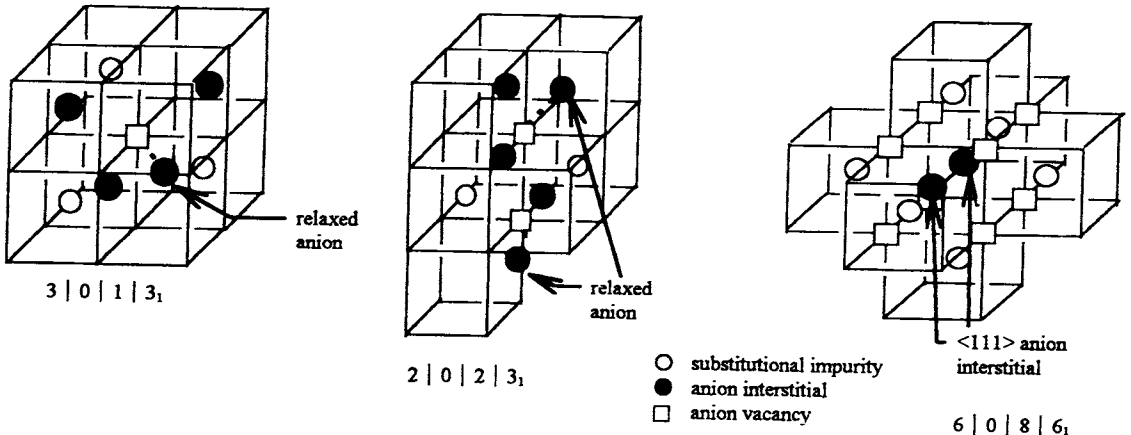


Fig.9 Schematic representations of  $3 | 0 | 1 | 3_1$ ,  $2 | 0 | 2 | 3_1$  and  $6 | 0 | 8 | 6_1$  clusters. (In  $6 | 0 | 8 | 6_1$  cluster, only the two of 8 anion interstitials are shown for the reasons of clarity.)

$MCl_3$ ,  $M = Gd, La, Pr$  を添加) した場合、どのようなクラスターが安定に存在できるかについての理論的な解析を行った。クラスターの表記の仕方については Corish ら<sup>17)</sup> によって定められた、 $i | v | p | q$  という形式で表されるものとする。ここで  $i$  は 3 個のイオンが陽イオン位置に置換した数、 $v$  は緩和酸素イオンとは独立した空孔の数、 $p$  は緩和イオンの数、 $q$  は最近接もしくは第二近接の格子間原子の数を表す。空孔と緩和によって生じた空孔を区別し、緩和イオンを孤立の空孔や格子間原子とは考えず、空孔-格子間原子のペアとして考える。Fig. 9 に示すような、 $3 | 0 | 1 | 3_1$  (下付き数字の 1 は最近接の格子間原子であることを意味する) といったいわゆる小さいクラスターの蛍石型化合物中での安定性を比較すると、 $CaF_2$  では最も安定に存在するが、 $SrF_2$ 、 $BaF_2$  になるに従い安定性は減少する。その原因は格子定数の差によるものであり、ホスト物質である蛍石型化合物の格子定数が小さいと、置換陽イオンと格子間原子のクーロン相互作用が増加し、小さなクラスターの安定性が増すものと考えられる。なお  $CaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $BaF_2$  の格子定数はそれぞれ  $5.46 \text{ \AA}$  ( $28^\circ\text{C}$ )、 $5.80 \text{ \AA}$  ( $26^\circ\text{C}$ )、 $6.20 \text{ \AA}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) である。また添加イオンの影響について、3 個の陽イオンが小さければ小さいほど、格子間原子は広範囲に可動なため、大きなクラスターの安定性が増す。添加イオンの半径に対して、ホスト物質である蛍石型化合物の格子定数が大きければ大きいほど、3 個の陽イオンと格子間原子とのクーロン相互作用の効果も加わり、大きなクラスターが安定になる。つまり、添加による格子のひずみの影響によって安定に存在できるクラスターの大きさがそれぞれ異なるものとなるという結果になる。

このことは Catlow ら<sup>18)</sup> によって EXAFS を用いても調べられており、 $CaF_2$  に  $Er^{3+}$  を 10 mol% 添加した場合と、

$Er^{3+}$  よりもイオン半径の大きい  $La^{3+}$  を 10 mol% 添加した場合に生じるクラスターの違いについて、 $Er^{3+}$  を添加すると  $6 | 0 | 8 | 6_1$  という大きなクラスターが生じ、 $La^{3+}$  を添加したときは  $2 | 0 | 2 | 3_1$  という小さいクラスターが生じることを報告している。

次にこのような欠陥構造が熱容量にどのように影響を及ぼすかについて述べたい。

Hartog と Veen<sup>19)</sup> は  $LaF_3$  や  $YbF_3$  などの 3 個の陽イオンを持つ化合物を添加させた  $PbF_2$  の熱容量を、DSC を用いて測定した。実験で求められる定圧熱容量  $C_p$  を、定積熱容量  $C_v$  に換算し解析を行っている。定積熱容量の結果を Fig. 10 に示す。この図からわかるように、 $PbF_2$  に  $LaF_3$  を添加したものの転移温度は添加濃度に依存せずほとんど一定である。添加濃度が増加するにつれて熱容量のピークの幅が広がる。一方、 $PbF_2$  に  $YbF_3$  を添加したものは、転移温度が添加濃度が増加するにつれて低下しており、ピークの幅の増減については複雑な挙動を示している。Hartog らはこの熱容量のふるまいの違いについて、次のように説明している。 $PbF_2$  に  $LaF_3$  を添加したものと  $YbF_3$  を添加したものでは、生じるクラスターの大きさが異なる。 $LaF_3$  を添加したものは生じたクラスターにより、転移温度付近で Frenkel 対の生成を困難にし、 $YbF_3$  を添加したものは逆に Frenkel 対の生成を容易にする。これは  $Yb-F$  という添加イオン-格子間陰イオンペアが生じ、過剰な格子間の  $F^-$  をトラップするからである。

Catlow ら<sup>20)</sup> もこのことに関して同様な考察を行っている。 $CaF_2$  などの化合物に添加物を入れた効果によって、転移温度が低下することを受けて (Table 3)、添加イオン-格子間陰イオンペアが熱的に発生した陰イオン格子間原子をトラップし、陰イオン Frenkel 対生成エネルギーを減少させ

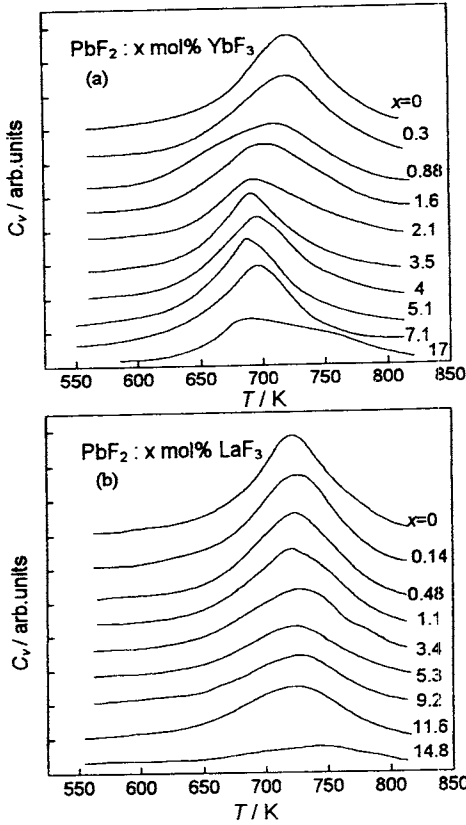


Fig.10 Heat capacities of the solid solution  $Pb_{1-x}Yb_xF_{2+x}$  (a) and  $Pb_{1-x}La_xF_{2+x}$  (b).

る方向へ働き、それゆえ転移温度の低下をもたらすとしている。なおTable 3の転移温度は、 $CaF_2$ 、 $BaF_2$ については弾性定数 $C_{11}$ を、また $SrCl_2$ についてはイオン伝導度の値をもとに決定したものであり、わずかにTable 1の値と異なっている。添加効果によって螢石型ハロゲン化合物にどのようなクラスターが生じ、それが高温でどのような挙動をとり、熱容量の変化にどのような影響を及ぼすかについては、複雑なメカニズムによっておこるため、一義的な解釈は困難である。

5.2 添加物入り螢石型酸化物

添加物入り螢石型酸化物 ( $UO_2$ 、 $ThO_2$ ) についても螢石型ハロゲン化合物と同様な欠陥構造・熱容量異常のメカニズムが成り立ちうるか、この節で議論する。ここでは新たに添加物の価数の違いによる転移に及ぼす影響もあわせて触れたい。

Fischer<sup>21)</sup> は、落下法によるエンタルピーの測定から、 $ThO_2$ と $UO_2$ の固溶体の熱容量を、2300~3400 Kの温度範囲で求めた (Fig.11)。この図から $UO_2$ 、 $ThO_2$ およびそれら

Table 3 Transition temperature ( $T_{tr}$ ) and melting-point ( $T_m$ ) for pure and doped fluorite compounds.

Compound	$T_{tr}/K$	$T_m/K$
$CaF_2$	1430	1633
$CaF_2 + 9 \text{ mol\% } YF_3$	~ 1200	
$BaF_2$	1230	1550
$BaF_2 + 1.88 \text{ mol\% } YF_3$	~ 1170	
$SrCl_2$	1000	1146
$SrCl_2 + 4 \text{ mol\% } GdCl_3$	950	
$SrCl_2 + 6.4 \text{ mol\% } GdCl_3$	930	
$SrCl_2 + 8.8 \text{ mol\% } GdCl_3$	880	

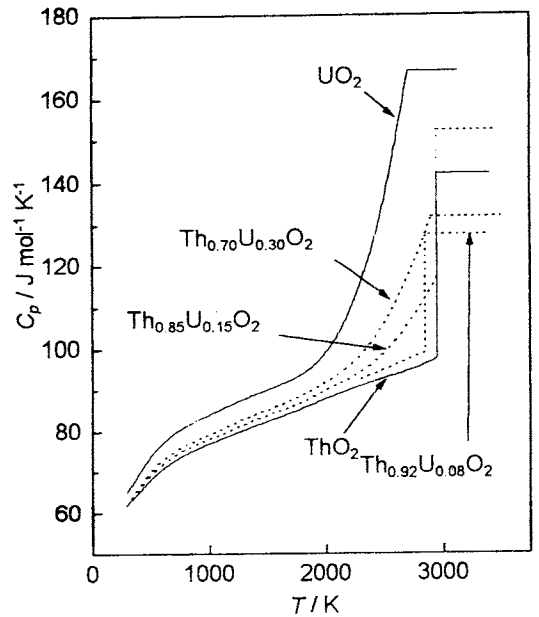


Fig.11 Heat capacities of  $UO_2$ 、 $ThO_2$  and  $(Th,U)O_2$ .

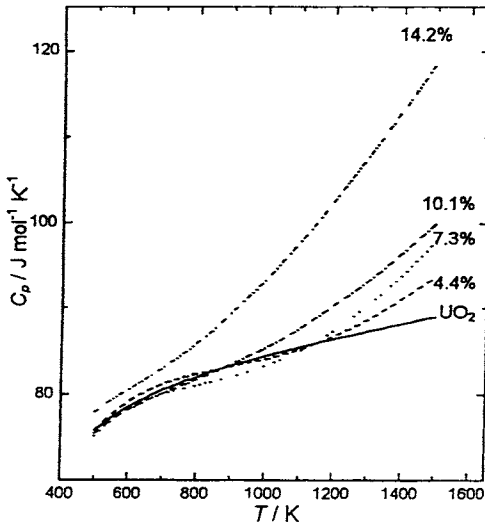
の固溶体に関してはハロゲン化合物と異なり入型のピークは見られなく転移前の熱容量の急激な増加と転移後の熱容量の一定値が特徴的である。これは、熱容量を直接測定したのではなく、エンタルピーデータから導出したためか、本質的にハロゲン化合物と挙動・機構が異なるためなのか不明確である。またその転移温度および融点の値をTable 4に示す。4価で非常に安定な $Th^{4+}$ を添加した場合は、添加量に関係なく転移温度と融点の比  $T_{tr}/T_m$  はおよそ0.8で一定になるとしている。

稲場ら<sup>22)</sup> および筆者ら<sup>23-29)</sup> は、種々の添加物入り $UO_2$ の熱容量を測定し、ウランより低い価数を持つ陽イオンを添加した場合、その熱容量が無添加 $UO_2$ に比べてより低い



**Table 4** Melting point ( $T_m$ ), transition temperature ( $T_{tr}$ ) and the ratio ( $T_{tr}/T_m$ ) of actinide oxides with fluorite structure.

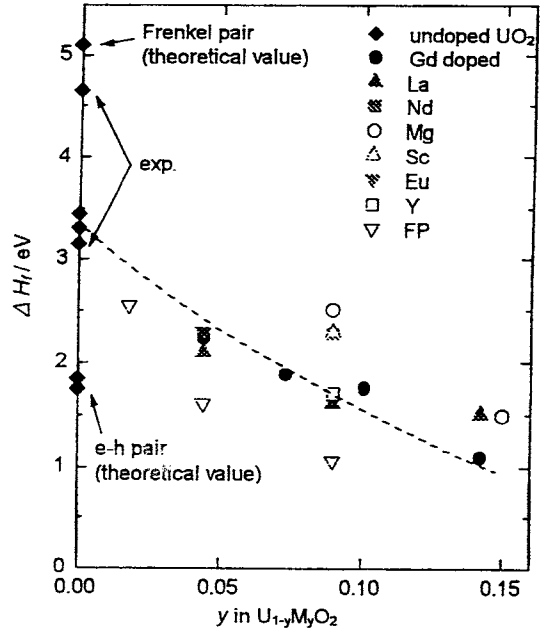
Oxide	$T_m$ / K	$T_{tr}$ / K	$T_{tr}/T_m$
UO <sub>2</sub>	3120	2670	0.86
Th <sub>0.70</sub> U <sub>0.30</sub> O <sub>2</sub>	3460	2900	0.84
Th <sub>0.85</sub> U <sub>0.15</sub> O <sub>2</sub>	3550	2950	0.83
Th <sub>0.92</sub> U <sub>0.08</sub> O <sub>2</sub>	3590	2850	0.79
ThO <sub>2</sub>	3640	2950	0.81



**Fig.12** Heat capacities of (U, Gd)O<sub>2</sub>.

温度から急激な上昇を示すことを見いだした。Gdを添加した場合のUO<sub>2</sub>の熱容量変化をFig.12に示す<sup>22)</sup>。他の添加物入りUO<sub>2</sub>の場合も同様であり、生じた過剰熱容量 $C_{ex}$ から、Szwarcの式(10)を用いて求めた欠陥生成エンタルピーをFig.13に示す。

添加量を零に外挿した欠陥生成エンタルピーの値は無添加UO<sub>2</sub>のそれとよく一致し、熱容量異常増加開始温度の外挿も無添加UO<sub>2</sub>の報告値(約1600 K)とよく一致した。従って、無添加と添加物入りUO<sub>2</sub>の相転移にはともに類似の欠陥形成が関係していることも明らかになった。さらに添加物による熱容量異常増加開始温度は、格子定数の変化から推定した添加物によって生じる格子歪みが大きいほど低くなる傾向が見られ、格子歪みによって欠陥生成が容易になることもわかった<sup>27)</sup>。また、EXAFSによる添加物入りUO<sub>2</sub>中のウラン周りの酸素配置についての研究<sup>29)</sup>から、ウランより低いイオン価数を持つMgイオンを添加した場合、ウラ



**Fig.13** The enthalpies of defect formation.

ン周りに酸素がより多く集まり、酸素分布も不均一になることが見出された。このことから低イオン価元素を添加した場合、添加物周りには酸素空孔を形成しやすく、またウラン周りには電気的中性条件を満たすため格子間酸素が集まってくる(不均一分布になる)ものと考えられる。これらの欠陥が複雑なクラスターを形成し、その生成エンタルピーが小さいため無添加の場合に比べてより低い温度より熱容量の急激な増加が始まるものと考えられる。さらにその熱容量の急激な上昇が始まる温度は添加物のイオン価数、イオン半径および添加量と密接な関係があることも見出された<sup>27)</sup>。

最近、欧州共同体原子力機構超ウラン元素研究所の研究者ら<sup>30, 31)</sup>によって報告された2500 K以上の超高温域でのUO<sub>2</sub>の熱容量測定結果をFig.14に示す。Fig.11の結果と異なり、融点の約0.8倍付近でλ型のピークの存在を明らかにした。しかしながら、O/U比によってはλ型ピークが消失したり、ブロードになるとの説明もあり、今後の更なる研究が望まれる。

## 6. おわりに

今回は、限られた頁数のため、筆者らが行っている放射光を用いたEXAFS解析による添加物入りUO<sub>2</sub>および他の添加物入り蛍石型酸化物の熱容量と局所構造解析の結果については別の機会にまとめてみたいと考えている。

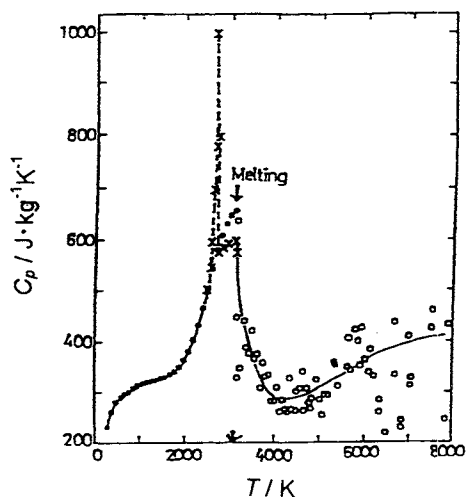


Fig.14 Heat capacities of nominally stoichiometric  $\text{UO}_2$  in the solid ( $\times$ ) and liquid states ( $\circ$ ) measured by the laser autoclave technique above 2500 K and those in the solid state ( $\bullet$ ) taken from a critical review of literature data.

高温における熱容量測定には様々な困難があるが、今後より高温における熱容量の直接測定が行われ、(添加物入り)蛍石型酸化物の熱容量異常(入型ピークの存在の有無、転移温度、転移に伴う熱力学量の変化等)について、詳細に解明されることを切望する。またそのためにも、(超)高温熱容量直接測定装置の開発が必要であり、筆者らの研究室でも新しい装置を開発中である。

終わりに、蛍石型酸化物の熱容量異常に対する筆者らの研究に道を拓いてくださいました名古屋大学名誉教授 内藤奎爾先生に深く感謝いたします。

### 文 献

- 1) ポーリング (小泉正夫訳), 化学結合論, 共立出版 (1962), p.491.
- 2) M. A. Bredig, *Colloq. internationaux C.N.R.S.* **205**, 183 (1971).
- 3) J. P. Goff, W. Hayes, S. Hull and M. T. Hutchings, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 3677 (1991).
- 4) N. H. Andersen, K. Clausen and J. K. Kjems, *Solid State Ion.* **9 & 10**, 543 (1983).
- 5) C. R. A. Catlow, *Comments Solid State Phys.* **9**, 157 (1980).
- 6) R. Szwarc, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 705 (1969).
- 7) J. H. pHarding, P. Masri and J. S. Ziomek, *J. Nucl.*

- Mater.* **87**, 416 (1979).
- 8) P. Browing, G. H. Hyland and J. Ralph, *High Temp. - High Press* **15**, 179 (1983).
- 9) T. Kurosawa, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 338 (1957).
- 10) N. H. March, D. D. Richardson and M. P. Tosi, *Solid State Commun.* **35**, 903 (1980).
- 11) S. W. Tam, J. K. Fink and L. Leibowitz, *J. Nucl. Mater.* **130**, 199 (1985).
- 12) K. Clausen, W. Hayes, J. Emyr Macdonald, P. Schnabel, M. T. Hutchings and J. K. Kjems, *High Temp.-High Press.* **15**, 383 (1983).
- 13) K. Naito, *J. Nucl. Mater.* **167**, 30 (1989).
- 14) M. T. Hutchings, K. Clausen, M. H. Dickens, W. Hayes, J. K. Kjems, P. G. Schnabel and C. Smith, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 3903 (1984).
- 15) M. T. Hutchings, K. Clausen, W. Hayes, J. E. Macdonald, R. Osborn and P. Schnabel, *High Temp. Sci.* **20**, 97 (1985).
- 16) P. J. Bendall, C. A. R. Catlow, J. Corish and P. W. M.-Jacobs, *J. Phys. Chem.* **51**, 159 (1984).
- 17) J. Corish, C. A. R. Catlow, P. W. M. Jacobs and S. H.-Ong, *Phys. Rev. B* **25**, 6425 (1982).
- 18) C. A. R. Catlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves and L. M. Mononey, *Radiat. Eff.* **75**, 159 (1983).
- 19) H. W. Hartog and J. Veen, *Phys. Rev. B* **37**, 1807 (1988).
- 20) C. R. A. Catlow, J. D. Comins, F. A. Germano, R. T. Harley, W. Hayes and I. B. Owen, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **14**, 329 (1981).
- 21) D. F. Fischer, J. K. Fink and L. Leibowitz, *J. Nucl. Mater.* **118**, 342 (1983).
- 22) H. Inaba, K. Naito and M. Oguma, *J. Nucl. Mater.* **149**, 341 (1987).
- 23) T. Matsui, Y. Arita and K. Naito, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **143**, 149 (1991).
- 24) T. Matsui, T. Kawase and K. Naito, *J. Nucl. Mater.* **186**, 254 (1992).
- 25) T. Matsui, Y. Arita and K. Naito, *J. Nucl. Mater.* **188**, 205 (1992).
- 26) T. Matsui, Y. Arita and K. Naito, *Solid State Ionics* **49**, 195 (1991).
- 27) Y. Arita, S. Hamada and T. Matsui, *Thermochim. Acta* **247**, 225 (1994).
- 28) Y. Arita and T. Matsui, *Thermochim. Acta* **267**, 389 (1995).
- 29) Y. Arita, T. Matsui, H. Ohno and K. Kobayashi,

*Int. J. Thermophys.* (1996) in print.

- 30) J.P. Hiernaut, G. J. Hyland and C. Ronchi, *Int. J. Thermophys.* **14**, 259 (1993).
- 31) C. Ronchi and G. J. Hyland, *J. Alloys and Comp.* **213/214**, 159 (1994).

## 要 旨

螢石型構造を持つ化合物の高温熱容量測定の結果、ハロゲン化物およびアクチニド酸化物では、ともに融点の約8割の温度で相転移が見られた。その転移機構について、ハロゲン化物と酸化物の2種類に分けて解説した。

螢石型酸化物である $\text{UO}_2$ はその転移機構が、電子-正孔対生成に起因するものであるという意見もあるが、ハロゲン化物も酸化物も中性子回折により動的なFrenkel型クラスターの存在が確認されており、転移機構としてこれらのクラスターの濃度の急激な変化が関与していると考えられ

る。添加物入りの螢石型酸化物の転移機構が、ハロゲン化物と同じであるかどうかを判断するのは現状では困難であるが、それぞれ次のような特徴がある。ハロゲン化物では転移に伴う $\lambda$ 型ピークが熱容量曲線に明確に見られた。また、添加によって生成するクラスターの影響により、転移温度が低下する場合としない場合が存在した。一方、アクチニド酸化物では、転移前に急激な熱容量の増加と、転移後に熱容量がほぼ一定となることが観察された。また、ウラン酸化物では、添加物の価数によって熱容量の急激な増加開始温度、欠陥生成エンタルピー・エントロピー等に違いが見られた。これらの転移は結晶の幾何学的な特徴と関連があり、その幾何学的な特徴を表すパラメーターとしてイオン半径が考えられる。この転移機構を説明するには、イオン半径など原子を剛体球として取り扱うパラメーターの他に、別のパラメーターも考慮に入れなくてはならないと思われる。