

CeN-GdN 二元系窒化物の Ce 及び Gd の L 端 EXAFS

L -edge EXAFS of Ce and Gd in CeN-GdN binary nitrides

阪大・工

山之内雅也

小薄孝裕

加納正孝

YAMANOUCHI Masaya

OSUKI Takahiro

KANO Masataka

中川貴

山本孝夫

*江村修一

*阪大・産研

NAKAGAWA Takashi

YAMAMOTO Takao

EMURA Shuichi

CeN-GdN 二元系窒化物の Ce と Gd の L 端 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)解析から、それぞれの元素周辺の局所構造を考察した。

キーワード : CeN、GdN、L 端 XAFS、EXAFS

【緒言】 核燃料物質中で FP として生成する希土類化合物の化学状態に関する研究は安全性の評価の点から重要である。しかし、FP として存在する希土類やその化合物は多種多様で評価手段が限定される。XAFS(X-ray Absorption Fine Structure) 解析を用いると、共存する他元素の影響を逃れて注目する元素だけの電子状態やその近傍の局所構造を知ることが可能である。今回は同じ Ce-Gd 窒化物の XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)の定性的な解析結果を報告した⁽¹⁾。今回はこの系の EXAFS 解析の結果について報告する。

【実験】(1) CeO₂、Gd₂O₃ 粉末(ともに純度は 99.99%)を所定比で混合し、これに炭素を C/Mmol 比=6 となるよう加え、ペレット状に成型した。(2) 真空中、1450 で 12 時間炭素熱還元を行い、さらに 1200 で 50 時間 NH₃(純度 99.999%)気流と反応させた。(3) X 線回折(XRD)によって生成物を同定し相状態を調査した。(4) Photon Factory の BL7C を用いて室温透過法で Ce および Gd の L_{III} 端 XAFS 測定を行った。

【結果と考察】X 線回折の結果は、CeN と GdN は NaCl 型の結晶構造をとり、全率固溶することを示した。図中の は X 線で求めた格子定数から計算される理論的な NaCl 構造での希土類-窒素間距離を表している。Ce 比 x ($=\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Gd})$: atomic ratio)の増加とともにほぼ直線的に増加していることがわかる。また、これとは独立に次のような手順で EXAFS 解析を行い、二元系窒化物中の Ce-N、Gd-N それぞれの原子間距離 $R_{\text{Ce-N}}$ および $R_{\text{Gd-N}}$ を求めた。

生スペクトルからバックグラウンドと孤立原子の吸収を取り除いて抽出した EXAFS 振動 k をフーリエ変換し、動径分布関数を求めた。最近接の窒素によるピークを逆抽出し、FEFF code より求めた理論 EXAFS 関数とのフィッティングを行った。このようにして得られた各 Ce 比 x での $R_{\text{Ce-N}}$ と $R_{\text{Gd-N}}$ をそれぞれ

で図に示す。 $R_{\text{Ce-N}}$ と $R_{\text{Gd-N}}$ はどちらも x の増加とともに直線的に増加している。また、同じ x で比較するといずれの x でも $R_{\text{Ce-N}}$ が $R_{\text{Gd-N}}$ より大きく、その差は約 0.006Å で一定であることがわかる。従って、この二元系窒化物中では窒素原子が、Ce よりも Gd に近寄って配置しているといえる。また、EXAFS 解析より求めた $R_{\text{Ce-N}}$ と $R_{\text{Gd-N}}$ を x で加重した平均値 $\{xR_{\text{Ce-N}}+(1-x)R_{\text{Gd-N}}\}$ (図中には で表記)は XRD より求めた希土類-窒素間距離は非常によく一致した。

【参考文献】

(1) 中川 他、本学会 2001 春の大会 (J42)

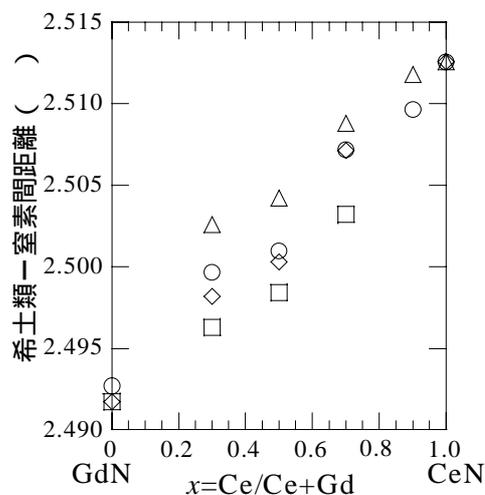


図 XRD と EXAFS より求めた最近接距離の比較。 : XRD より求めた最近接距離、 : $R_{\text{Ce-N}}$ 、 : $R_{\text{Gd-N}}$ 、 : $\{xR_{\text{Ce-N}}+(1-x)R_{\text{Gd-N}}\}$