PuO_2の不定比性、電気伝導率、酸素拡散係数

Nonstoichiometry, electrical conductivity and oxygen diffusion in PuO_2

*加藤正人，渡部　雅、中村博樹，町田昌彦
日本原子力研究開発機構

これまで報告したPuO_2の酸素ポテンシャルの測定結果を基に欠陥化学による評価を行い Kröger-Vink の図を作成し、不定比性、電気伝導率、酸素拡散係数との関係を評価した。

キーワード：PuO_2、欠陥化学

1. 緒言：これまで、不定比性化合物について欠陥化学を適用し、酸素不定比性、電気伝導率σ、拡散係数などの解析結果が報告されている[1,2]。PuO_2については、それらの実験データは報告されているが、欠陥化学による解析は系統的には行われていない。これまで得られた実験データをもとに、欠陥化学による手法を適用し、各データの関連性を評価した。

2. 評価： PuO_2は、定比組成近傍では真性イオン化が支配的な酸化物として知られる。また、PuO_{2-x}の酸素空孔濃度[Vo]と定比組成からのずれ x が等しいと仮定すると、x は酸素分圧 P_{O2}の 1/n 乗に比例することが知られている。σ、拡散係数も同様の関係が知られている。PuO_{2-x}の Kröger-Vink の図について、酸素ポテンシャル及びσの実験データをもとに評価し、バンドギャップを 2 eV、フレンケル欠陥の生成エンタルピを 400 kJ/mol として図 1 を得た。実験データとよい一致することを確認した。解析結果より x、[Vo]、[Oi]、[e]、[h]の各濃度を、温度及びP_{O2}*の関数として*評価することができる。σ、酸素自己拡散係数D^*、酸素化学拡散係数$\tilde{D}$は、欠陥濃度を用いて、(1)-(3)式で表すことができる。

$$\sigma = [e](A_{\mu_e}/T \cdot exp(-B_{\mu_e}/RT) + [h](A_{\mu_h}/T \cdot exp(-B_{\mu_h}/RT) \quad (1)$$

$$D^* = D^O_{Vo}[Vo]\exp\left(-\frac{\Delta_m H_{Vo}}{RT}\right) + 2D^O_{Oi}[Oi]\exp(-\Delta_m H_{Oi}/RT) \quad (2)$$

$$\tilde{D} = -\frac{2\text{-}x}{2x} D^* \left(\frac{\partial \log P_{O2}}{\partial \log x}\right) \quad (3)$$

σは、スモールポーラロンを仮定すると[e]及び[h]を用い（1）式で表せ、定数 A、B を評価することによって欠陥濃度とσの関係を得た。D^*は、(2)式により、Vo と Oi のマイグレーションのエンタルピ$\Delta_m H_{Vo}, \Delta_m H_{Oi}$を評価して、[Vo]及び[Oi] を用いて得られる。$\tilde{D}$は、D^*と酸素ポテンシャルから(3)式を得ることができる。

3. まとめ：欠陥化学を適用して、P_{O2}と x, σ, D^*, Dの関係を評価した。点欠陥の形成エネルギに関する評価が必要である。

参考文献：[1]　Kato et al., Phys. Stat. Sol. C **10**, No. 2,(2013) 189
[2]Naito et al., J. Nucl. Mater. 95(1980)181

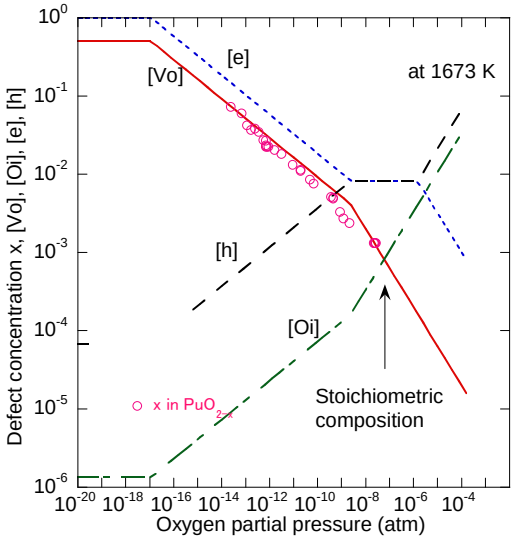


図 1　$PuO_{2\pm x}$の Kröger-Vink の図

*Masato Kato[1], Masashi Watanabe[1], Hiroki Nakamara[1], Masahiko Machida[1],
[1]Japan Atomic Energy Agency