

CeO₂-Gd₂O₃ 二元系酸化物の Ce および Gd の L_{III} 端 XANES

L_{III}-edge XANES of Ce and Gd in CeO₂-Gd₂O₃ binary oxides

阪大・工 加納 正孝 小薄 孝裕 鈴木 祥靖 山之内 雅也

KANO Masataka OSUKI Takahiro SUZUKI Yoshiyasu YAMANOUCHI Masaya

阪大・産研 中川 貴 山本 孝夫 江村 修一

NAKAGAWA Takashi YAMAMOTO Takao EMURA Shuichi

CeO₂-Gd₂O₃ の CeL_{III} 端 XANES スペクトルにガウス関数をフィッティングし、ピーク分離を行った。各ピーク強度の Ce 濃度依存性は、磁化測定の結果から得た Ce 濃度 $x (=Ce/(Ce+Gd))$ に対する Ce の原子価変化の傾向と一致した。

キーワード：Ce, Gd, 酸化物, XANES スペクトル

【緒言】酸化物や窒化物の核燃料中での FP の挙動調査の一環として、二元系酸化物および窒化物中での希土類元素の原子価を XAFS 測定と磁化測定によって評価する研究を進めている。希土類の二元系窒化物および酸化物の磁気特性についての報告は、これまで全くない。CeN 中の Ce は低温では四価、高温では三価をとると報告されている[1]。本研究では、三価と四価を揺動する Ce と三価だけをとる Gd の二元系を対象とした。これまでに、この系での Ce 濃度変化に伴う原子価の変化を XAFS 測定[2]と磁化測定[3]によって報告している。後者において、Gd は Ce 濃度に依らず常に三価、Ce は Ce 濃度が低いとき（酸化物： $0 \leq x \leq 0.90$ 、窒化物： $0 \leq x \leq 0.70$ ）に三価であった。また、Ce 濃度が高くなる（酸化物： $x > 0.90$ 、窒化物： $x > 0.70$ ）と四価に近づく。両測定による評価は定性的に一致していた。今回は、CeO₂-Gd₂O₃ 二元系酸化物の L_{III} 端 XANES スペクトルの遷移ピークを分離し検討した結果について報告する。但し、XANES スペクトルは対象元素の内殻電子の空準位(価電子帯 ~ 連続帯)への遷移を反映している。

【実験】(1) CeO₂-Gd₂O₃ 二元系酸化物の試料は、CeO₂ と Gd₂O₃ を所定の比で混合し、ペレットに成型した後に、大気中 1450 °C で 12 時間焼成することで調合した。(2) ペレットを粉末化し、生成物を X 線回折で同定した。(3) X 線吸収が適度になるよう試料の厚みを調整し、Photon Factory の BL7C を使用して、室温で XAFS 測定を行った。

【結果と考察】右上図に CeL_{III} 端 XANES スペクトル(実線)を示している。このスペクトルを 4 つのガウス関数に分解した。右下図には、各ピークの強度(面積)を、Ce 濃度 x に対してプロットしている。0.30 ≤ x ≤ 0.95 の範囲で、各ピークの強度はほとんど変化していない。しかし、 $x = 1$ (CeO₂)のピーク強度は Gd を含む場合と比べて変化がみられた。この結果は、上述の磁化測定からの結果と一致した。X 線回折の結果、0 ≤ x ≤ 0.60 が C 型構造領域、0.90 ≤ x ≤ 1 が螢石型構造領域、そしてその間に二相領域がある。しかし、強度の相に対する依存性はみられなかった。

[1] G.L.Olcese, J.Phys. F: Metal Phys. 9(1979)569

[2] 中川 他、日本原子力学会 2001 年春の年会 J42

[3] 加納 他、日本原子力学会 2001 年春の年会 J43

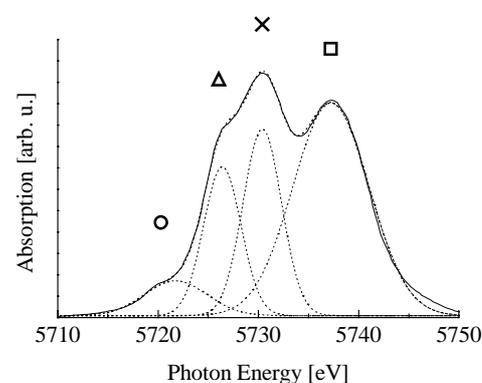


図 XANES スペクトルのフィッティング結果

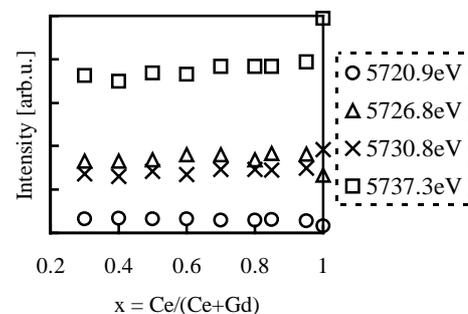


図 各ピーク強度のCe濃度依存性