

JAERI-M
4519

ウラン炭窒化物および炭酸化物
の磁気・電氣的性質

1971年 7月

大道敏彦

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

ウラン炭窒化物および炭酸化物の
磁気・電気的性質

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

大道敏彦

(1971年7月受理)

要旨　ウラン炭窒化物 ($UC_{1-x}N_x$) およびウラン炭酸化物 ($UC_{1-x}O_x$) の電子構造を明らかにするためにこれらの帯磁率, 電気抵抗, 熱起電能その他を測定した。 $UC_{1-x}N_x$ は磁氣的に二つの領域の組成に分類できることが可能であって, それぞれにおける磁性, 伝導性の機構について, 主として $7s-5f$ 相互作用にもとずき議論を行ない, 最終的に定性的なバンドを提案した。また $UC_{1-x}O_x$ と $UC_{1-x}N_x$ における挙動の差異を指摘し, 議論した。

Magnetic and Electric Properties of Uranium Carbonitride
and Oxycarbide

Toshihiko Ohmichi

Div. of Nuclere Fuel Research, Tokai, JAERI

(Received July 1971)

Abstract Magnetic susceptibility, electrical resistivity and thermo-electric power were measured for uranium carbonitride ($UC_{1-x}N_x$) and oxycarbide ($UC_{1-x}O_x$), to examine their electronic structures. $UC_{1-x}N_x$ are in two regions of composition, i.e. antiferromagnetic and paramagnetic, for which the magnetism and electron conduction characteristics are treated mainly in terms of the 7s-5f interaction. A qualitative electronic-band scheme is proposed for UC-UN system. It is pointed out that the behavior of $UC_{1-x}N_x$ compound accompanied by the substitution of oxygen for carbon of UC, up to about 5 mole% UO, is distinguished from that of $UC_{1-x}N_x$ having the equivalent valence-electron concentration.

目 次

緒 言	1
第一章 UC, UN, およびその固溶体の磁氣的性質	7
第一節 実験方法	9
第一項 試料	9
第二項 帯磁率の測定	12
第二節 実験結果	13
第一項 UC	13
第二項 UN	14
第三項 $UC_{1-x}N_x$	16
第三節 考 察	22
第一項 結晶場の影響	23
第二項 反強磁性 $UC_{1-x}N_x$	27
第三項 常磁性 $UC_{1-x}N_x$	31
第二章 UC, UN, およびその固溶体の電氣的性質	34
第一節 実験方法	35
第一項 電気抵抗の測定	35
第二項 ゼーベック係数の測定	36
第二節 実験結果	36
第一項 UCの電気抵抗とゼーベック係数	36
第二項 UNの電気抵抗のゼーベック係数	39
第三項 $UC_{1-x}N_x$ の電気抵抗	39
第四項 $UC_{1-x}N_x$ のゼーベック係数	42
第三節 考 察	42
第一項 磁気スピン散乱による電気抵抗	42
第二項 $UC_{1-x}N_x$ の伝導機構について	48
第三項 磁気エントロピーについて	50
第四項 $UC_{1-x}N_x$ のゼーベック係数とバンド構造	51
第三章 UC-UO固溶体の磁氣的, 電氣的性質	55
第一節 実験方法	57
第一項 試料	57
第二項 帯磁率, 電気抵抗, ゼーベック係数の測定	59
第三項 熱拡散率の測定	59

第二節 実験結果	59
第一項 帯磁率	59
第二項 電気抵抗とゼーベック係数	59
第三項 熱拡散率	62
第三節 考察	62
第一項 帯磁率の組成依存性	62
第二項 電気抵抗とゼーベック係数	65
第三項 格子定数の変化	66
第四項 熱伝導度	67
総括	69
参考文献	71

緒 言

1942年のエンリコ・フェルミの黒鉛パイルの実験をさきがけとする原子力利用の画期的展開は、今や初期の段階を通り過ぎて、発電用原子炉の段階にまで発展してきた。原子力においては一步遅れて出発した我国においても、新型転換炉、高速増殖炉、あるいは高温ガス多目的炉等が現実のプランの上に乗せられて、研究、開発されつつある現状である。

金属ウランに始まった原子炉用核燃料も上記のような原子炉の高温化を目指そうとする傾向と要求にからまって、セラミックス系核燃料が金属燃料にとってかわり、酸化物燃料においては膨大な研究開発を背景として、すでに実用的な核燃料としての地位を確保している。しかし、当然のことながら酸化物燃料は高温炉における燃料としての条件を全て満足させている訳ではない。酸化物は熱伝導度が低いという致命的な欠点があるし、核分裂可能なウラン密度もその結晶構造(CaF₂型)の特質から金属ウランに比べると小さい。このような中で、高出力密度、高温、高燃焼度を目指す高速増殖炉のような燃料としては、比較的ウラン密度も大きく、高い融点を持ち、また金属と比較出来る程の熱伝導性をもっているMX(M:金属元素, U, またはPu, X:非金属元素)の組成をもつNaCl型化合物が有望視されている。実際の燃料においては、ウランおよびプルトニウムの混合化合物が使われる訳であるが、そのウラン側化合物を眺めてみると、それを構成している非金属元素の周期律表の位置にしたがって三つのグループに分類することが出来る。第1.1表に示される

第1.1表 周期率表と岩塩型ウラン化合物

I VA	VA	VIA
C	N	O
Si	P	S
Ge	As	Se
Sn	Sb	Te

ように、ウランは(Ⅰ)周期律表第ⅣA族の炭素、(Ⅱ)第ⅤA族のチッ素、リン、ヒ素、アンチモン、(Ⅲ)第ⅥA族のイオウ、セレン、テルルとNaCl型ウラン化合物を形成する。(以下、(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)の化合物を略記して、それぞれU_N、U_V、U_{VI}化合物として使うことにする。)

NaCl型ウラン化合物のうち、UCとUNは比較的早くから研究が進められてきた。UCはNaCl型ウラン化合物のうちではもっとも化学的に安定性に欠けると言われており、特に水分に対しては著るしく侵されやすく、室温の空気中の保存さえ問題になるほどである。また、スウェリングや被覆材との共存性にも問題を有している。一方、UNはUCに比較するとこのような点はある程度改善されるのであるが、非金属側のチッ素は、熱中性子の吸収断面積が大きく、(n, p)、(n, α)反応も起り、核的に若干の問題がない訳ではない。さらにUNの製造はUCに比べるとその過程で経済的に若干高価な方法をとらねばならないのである。

UC、UN以外の化合物となると蓄積されたデータも少なく、また、UC、UNに比較すると融点もやや低く、ウラン密度も小さくなる。また、UA_s、US_b、US_e、UT_e等の熱中性子吸収断面積はUNのそれよりも大きい。

このようにNaCl型ウラン化合物は、十分に現存の酸化物に対抗し、あるいはそれにとって代り得る素養を持ちながらも、その一つ一つを眺めて見れば一長一短を有している。これはウラン化合物にのみならず、プルトニウム側の化合物においても出合わねばならない事実である。将来このような個々の物質の利害得失をさぐり、技術的進歩と歩調をあわせながら、より秀れ

た燃料の選択への努力が積み重ねられて行くと思われるが、少くとも現段階においては、将来の高速増殖炉の核燃料物質は結晶構造においても単純なNaCl型化合物の中から選ばれることになるだろう。

より秀れた核燃料を求めようとする試みには、炭化物、チッ化物に比較するとまだ性質が良く判っていない、リン化物、イオウ化物など、他のNaCl型化合物を徹底的に調べようとする試みとともに、良く性質の判ったものについて改良を加えようとする試みがある。後者においては、例えばUCとUNが全率固溶することを利用して、その固溶体を作ってその性質を調べようとする試み、さらにはUCにタングステンやジルコニウムなどの金属添加物を加えて炭化物を改良しようとする試みなどがある。最後の研究は歴史も浅く、今後の進展を期待しなければならないが、UC-UN系の研究については、現在までに熱力学的、状態図的なかなりの仕事があり、UCやUNに比較してかなり改良された性質をもっているという点で成功を取めている。

本論文のテーマは主としてUC-UN系の物性論的研究であるが、まず、UC-UN系の熱力学的、状態図的の先駆的業績を概観して見る。

まず、U-O系ではUC、U₂C₃、UC₂の化学量論的な3つの化合物が存在する。UCは面心立方格子であるが、それにつづく高級炭化物U₂C₃は体心立方格子の構造をとり、UCとの間には結晶関係はない。UC₂は低温相としてはCaC₂型体心立方格子、高温相としてはFeS₂型立方格子にそれぞれ結晶している。UCは1000°Cを超えるとウランおよび過剰炭素の固溶域に若干の巾が生じてくるが、室温領域では非化学量論性はほとんど許されないうで、炭素不足の場合は金属ウランが、過剰炭素の場合は遊離炭素やUC₂が第二相として析出してくる。このことは均一なUCを作成し難い原因となり、また高温を目指す高速増殖炉においても、燃料表面は1000°C以下であるから、ハイポ・ストイキオメトリックなUCの場合には金属ウランがスウェリングに、ハイパー・ストイキオメトリックなUCの場合には遊離炭素やUC₂が被覆材との共存性に悪影響を及ぼすことになる。

一方、U-N系ではUNとU₂N₃の2つの化合物が存在する。UNはNaCl型面心立方格子であり、U₂N₃は低温ではMnO₃型の体心立方格子、高温ではLa₂O₃型六方最密格子をとる。この他にRundle et al.⁽¹⁾はCaF₂型のUN₂の存在を報告したが、その後の報告ではUN_{1.81}以上のものは見出されていない。チッ化物の相関係で実用的にも大切なものはチッ化物の相はそれが置かれている雰囲気中のチッ素圧に依存することである。例えばUNでは2.5気圧以下のチッ素分圧では



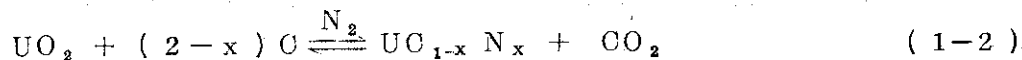
のように、融点以下で分圧してウラン相を析出する。

UNは1100°C以下では組成に巾のない線化合物であるが、温度が高くなると過剰のウランを溶かしてUN_{1-x}の組成のものも存在するようになる。チッ素過剰側の境界に関してはBenz & Bowmann⁽²⁾の報告がある。

UNは室温では線化合物であるけれども、UCに比較すれば化学量論性の制御は容易であり、そのために被覆材との共存性は問題が少ないと思われる。また、UCに比較すると耐酸化性も

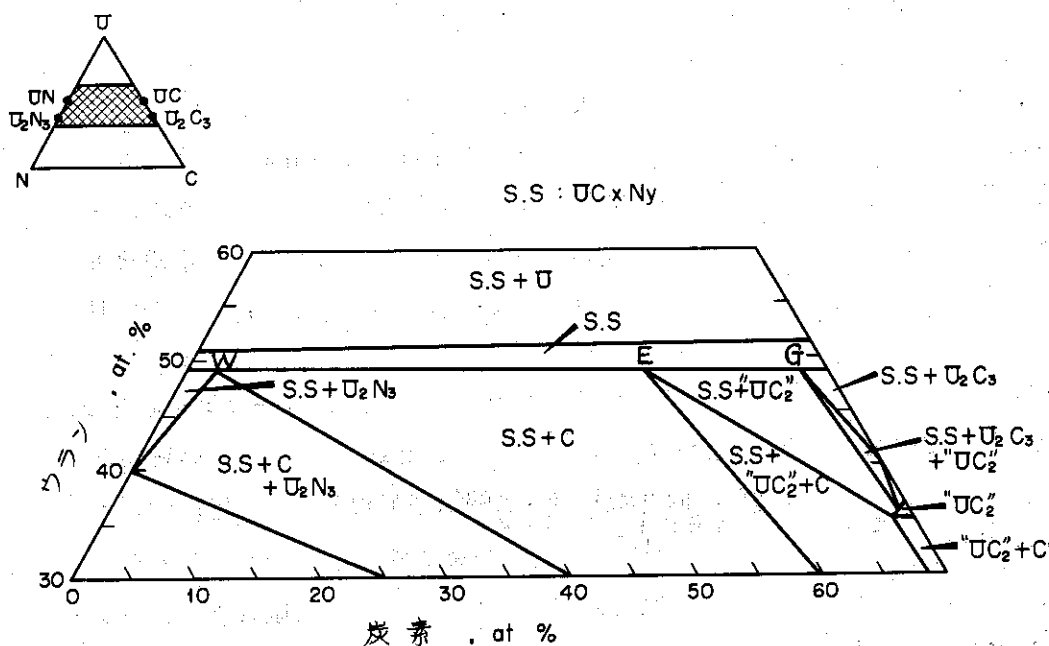
改善される。しかしながら、前にも述べたようにUNを製造する場合、金属ウラン微粉末とチッ素とを反応させて U_2N_3 相を経た後、これを熱分解させてUNを生成させるという不経済な方法をとらねばならない。また、金属ウランとチッ素とを直接反応させる方法は反応速度が遅く、実際にはアーク溶融の状態で行うのであるが、(1-1)の反応による理由で高圧下での溶解を行わねばならない。

これらのUC, UNに対して、その固溶体 $UC_{1-x}N_x$ は両者の長短を相補うような性質をもつことが期待される。例えば、酸素、炭酸ガス、水蒸気などの酸化性雰囲気での酸化では、UCの炭素をチッ素で置換することにより、耐酸化性が上昇する。また、製造方法に関しては



のように、出発物質を UO_2 に求め、炭素の還元作用を利用してチッ素気流中で一挙に $UC_{1-x}N_x$ まで持っていくことも可能である。

UC-UN系二元系は全率固溶することは良く知られている事実であるが、この固溶体の存在する温度範囲は少なくとも約 $1000^\circ C$ からその融点にまでわたっていることが知られている。しかしU-C-N三元系では温度とチッ素分圧により相状態は大きく変化するため、状態図の境界は定かではない。第1.1図にはHenry et al.⁽³⁾によって提案された $1700^\circ C$ におけるU-C-N三元系の状態図を示す。図中のG, E, Wの点は状態図の境界線の交わりの点を示しているが、GはHenry et al.⁽⁴⁾によって $U_{0.485}C_{0.495}N_{0.02}$ と定められている。点Eの組成はAustin & Gerds⁽⁵⁾によると $1800^\circ C$ では $UC_{0.66}N_{0.35}$ 、同様にHenry et al.⁽⁶⁾によると $1750^\circ C$ で $U_{0.59}C_{0.32}N_{0.18}$ 、 $1700^\circ C$ で $U_{0.485}C_{0.360}N_{0.155}$ と報告されている。



第1.1図 U-C-N三元系の $1700^\circ C$ における状態図 (Henry et al.⁽³⁾)

点Wの組成はSano et al.⁽⁷⁾によって熱力学的に5 at.%炭素と計算されている。また、Henry et al.⁽⁸⁾は点Wの組成を $U_{0.49} C_{0.02} N_{0.49}$ と提案している。U-C-N三元系状態図から、 $UC_{1-x} N_x$ の生成の際、真空中であるとUCに近い領域では高級炭化物の析出第二相が出てくる可能性があることが分る。

Ondrack & Petzew⁽⁸⁾およびBenz⁽⁹⁾によって $UC_{1-x} N_x$ の融点が測定されているが両者の間の一致は良くない。第1.2図にはBenzによる融点の測定結果を示すが、 $UC_{0.7} N_{0.3}$ 近辺に約2900°Cの融点の最大値が見られる。しかし融点の測定は $UC_{1-x} N_x$ の組成による分解圧の相違のために仲々困難な問題が含まれている。

熱力学的関数から $UC_{1-x} N_x$ の分解圧を推定する試みは多いが⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾実測値は第1.3図に示すSano et al.⁽¹²⁾によるものがあるのみである。これによると $UC_{1-x} N_x$ の中央部でかなり広い領域にわたってほぼ一定の圧力を示し、分解圧は測定された温度範囲であまりチッ素量に影響されないようである。

格子定数の測定は相の決定や組成比の分析に対する簡便な方法として良く用いられ、多くの報告がある。⁽¹¹⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾第1.4図には $UC_{1-x} N_x$ の格子定数を示す。格子定数は大体ベガードの法則にあうのであるが、ほとんどの実験についてベガードの法則からやや正にずれていることがうかがわれる。しかし UO_2 の炭素還元法によってつくられた $UC_{1-x} N_x$ では一例だけベガードの法則にあっているものがある。⁽¹¹⁾Leitonaker⁽¹⁷⁾は格子定数のベガードの法則からのずれを考慮して、格子定数とチッ素量との関係を示す分析用公式を与えた。

$$\frac{N}{O+N} = 1 - 12.6057(a - a_0) + 55.8264(a - a_0)^2 - 338.174(a - a_0)^3 - 10443.2(a - a_0)^4 \quad (1-3)$$

ここでaは $UC_{1-x} N_x$ の格子定数であり、 a_0 は4.8892Åの値をとる定数である。

以上のようにUC、UNおよび $UC_{1-x} N_x$ の熱力学については核燃料としての工業的要求のために、例えば遷移元素の炭化物、チッ化物などに比べても、比較的多くの研究がなされていると言える。

しかし、熱力学的、状態図的研究の豊富さと関心の大きさに比較すると化学的、物理的性質に関する研究はそれほどでもなく、特に $UC_{1-x} N_x$ ではほとんど見ることが出来ない。

UCやUNは、超硬耐熱物質と呼ばれている周期律表ⅣA、VA、VIA族遷移金属のモノカーバイド、モノナイトライド等に類似した物質であると思われる。これらの物質は高い融点を持ち、硬くてもろいというセラミックス特有の性質をもちながら、金属光沢をもち、伝導性が良いという金属的性質ももちあわせるという興味ある物質である。

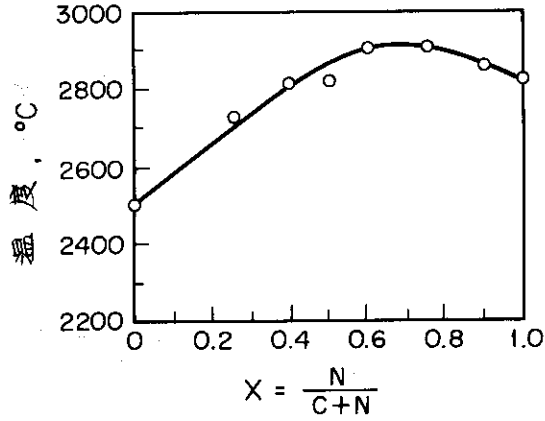
さらに第1.1表にも示したようにUCはNaCl型ウラン化合物のうちでは唯一の第Ⅳ族との化合物である。また、低温では第Ⅴ族との化合物、 U_V 化合物は反強磁性体であり、第Ⅵ族との化合物、 U_{VI} 化合物は強磁性体であるなど、低い温度で磁氣的秩序配列を示すのに対して、UCは低温でも常磁性しか示さない。このようにUCだけが磁性を示さず、UN以下は磁性を示すという現象は何に由来するのかを探るのは興味ある問題である。ウランに限らずアクチナイド系列においては、ちょうど遷移元素における3d電子、ランタナイドの4f電子のように、

5f 電子がその性質において重要な役割をしていることは想像に易いが、UCとUNの磁性の相違を知ることはこの5f 電子についての情報を得るのに役立つであろう。

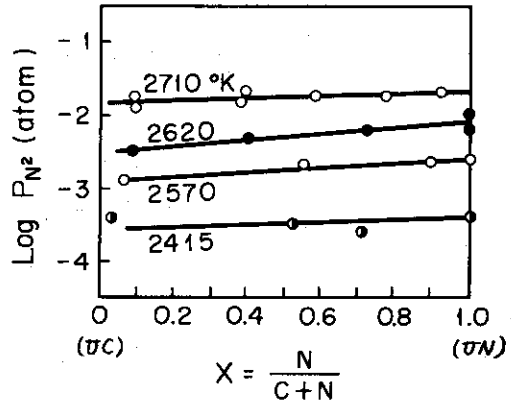
本研究はUC-UN固溶体の核燃料としての可能性をふまえながら、上に述べたようにUC-UN固溶体の物性を知ることはNaCl型ウラン化合物全体を理解する糸口になるとの考えの下に、主としてその磁氣的、および電氣的性質について研究したものである。

UOは熱力学的には存在するという予測があるが、均一相の固体としては天然には得られていない。しかし、UOはUCに約30モル%まで固溶することは知られている。本研究ではUC-UO系の磁氣的、電氣的測定も行い、UC-UN系との比較も行った。

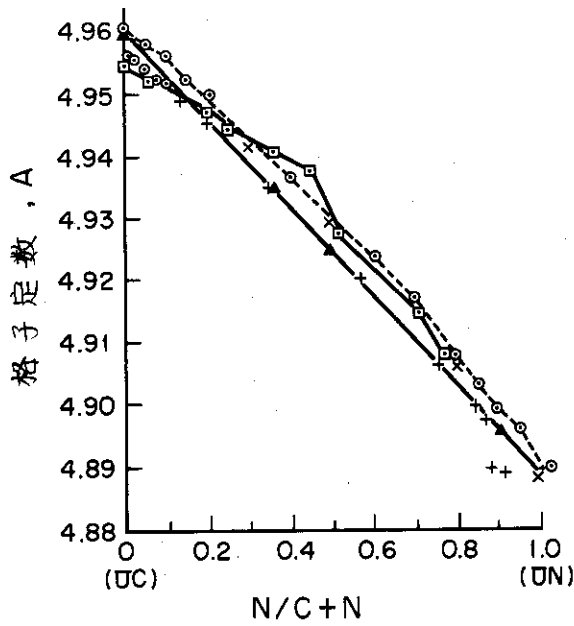
実際の核燃料として問題になってくるのは、高温の熱伝導度やスウェリング、被覆材との共存性、高燃焼下における相安定性や機械的強度である。しかし基礎的な形での物性研究はしばしば工業的問題として存在する難題を思はぬ時にとり去ることがある。UC-UN, UC-UOの一連の実験的物性研究を通じて、これらの物質のNaCl型ウラン化合物の中での位置づけを行い、実際の核燃料への展開の一助とすることが本研究の主題である。



第 1.2 図 $UC_{1-x}N_x$ の融点 (Benz⁽⁹⁾)



第 1.3 図 $UC_{1-x}N_x$ の分解圧 (Sano et al.⁽¹²⁾)



第 1.4 図 $UC_{1-x}N_x$ の格子定数
 ⊙ : Anselin⁽¹⁴⁾
 × : Lorenzelli⁽¹⁵⁾
 □ : Williams & Sambell⁽¹³⁾
 ▲ : Kai et al.⁽¹⁶⁾
 + : Naoumidis⁽¹¹⁾

第1章 UC, UN, およびその固溶体の磁氣的性質

緒言で述べたようにNaCl型構造をもつUX型のウラン化合物は高速増殖炉用燃料物質として注目されている。これらの化合物の主要な物性値を第2.1表に示すが、いずれも核分裂可能なウラン密度は高く、熱伝導度、融点が高いという特性をもっている。

第2.1表 岩塩型ウラン化合物の格子常数, 密度, ウラン密度, 融点, 硬度

	格子定数 (Å)	密度 (gr/cm ³)	ウラン 密度 (gr/cm ³)	融点 (°C)	硬度 (VHN)
UC	4.961	13.63	12.98	2500	700~5500
UN	4.889	14.32	13.53	2850	515
UP	5.589	10.23	9.05	2610	245
UAs	5.779	10.77	8.46	2540	
USb	6.209	9.98	6.60	1850	
US	5.485	10.87	9.58	2480	162~272
Use	5.740	11.13	8.36	2080	
UTe	6.150	10.55	6.19	1720	

NaCl型ウラン化合物は核燃料物質として重要であるばかりでなく、物性的研究の立場から見ても興味深い物質である。その興味の一部は緒言でも述べたが、ウラン元素は天然に存在する最も原子番号の大きい元素としてアクチナイド系列の中に位置をしめている。アクチナイドの物性は5f電子の挙動により大きく支配されていることは疑いない事実であるから(Thは5f電子はないであろうから少し当らないかも知れないが)、ウランを調べることは、アクチナイド全体を理解するのに役立つ。固体の単体としてのウランは結晶構造は複雑であって固体物性的に取りくみにくく、理論的な取扱いの上でも多分に面倒さを含んでいる。しかしUX型化合物はNaCl型という簡単な構造をもっている点で取り扱いも比較的容易であり、格好の研究材料と云える。また、NaCl型ウラン化合物はその分類でU_N化合物は常磁性、U_V化合物は反強磁性、U_{VI}化合物は強磁性と、非金属元素の価電子が一つ増すごとに磁性が変化していく。そして、この中でUCは唯一の第IV族との化合物であり、唯一の常磁性物質である。また、UNは周期律表的にUCの横に位置を占めて反強磁性体である。

次にUCとUNの従来の磁氣的研究について眺めて見る。

UCの帯磁率はTrzebiatowski et al.⁽¹⁸⁾, Bates & Unstead,⁽¹⁹⁾ およびLam et al.⁽²⁰⁾ によって測定されている。UCの帯磁率は低い温度ではほとんど温度に依存しない常磁性帯磁率を示すが、高温になると温度とともにやや減少する。

UCについての中性子線回折の結果はなく、低温でも磁氣スピン配列がないという確証はないが、帯磁率の結果から他のNaCl型ウラン化合物と違って常磁性物質である。

UNの80°K以上の帯磁率はTrzebiatowski et al.⁽¹⁸⁾, Didchenko & Gostosema,⁽²¹⁾ Allbatt et al.⁽²²⁾などによって測定されている。Didchenko & Gostsemaの報告では試料の組成の表現に関して感違があるように思われるが、帯磁率は一部フェリ磁性的挙動をとると報告している。しかし、他の二つの測定の間的一致は良い。UNの80°K以上の常磁性帯磁率はキューリー・バイスの法則

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} = \frac{N n_p^2 \mu_B^2}{3k} \cdot \frac{1}{T - \theta} \quad (2-1)$$

に従う。ここで χ は帯磁率、 T は絶対温度、 C 、および θ はそれぞれキューリー一定数、およびバイス定数である。 N はアボガドロ数、 k はボルツマン定数、 n_p は有効磁子数、 μ_B はボーア磁子である。

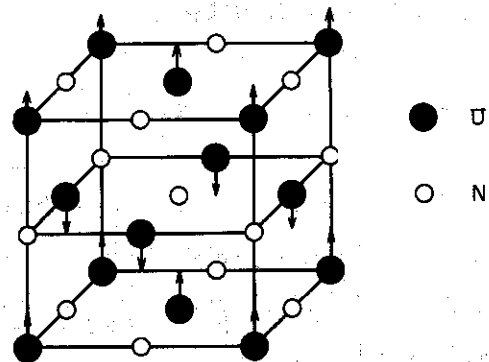
Trzebiatowski et al.⁽¹⁸⁾によれば、 n_p は3.08、 θ は-310°K、Allbatt et al.⁽²²⁾によれば、 n_p は3.08、 θ は-325°Kと与えられている。

また最近、Rachel & de Novion⁽²³⁾によって、4°Kから1000°KにわたるUNの帯磁率が報告されており、52°Kで帯磁率の最大値を見出し、全体の帯磁率の挙動は反強磁性的なものであるが、50°Kから550°Kの温度範囲では

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \quad (2-2)$$

に従い、 χ_0 は $500 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mole}^{-1}$ 、磁気能率として $2.09 \mu_B$ 、バイス定数として-160°Kを与えて、従来の報告例とは異なった値を報告している。

Curry⁽²⁴⁾は単結晶UNを用いて中性子回折を行い、その結果、53°K以下で第2.1図に示すように面心立方格子における第一種の反強磁性をしていると報告している。すなわち、磁気スピンの配列は(001)面に平行に強磁性配列をした面が反強磁性的にカップルしているのである。この磁気構造はUNに限らず、NaCl型ウラン化合物のうち反強磁性を示す U_V 化合物の全てにおいて認められているものである。さらに彼は中性子線回折線に見られる構造因子はウランイオンの電子配置 $5f^3$ とし、基底準位を $^4I_{9/2}$ と仮定して計算



第2.1図 UNの磁気スピン秩序配列 (Curry⁽²⁴⁾)

すると実測値とよく一致することを示した。また、低温における反強磁性状態での磁気能率は $0.75 \mu_B$ と著るしく小さいことが示された。

UNは 5.2°K に磁氣的転移点、すなわちネール点があるために、他の物性の測定でもこの温度附近での異常が報告されている。比熱の測定は Westrum & Barber,⁽²⁵⁾ Counsell et al.,⁽²⁶⁾ Harness et al.,⁽²⁷⁾ Scarbough et al.⁽²⁷⁾ によって行われており、ネール温度で λ 型の比熱のピークが見られる。また Counsell et al.⁽²⁶⁾ により磁気転移にともなうエントロピーの変化は $0.15 \text{ Cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ と報告されている。一方、UCについては Westrum et al.⁽²⁸⁾ および Andon et al.⁽²⁹⁾ によって測定されているが異常は見出されていない。UNの電気抵抗、ゼーベック係数に関しては、Costa & Lallment,⁽³⁰⁾ および Moor et al.⁽³¹⁾ の報告があるが、ネール温度近辺で温度依存性が著るしく変化するのが認められる。

以上のようにUCとUNの一応の測定は行われているが、その固溶体に関する測定は非常に少ない。現在にまで報告されているものでは、最近の de Novion & Costa⁽³²⁾ による帯磁率と比熱の測定があるのみである。磁性以外の測定でも Pascard⁽³³⁾ による高温の熱伝導度の測定があるだけである。de Novion & Costaの結果は著者のデータと対比させながら後に述べる予定である。

最後に第二章の $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ の伝導性にも関連するのであるが、 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ を研究の対象として選んだ理由は、これについての報告が比常に少ないこととともに、次のような事項であることを述べこの節をとじる。

- (1) 固溶体 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ を調べることによって、その両端のUCとUNをも、一つの視点から眺めることが出来る。
- (2) 固溶体 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ は常磁性物質UCと反強磁性物質UNを混合して得られる化合物である。従って、その全組成領域を調べるとどこかで磁性が消滅したり、あるいは出現したりする現象に出合いであろう。これはNaCl型ウラン化合物の磁性の起源に関する問題であり、これらの化合物の磁性を理解するのに役立つであろう。
- (3) チッ素は炭素より価電子を一個多くもっている。ウランを固定して炭素とチッ素の割合を変化させて行くことは系の電子濃度を連続的に変化させて行くことになる。第ⅣA, VA, VIA族の遷移金属(V, Ti, Zrなど)やThの炭化物、チッ化物、あるいはその固溶体でいわゆるValence Electron Concentration Model (VECモデル) が成立することが知られている。 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ にもこれが成立するかどうかは興味深い問題である。

以上のような観点に立ち、まず磁氣的性質として帯磁率の測定を行ない、得られた結果についての考察を行なった。

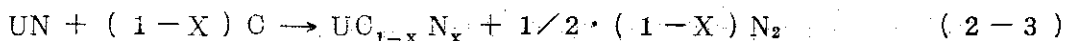
第一節 実験方法

第一項 試料

固溶体 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ の試料を得る方法として次の二つの方法を採用した。

生成(I), UCとUNを直接混合し、反応させる方法。

生成(II), UNと炭素とを



の反応によって得る方法。

この二つの生成方法のうち、前者は普通に良く使われる方法である。しかし、固溶体生成反応を行なわせる以前にUC粉末の両者を用意しなければならない。これらの粉末は空气中で発火性であり、粉末の取扱いは不活性ガスで充満したグローブボックスの中でなされなければならないが、普通の実験室の設備ではどうしても少量の酸化を防ぐことは困難である。特にUCは酸素をその結晶格子中に固溶しやすく、それが最終的に得られる固溶体の試料の中にまで残存する可能性がある。これに対して生成(II)ではUC粉末を作成する過程が省かれるため、よく炭素を脱ガスしておけば、UNはUCに比べると酸化、もしくは酸素の固溶はしにくいから、それだけ最終的に得られる試料の酸素濃度は少なくなる。生成(II)のUNとCは結晶構造が異なっているため、反応速度は遅く、従って充分の反応時間をかけなければ未反応炭素が残留する可能性をもっている。また、UN中のチッ素が正しく炭素に置換されるかどうかも留意される。従って、生成(II)の測定用試料を作成する以前に充分に予備的検討を行なった。すなわち、配合組成と、反応後の格子定数、ウラン、炭素、チッ素等の化学分析値を対照させて、1700°C、4時間、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHgの真空中の焼結反応で現在の目的に合った試料が得られることを確認した。

生成(I)、(II)の出発物質となるUCおよびUNの粉末は金属ウランブロックを原料として得られた。第2.2表には原料ウランの化学分析値を示す。次にUC、UN粉末の生成過程を記すと、まず、石英反応管中に金属ウランを置き、真空(10^{-6} mmHg)にした後、パラジウム盲管を使用した純水素精製装置を通じて水素ガスを導入した。金属ウランの入っている部分は約200°Cに加熱して、ウランブロックの水素化を行なった。水銀マンオメーターを見ながら、反応が完了するまで水素ガスをくり返し反応管中に導入した。

第2.2表 原料金属ウランの分析値 (PPM)

Ag	<0.2	Ni	<2
Al	<2	Si	<10
B	<0.1	V	<10
Cd	<0.2	Zn	<50
Co	<5	Li	<1
Cr	<1	K	<1
Cu	<3	C	<30
Fe	5(<10)	N	<10
Mg	<2	O	<25
Mn	<3	H	<1

UN粉末を作成する際はこうして得られた UH_3 をさらに450~500°Cに加熱して熱分解させてU微粉末を作り、しかる後、約700~800°Cに加熱し、精製装置を通じて純化したチッ素ガスを導入してU微粉末をチッ化させた。反応が完了したらチッ素ガスの供給を止め、反応系

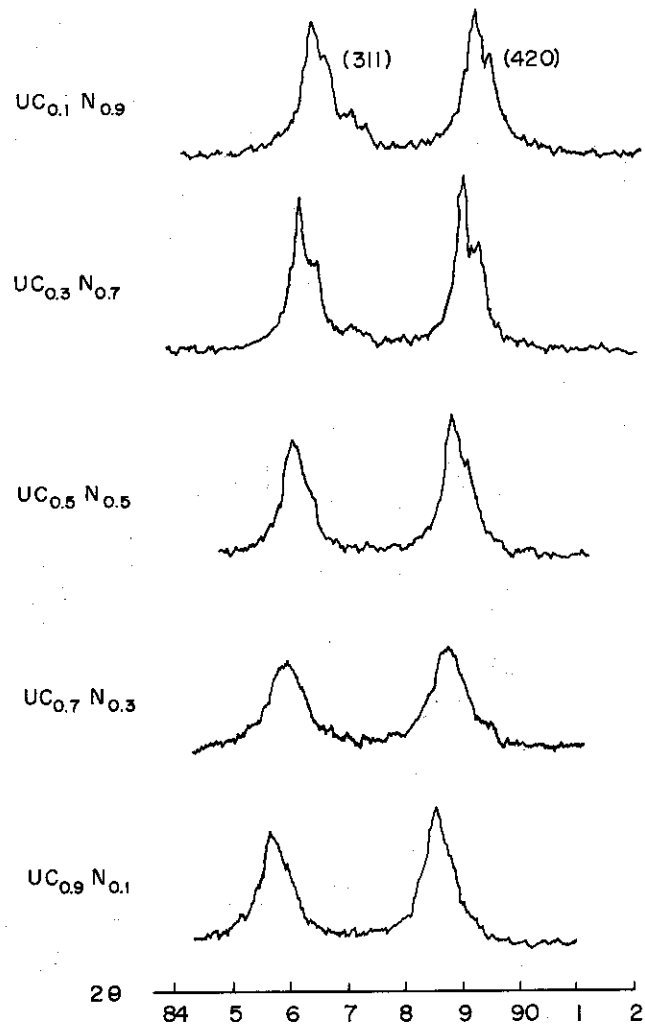
の粉末部を1100°Cに加熱して、高次チッ化物の熱分解を行なわせUN粉末を得た。

UC粉末を作成する場合はUH₃を生成させた後、反応管の上部にとりつけた管からノルマルヘキサンを流し込んでUH₃粉末を濡らした。この状態でグローブボックスに移し、ボックスは高純度アルゴンガスを充満させた。ボックス中ではこのUH₃粉末とあらかじめ脱ガス精製した原子炉級黒鉛粉末とを良く機械混合させた。混合された粉末はノルマルヘキサンで濡らして空気との接触を防いだ状態でグローブボックスから取り出し、プレス機で圧縮成型した。その後、真空中で1700°Cで反応焼結してUCペレットを得た。UCペレットは表面を研磨して、この面のX線回折を行ない、UC単相であることを確認した後、このペレットをグローブボックス中で粉砕してUC粉末を得た。

生成(I)の方法ではこうして得られたUCとUNの粉末を目的とする組成比に見合う割合で混合して、圧縮成型した後、真空焼結炉で1700°Cで4時間反応させて固溶体UC_{1-x}N_xを得た。

生成(II)の方法でもUNの粉末と脱ガス精製した原子炉級黒鉛粉末とを混合して、圧縮成型した後、1700°Cで4時間、真空中で反応焼結した。なお、粉末の取扱い、圧縮成型はUCの生成の場合のように酸化を防ぐように注意深く行なった。またUC_{1-x}N_xに至る焼結は種々の組成のグリーンペレットを同時に焼結して、試料の製造履歴を揃えた。

以上のようにして得られた固溶体ペレットの研磨した表面について、ディフラクトメータによってCuK_αを用いたX線回折を行なった。作成(II)で得られたUC_{1-x}N_x固溶体の(311)面と(420)面の回折パターンを、UC_{0.1}N_{0.9}・UC_{0.3}N_{0.7}・UC_{0.5}N_{0.5}・UC_{0.7}N_{0.3}、およびUC_{0.9}N_{0.1}について第2.2図に示す。X線回折の結果、同図に示されるように、生成(II)の方法によるものが良く固溶体化していることが確められた。また、存在している相は



第2.2図 UN+Cの反応によって得られた試料の(311)と(420)のX線回折模様

$UC_{1-x}N_x$ のみで、 UC_2 、 U_2C_3 相、あるいは UO_2 などの相は注意深い X 線回折でも認めることが出来なかった。これらは生成(I)の方法による試料でも同様であった。また、生成(II)の場合も未反応の炭素の相を認めることが出来なかった。

X 線回折ピークの角度から Riley & Nelson⁽³⁴⁾ の関数、 $1/2(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$ を用いて、外挿法により試料の格子定数を求めた。第 2.3 図には意図した固溶体組成に対して格子定数の測定値を示したものであるが、格子定数は大体ベガードの法則に従っている。

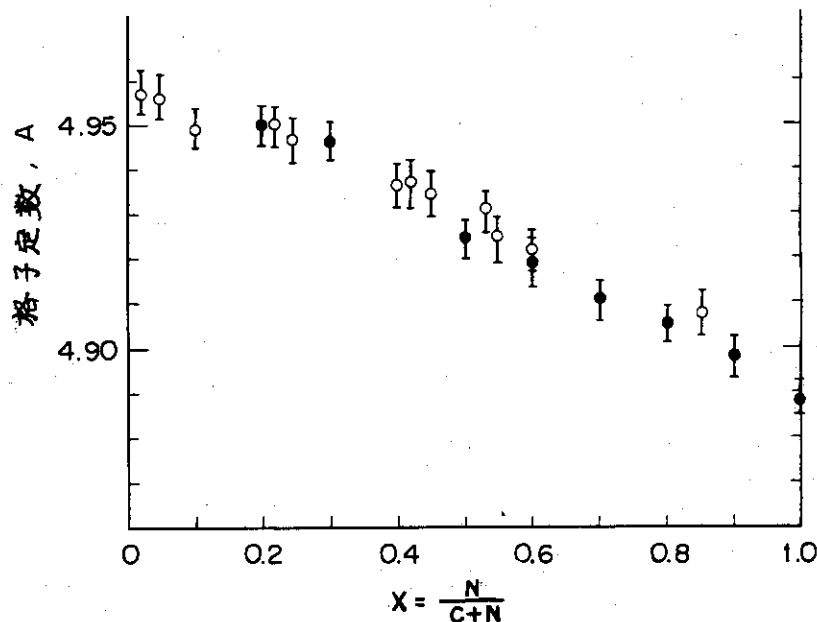
試料の炭素やチッ素の化学分析は行なわなかったが、第 2.3 図の格子定数を使って Leitonaker⁽¹⁷⁾ による分析用公式 (1-3) から炭素とチッ素の比を算出して見ると配合組成に対して高々 2~3% 程度の違いしかなかったため、配合組成をもって試料の組成とした。

生成(I)、(II)のそれぞれの方法による試料のうち数個について白金浴を用いた直空熔融法で酸素分析を行なった。生成(I)のものでは約 1000 ppm の酸素を、また生成(II)では 500~800 ppm の酸素を含んでおり、若干、生成(II)によるものの方が酸素が少なかった。

第二項 帯磁率の測定

固溶体ペレットから約 1~2 g 程度の試片を切り出し、帯磁率の測定に使用した。

帯磁率の測定は トーションバランスを用いたファラデー法で行なった。すなわち、測定試料を $H \cdot dH/dH$ が位置 X に対して一定であるような形状をしたポールピース間に置く。磁場の勾配 dH/dX は水平方向につけられ、試料が受ける水平方向への力は トーションカに変えられるが、これを差動コイルとフィードバック・コイルで調節する機構により力 F が測定される。試料の



第 2.3 図 $UC_{1-x}N_x$ の組成に対する格子定数、○印は UN と UC との粉末から生成した試料、●印は UN と C との粉末から生成した試料

質量を m とすると帯磁率 χ は

$$F = m \chi H \frac{dH}{dX}$$

により求められる。磁場の強さ、磁場の勾配などは試料の測定に先だて、標準試料の銅フタロシアニン、 Dy_2O_3 、 Gd_2O_3 等を用いて検定した。

測定試料を石英容器に入れ、石英つり棒につるした。測定試料部は石英管におさめられて真空に排気した後、純化したヘリウムガスを約 $1/5$ 気圧導入した。測定温度範囲は液体ヘリウム温度 (約 $4^\circ K$) から約 $1100^\circ K$ までの範囲で行なった。測定は液体ヘリウム温度から室温、液体チッ素温度から室温、室温から $1100^\circ K$ の三つの段階で行ない、室温以下の測定ではガラスジュアーに液体ヘリウム、あるいは液体チッ素を入れて試料部を冷却した。温度の上昇は自然上昇によった。すなわち、液体ヘリウム温度で約 10 分保たれた後は約 $80^\circ K$ までほとんど直線的に毎分 $2 \sim 3^\circ K$ の割合で温度上昇が起った。液体チッ素温度から室温までの温度上昇には約 3 時間を要した。測温は試料を覆った石英管下端のくぼみにとりつけた $Cu-AuCo$ 熱電対、および Cu -コンスタンタン熱電対で行なった。室温以上の測定は、無誘導に巻かれた電熱抵抗炉で試料部を加熱して行なった。測定は毎分 $5^\circ C$ の昇温、降温速度で行ない、測温にはアルメル-クロメル熱電対を用いた。

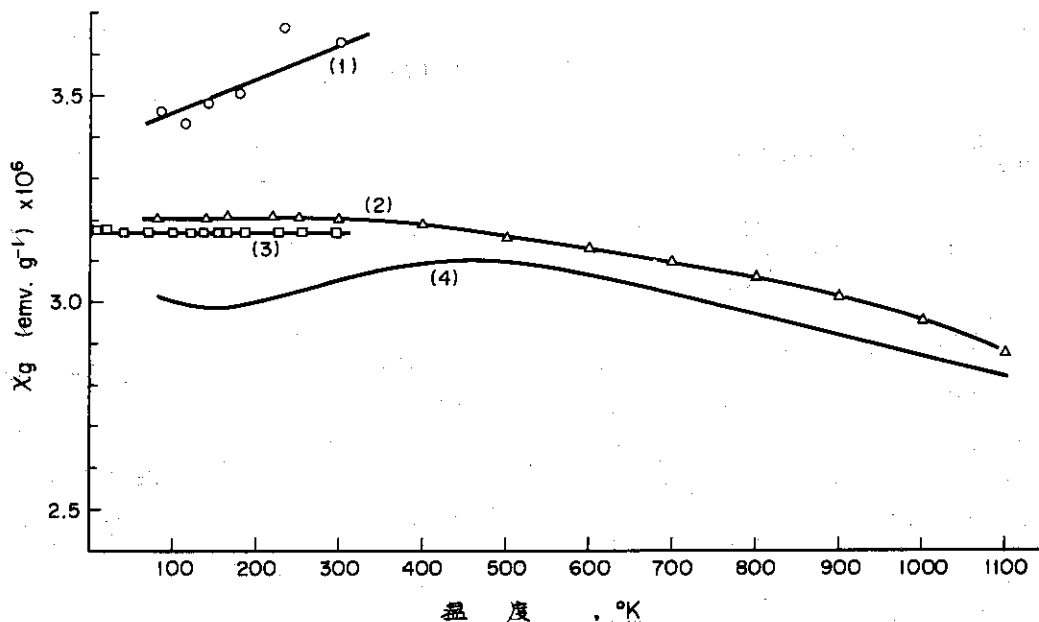
試料中に強磁性体不純物があるかどうかを調べるために、室温および液体チッ素温度で 2 K ガウスから 10 K ガウスまでの磁場のもとで磁化を測定して、帯磁率を求めて見たが、帯磁率は磁場の強さには依存せず、強磁性不純物の存在は認められなかった。従って、帯磁率の温度依存性の測定は、4 ~ 5 K ガウスの磁場のもとで行なった。

第二節 実験結果

第一項 UC

第 2.4 図には $77^\circ K$ から $1100^\circ K$ までの UC の帯磁率の温度依存性を示す。なお、ここで用いた UC 試料は金属ウランと黒鉛粉末をアーク溶解炉で溶解したものを、さらに電子ビーム溶解炉で帯精製して得られた金属顕微鏡的に均一相を示す化学量論的 UC である。また、同図には Trzebiatowski et al.⁽¹⁸⁾、Bates & Unstead⁽¹⁹⁾ や Lam et al.⁽²⁰⁾ 等の従来に測定されている帯磁率の結果も同時に示している。

第 2.4 図から判るように UC の帯磁率は室温で $3.0 \sim 3.2 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{gr}^{-1}$ の値を示しており、Trzebiatowski et al. による室温での測定結果の $3.4 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{gr}^{-1}$ はやや大きいように思われる。本実験の結果は第 2.4 図のうちで最も絶対値が小さい。また、その温度依存性を見ると、約 $150^\circ K$ 以下、約 $150 \sim 450^\circ K$ 、約 $450^\circ K$ 以上の三つの温度領域でそれぞれ異った温度依存性が認められる。すなわち、 $150 \sim 450^\circ K$ では帯磁率は温度に対して正の依存性を示し、他の領域では負の依存性を示している。Bates & Unstead や Lam et al. は室温以下で実質的に依存しない帯磁率を見出しているが、Trzebiatowski et al. は $77^\circ K$ から室温までの温度範囲で、わずかな正の温度依存性を示している。しかし、若干の測定者間に相違はあっても全般的に UC は $450^\circ K$ 以下では温度に依存しない常磁



第 2.4 図 UC の帯磁率の温度依存性

(1): Trzebiatowski et al.⁽¹⁸⁾, (2): Bates & Unstead⁽¹⁹⁾, (3): Lam et al.⁽²⁰⁾, (4): 本研究

性帯磁率を示す。

450°Kを越えると帯磁率は温度とともにゆるやかに減少していくのが著者および Bates & Unstead の結果からうかがわれる。著者の 450°K以上の結果をもとにすると、結局 UC の帯磁率は 1100°Kまでの温度範囲で、ほぼ

$$\chi_g = 3.1 \times 10^{-6} (1 - 8.72 \times 10^{-8} T^2) \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1} \quad (2-4)$$

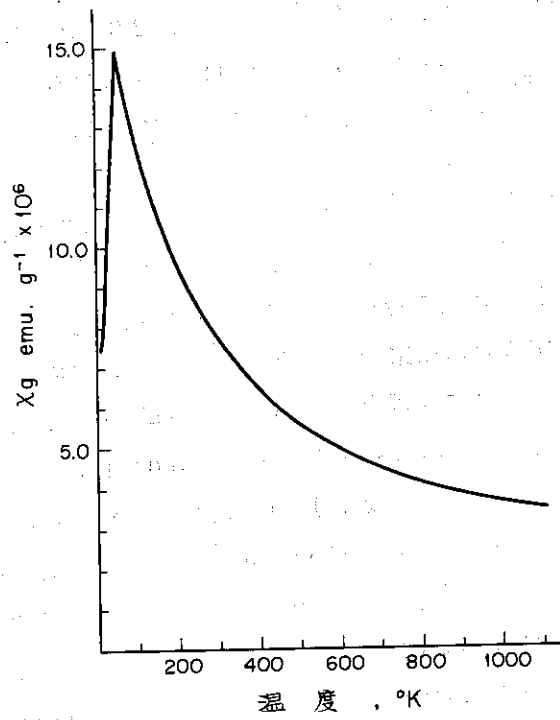
のように表わされる。

第二項 UN

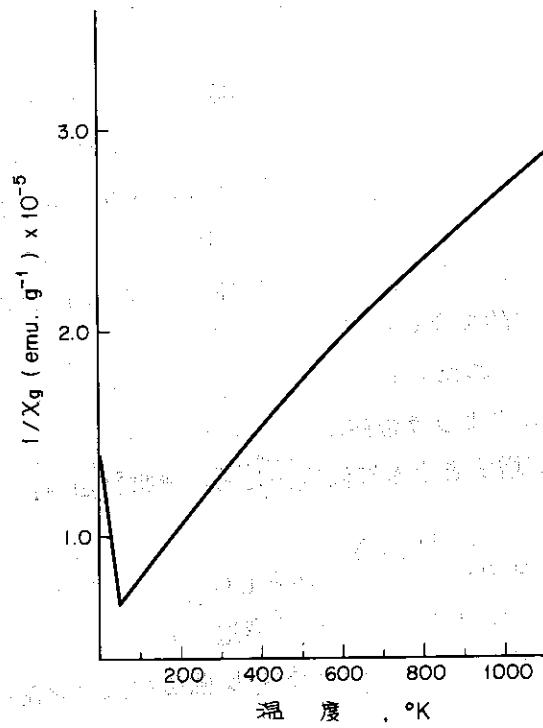
第 2.5 図には UN の 4°K から 1100°K までの帯磁率を示す。また、第 2.6 図には 帯磁率の逆数の温度依存性を示す。

UN は典型的な反強磁性体の帯磁率—温度曲線を示して、52°K で帯磁率は反強磁性—常磁性転移を示す最大値をとる。また、ネール温度以上でキューリー・バイスの法則に従う。しかし、450~600°K にかけて温度依存性はゆるやかに変化してその上下で有効磁気能率が異なるような挙動をする。すなわち 450°K 以下では

$$\chi = \frac{1.07}{T + 247} \text{ emu} \cdot \text{mole}^{-1} \quad (2-5)$$



第 2.5 図 UN の帯磁率の温度依存性



第 2.6 図 UN の帯磁率の逆数の温度依存性

で表わされる。また 600°K 以下では

$$\chi = \frac{1.28}{T + 383} \text{ emu} \cdot \text{mole}^{-1} \quad (2-6)$$

と表わされる。これらの結果より、 450°K 以下では有効磁気能率は $2.93\mu_B$ 、 $\theta = -247^\circ\text{K}$ 、また 600°K 以上では有効磁気能率は $3.20\mu_B$ 、 $\theta = -383^\circ\text{K}$ となる。UNの帯磁率から得られる磁気定数は従来の測定⁽¹⁸⁾⁽²²⁾と比べて磁気能率はよく一致しているが、バイス定数はやや異なっている。

Raphel & de Novion⁽²⁴⁾ はUNの帯磁率の温度に依存しない項として 550°K 以下で $500 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mole}^{-1}$ という値を得ているが、著者の実験の結果、あるいは従来、測定されている他の結果を見ても温度に依存しない項の帯磁率として特別に算出しなければならない程 $1/\chi - T$ の関係に非直線性を見出すことは出来なかった。もちろん、UNの帯磁率の中には温度に依存しない項が理論上含まれていなければならないが、 $500 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mole}^{-1}$ という値は大きすぎるように思われる。逆に彼等によって得られた $500 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mole}^{-1}$ を使って著者の実験結果や従来の結果⁽¹⁸⁾⁽²²⁾を $(1/\chi - \chi_0) - T$ の関係にプロットして見ると直線から大きくずれた関係が得られる。Didchenko & Gostema⁽²¹⁾ はネール温度に近づくに従い帯磁率の逆数はフェリ磁性的にキューリー・バイスの法則からずれると報告している。Rachel & de Novionによる結果は丁度これと同じように高温からネール点に近づくに従い、帯磁率の逆数は負の方向にずれるということと一致している。しかし、Kuznietz⁽³⁵⁾ はUNの核磁気共鳴吸収の実験で N^{14} のナイト・シフトからUNにも温度に依存しない帯磁率を推定し、 $\sim 1000 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mole}^{-1}$ を得ていることは興味深い。

第三項 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$

固溶体 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ では生成(I), (II)による二種の試料があるが、それら個々について全ての温度範囲で測定した訳でなく、測定試料の種類と測定温度範囲の組合せはまちまちである。従って、まず生成(II)の試料に関するものから記述する。

第2.7図にUNから $\text{UC}_{0.6}\text{N}_{0.4}$ までの 4°K から 300°K までの帯磁率の温度依存性を示す。UNは前にも述べたように 52°K で反強磁性-常磁性転移による帯磁率の最大値を示す。この図から判るように、固溶体中の炭素の量が増すとともに帯磁率の値は小さい方に移動する。 $\text{UC}_{0.1}\text{N}_{0.9}$ ではUNのように曲線的な反強磁性体的な帯磁率の温度依存性を示す。しかし、 $\text{UC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ になると帯磁率のピークはくずれて来るとともに、約 20°K 以下では $d\chi/dT < 0$ なる温度依存性もあらわれ、典型的な反強磁性的でない一見奇妙な挙動が観察される。 $\text{UC}_{0.4}\text{N}_{0.6}$ や $\text{UC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ でも同様なことが認められた。 $\text{UC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ ではわずかな帯磁率のピークしか認められないが、 $\text{UC}_{0.6}\text{N}_{0.4}$ では遂にこのような帯磁率のピークは消えてしまう。また、全体的な温度依存性を見るとUNから炭素量が増すとともに温度依存性は無くなっていることが分った。

$\text{UC}_{0.1}\text{N}_{0.9}$ の挙動は明らかに反強磁性的であるが、 $\text{UC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ から $\text{UC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ までの挙動は反強磁性的であるとは一概には云えない。むしろ、UNの反強磁性構造が $\text{UC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ まで影響しているといった方が正しい。UNは面心立方格子における第一種の反強磁性又ピン配列をも

つが、固溶体では第二種、あるいは第三種のスピ配列が混入して来て、それが帯磁率の奇妙なピークとして現われてくる可能性もある。しかし、現段階ではそれが何であるか分からないので反強磁性 $UC_{1-x}N_x$ と呼ぶことにする。その場合、帯磁率のピークの位置はネール温度になる訳であるが、 $UC_{0.1}N_{0.9}$ では UN に比較するとわずかに低温側にずれるけれども、それを越える組成ではほとんど変化しない。

温度に依存しない常磁性帯磁率を含むような化合物では、磁気転移温度以上では帯磁率はキューリー・バイスの式を一般化した(2-2)式

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \quad (2-2)$$

に従うことが予想される。 χ_0 は今までにも出て来たように温度に依存しない帯磁率であるが、普通は伝導電子によるパウリの常磁性とか、ヴァン・ブレックの高振動数部分項とか云った形であらわされる。一般的にはこの項は非常に小さく、実験处理的には多くの場合無視出来るのであるが、現在扱っている $UC_{1-x}N_x$ では無視することは困難である。

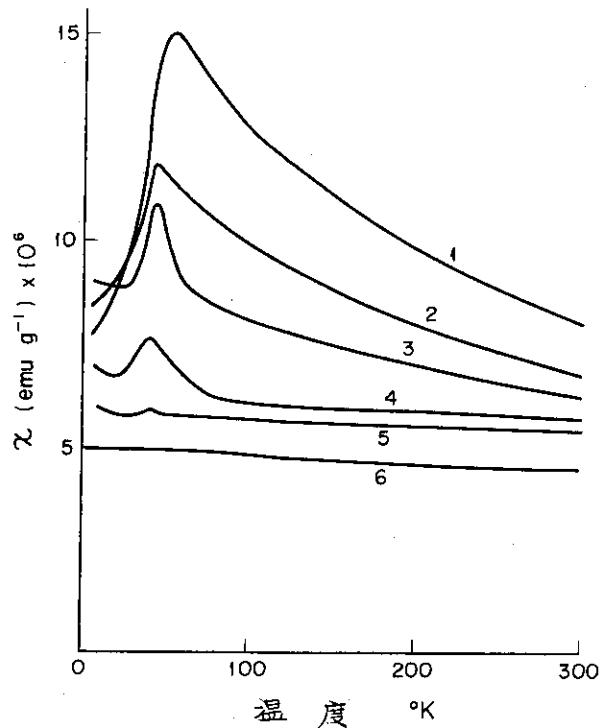
固溶体の 100 °K から 300 °K までの常磁性帯磁率の値から、 χ_0 , C , θ などの算出を(2-2)式に従って最少二乗法で行なった結果を第 2.3 表に示す。また、第 2.8 図には $\chi - \chi_0$ の逆数の温度依存性を示してある。(同図には後に示す第 2.13 図の UN から 50 モル% UC までの結果の $(\chi - \chi_0)^{-1}$ も同時に示されている。)

第 2.9 図には $UC_{1-x}N_x$ のネール温度とバイス定数の値を固溶体の組成に対してプロットしてある。また第 2.10 図には

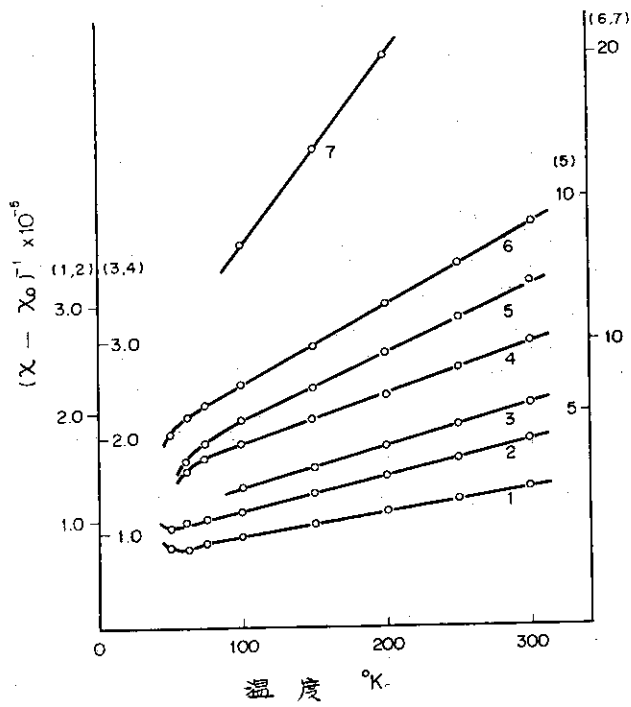
$$n_p = 2.828 C^{\frac{1}{2}} \quad (2-5)$$

によって求められた有効磁子数を固溶体組成に対してプロットしてある。(第 2.9 図の θ , 第 2.10 図の n_p には、後で示す第 2.13 図の帯磁率の結果から得られた値も同時に示してある。)

第 2.9 図に見られるようにバイス定数もネール温度と同様に反強磁性体領域では UN のものと比較してあまり変化しない。しかし、バイス定数は $UC_{0.5}N_{0.5}$ 近辺から急激に絶対値は減少し、 $UC_{0.6}N_{0.4}$ では零に近づくことがわかる。



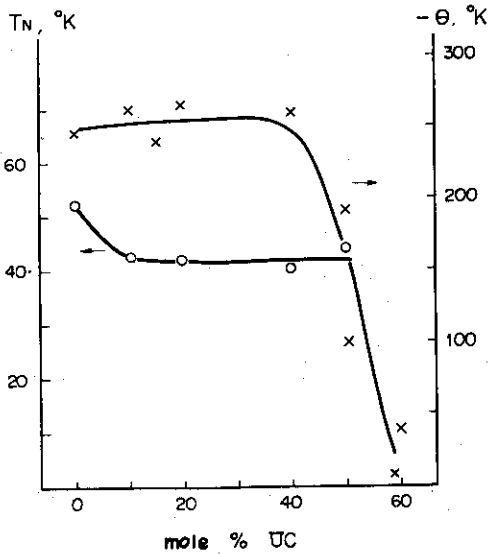
第 2.7 図 $UC_{1-x}N_x$ の 4 ~ 300 °K おける帯磁率, 1 : UN, 2 : $UC_{0.1}N_{0.9}$, 3 : $UC_{0.2}N_{0.8}$, 4 : $UC_{0.4}N_{0.6}$, 5 : $UC_{0.5}N_{0.5}$, 6 : $UC_{0.6}N_{0.4}$



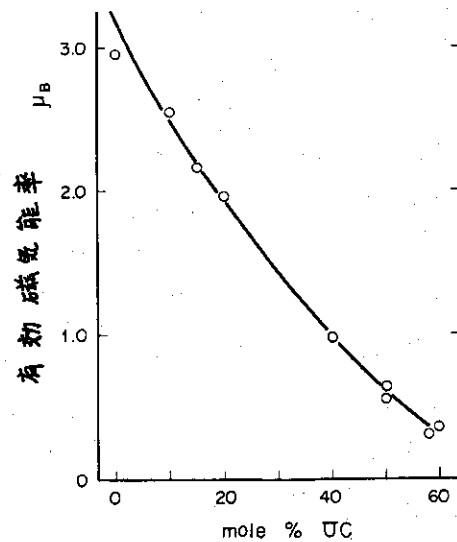
第2.8図 $UC_{1-x}N_x$ における $(\chi - \chi_0)^{-1}$ の温度依存性.

- 1 : UN
- 2 : $UC_{0.1}N_{0.9}$ *
- 3 : $UC_{0.15}N_{0.85}$
- 4 : $UC_{0.2}N_{0.8}$
- 5 : $UC_{0.4}N_{0.6}$
- 6 : $UC_{0.5}N_{0.5}$
- 7 : $UC_{0.5}N_{0.5}$ *

(*はUC粉末とUN粉末とから生成した試料)



第2.9図 $UC_{1-x}N_x$ のネール温度, T_N とバイス常数, θ の組成による変化



第2.10図 $UC_{1-x}N_x$ の有効磁子数, μ_B の組成による変化

第2.3表 UC, UN, UC_{1-x}N_x の磁気定数

化合物	$X_0 \cdot 10^5$ (emu·mol ⁻¹)	$C \cdot 10^2$ (emu·mol ⁻¹)	θ (°K)	T_N (°K)
UN	0	113.3	-274	52
UC _{0.1} N _{0.9}	25.9	81.5	-264	43
UC _{0.2} N _{0.8}	75.5	48.0	-267	43
UC _{0.4} N _{0.6}	120.8	12.4	-260	40
UC _{0.5} N _{0.5}	125.5	5.02	-190	44
UC _{0.6} N _{0.4}	106.8	1.78	-40	-
UC	78.5	0	-	-

第2.10図の有効磁気能率の変化では炭素量の増加とともにUNのそれから減少していき、UC-UNの中間組成領域では比常に小さいものになる。

以上のようにUC_{1-x}N_xの磁気定数の組成に対する変化から見ても、UNの持つ反強磁性磁気配列は50~60モル%UNまでなんらかの形で影響していると考えるのが妥当である。

第2.11図には生成(I)によって得られた試料についてUCからUC_{0.55}N_{0.45}までの組成領域における77°Kから300°Kまでの帯磁率を示す。

図からわかるように、UCに近い組成領域のUC_{1-x}N_xの帯磁率はほとんど温度に依存しない。しかし、UC_{0.6}N_{0.4}、およびUC_{0.55}N_{0.45}ではその帯磁率はキューリー・パイソの法則の様な温度依存性を示している。このことはUC_{0.6}N_{0.4}近辺よりチッ素含量の多い領域で反強磁性体的な挙動を取るといふ生成(II)の試料の結果と一致する。

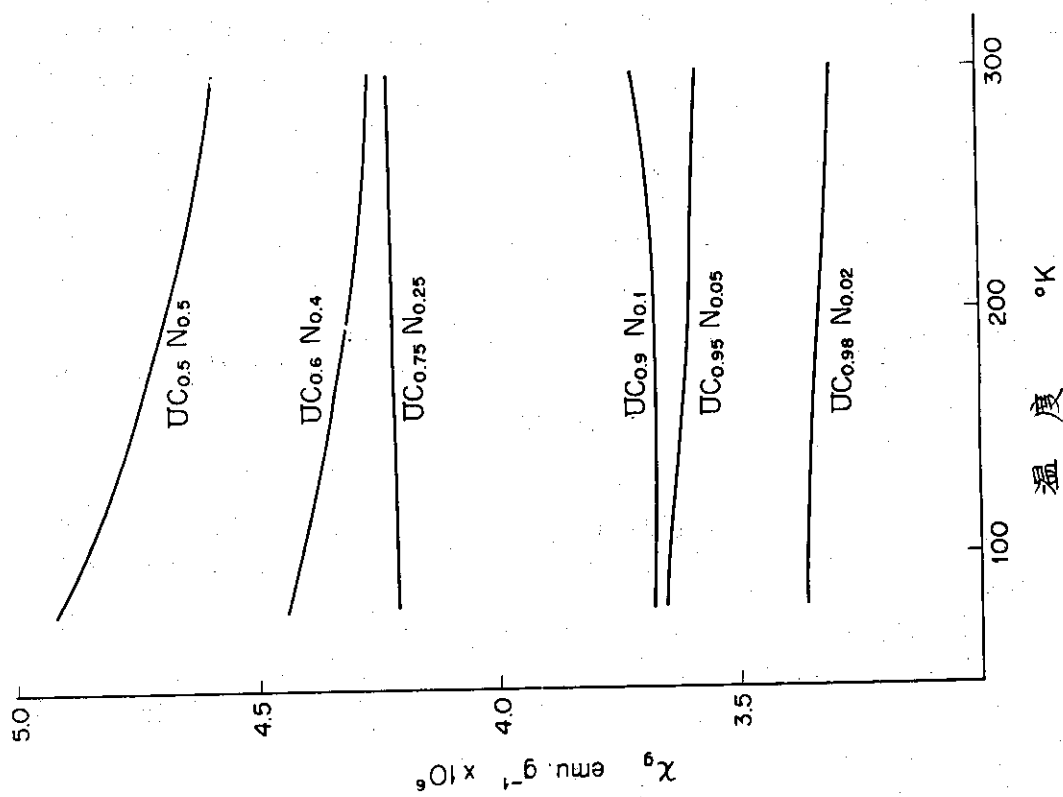
UCからUC_{0.6}N_{0.4}に至る組成の試料では帯磁率の温度依存性はほとんどないが、UCの場合と同じようにわずかながら温度とともに帯磁率が上昇する場合もある。

第2.12図には第2.7図、第2.11図、および後で示す第2.13図に見られる300°Kでの帯磁率の値を、UCから約50モル%UNまでの組成領域にわたってプロットする。この領域における温度にあまり依存しない常磁性帯磁率はUCの炭素をチッ素で置換して行くとともに増大する。

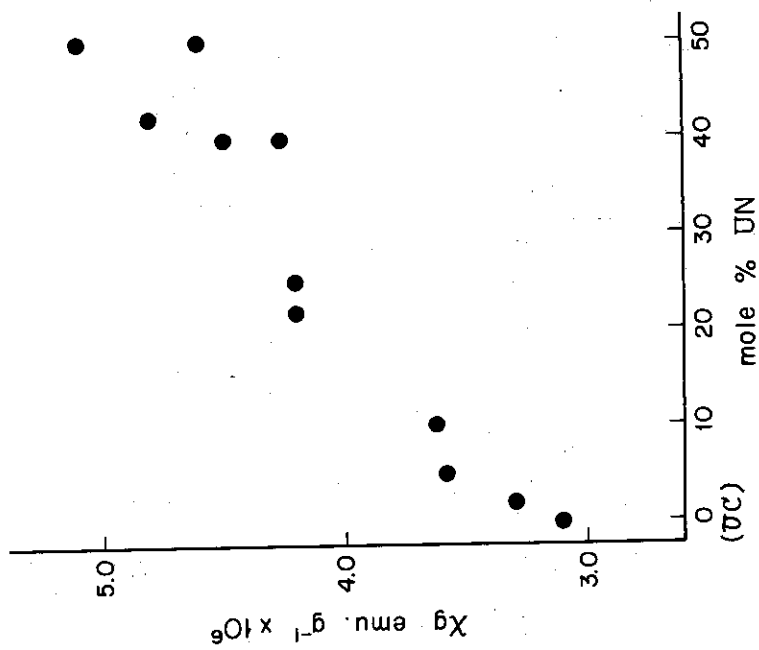
第2.13図には77°Kから約1100°KまでのUC_{1-x}N_xの帯磁率の温度依存性を示す。また、第2.14図にはその帯磁率の逆数の温度依存性を示す。両図には第2.4図、第2.5図のUC、UNの結果も同時に記した。なお、第2.13、14図は生成(I)による試料に関するものであるが、第2.11図の結果は含まれていない。

固溶体UC_{1-x}N_xの帯磁率は炭素量の増加とともに減少する傾向があることが室温以下の結果からわかったが、高温に至ってもそれが認められた。

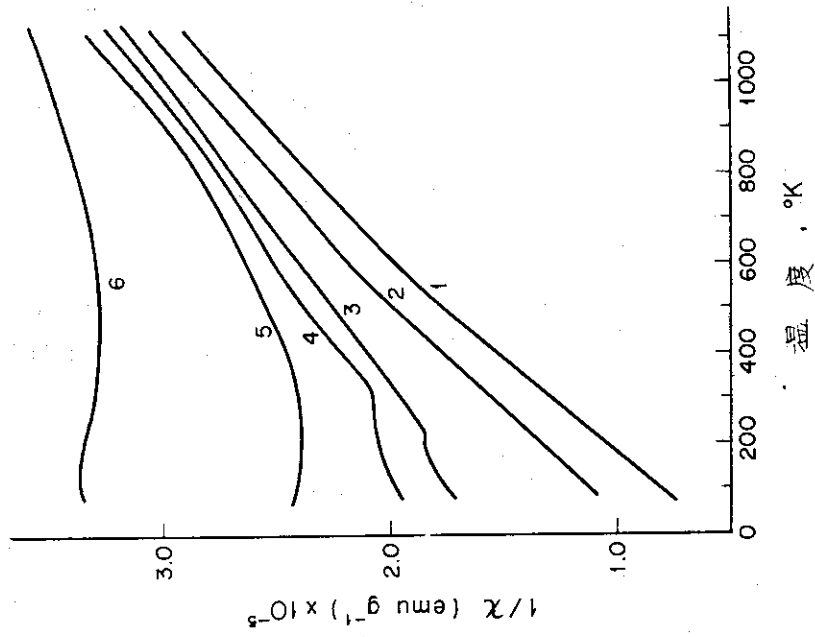
UCでは約450°K以下ではほとんど温度依存性を示さないが、これを越えると温度の自乗に比例してゆるやかに減少することを以前に示した。UC_{0.78}N_{0.22}の帯磁率は約300°K以下ではほとんど温度依存性を示さないが、それ以上の温度では負の温度依存性を示した。高温側での帯磁率の値はUC場合と同様に温度の自乗とともに変化して、



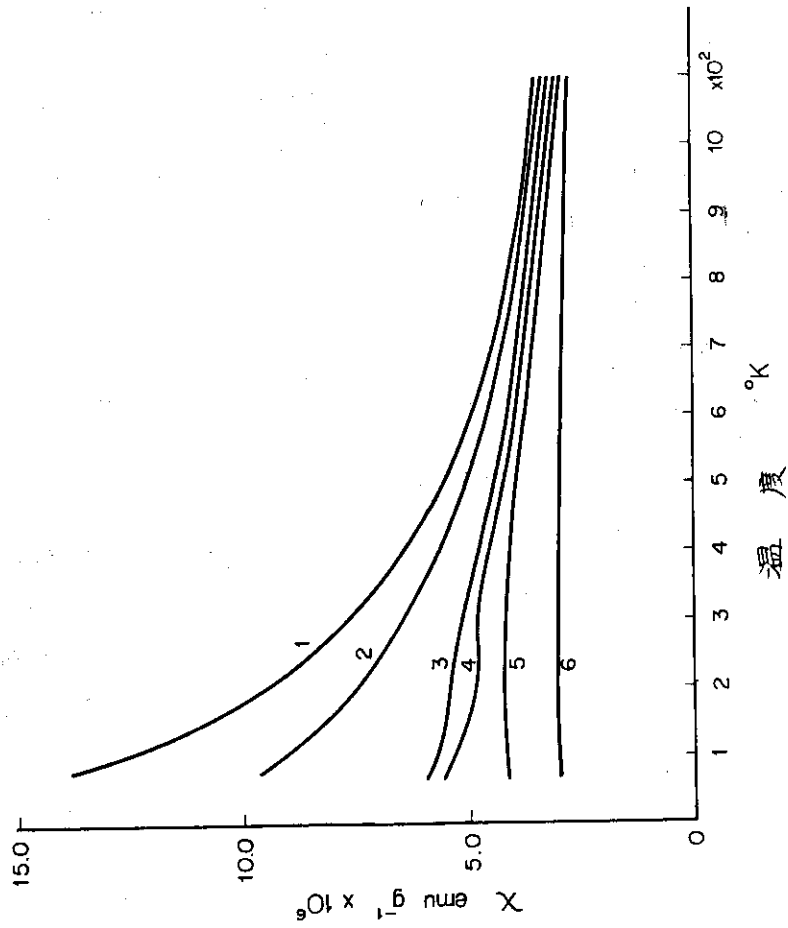
第2.11図 $UC_{1-x}N_x$ の 777 ~ 300 °K の帯磁率



第2.12図 $UC_{1-x}N_x$ の 300 °K での帯磁率の組成による変化



第2.14図 $UC_{1-x}N_x$ の 777 ~ 1100 °K の帯磁率の
 逆数: 1: UN, 2: $UC_{0.15}N_{0.85}$,
 3: $UC_{0.5}N_{0.5}$, 4: $UC_{0.58}N_{0.42}$,
 5: $UC_{0.78}N_{0.22}$, 6: UC



第2.13図 $UC_{1-x}N_x$ の 777 ~ 1100 °K の帯磁率,
 1: UN, 2: $UC_{0.15}N_{0.85}$
 3: $UC_{0.5}N_{0.5}$, 4: $UC_{0.58}N_{0.42}$,
 5: $UC_{0.75}N_{0.22}$, 6: UC

$$\chi_g = 4.3 \times 10^{-6} (1 - 2.44 \times 10^{-7} T^2) \text{ emu} \cdot \text{gr}^{-1} \quad (2-6)$$

の様に表わされる。

UC_{0.58}N_{0.42}, UC_{0.5}N_{0.5}では第2.14図から明らかな様に, UCの約450°K, UC_{0.78}N_{0.22}の約300°Kの様に, それぞれ~250°K, ~200°Kで異常を示す。すなわち, その温度近辺で温度依存性が変化する。そして, その帯磁率はキュリー・バイスの法則の部分と温度の自乗とともに変化する部との和の様な挙動をする。

UNのネール温度以上での帯磁率はキュリー・バイスの法則に従うが, 約600°Kを境にしてその上下で有効磁気能率が変化する事は前に述べたが, UC_{0.15}N_{0.85}でも約450°Kを境にして温度依存性が変化的ことが認められる。

この様にUC, UNを含めて固溶体UC_{1-x}N_xは低温から高温にわたって, 炭素とチッ素との比に従って様々な温度依存性をすることがわかった。従って, UC_{1-x}N_xの常磁性領域の帯磁率から磁気定数を算出する時には, その測定された温度範囲に注意しなければならない。第2.7図の結果から算出したUC_{1-x}N_xの磁気定数と比較するために300°K以下の測定値から, (2-2)式に従ってキュリー定数, バイス定数, 温度に依存しない常磁性帯磁率の項を算出した。その結果, UC_{0.58}N_{0.42}の帯磁率は

$$\chi_g = 4.65 \times 10^{-6} + \frac{48.0}{T + 16.6} \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{gr}^{-1} \quad (2-7)$$

UC_{0.5}N_{0.5}では

$$\chi_g = 4.95 \times 10^{-6} + \frac{150}{T + 100} \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{gr}^{-1} \quad (2-8)$$

また, UC_{0.15}N_{0.85}では

$$\chi_g = 2.22 \times 10^{-6} + \frac{2300}{T + 239} \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{gr}^{-1} \quad (2-9)$$

で夫々表わされる。

(2.7~9)のキュリー定数から求めた有効磁気能率は第2.10図, バイス定数は第2.9図に生成(II)から得られた試料に関するものと同時に記したが, 両者の相違は見られず, 帯磁率の値自体とともに一致は良い。

第三節 考 察

今までの帯磁率の結果から固溶体UC_{1-x}N_xをUNから約60モル%UC附近までの組成領域の固溶体とそれ以上の炭素を含んでいるものからUCに至る組成領域の固溶体の二種の化合物に分類することが可能と思われる。すなわち前者ではUNの反強磁性配列の影響が存在しているが, 後者においてはそのような影響はなく, 磁気配列は明らかに存在していない。

固溶体UC_{1-x}N_xの磁性については著者の結果の他に de Novion & Costa⁽³²⁾の測定がある。彼等は4°Kから900°Kの温度範囲で帯磁率を測定したが, それによれば, UNと

$UC_{0.05}N_{0.95}$ とでは確かに反強磁性—常磁性転移を示す帯磁率のピークが示され、しかも $UC_{0.05}N_{0.95}$ の転移温度は UN のその半分位に減少する。しかし $UC_{0.1}N_{0.9}$ ではもはやピークは見出されず、その帯磁率の温度依存性はキューリー・バイスの法則のような振舞をして、4 °K においてもすでに磁気配列は不規則状態になっている。UC に近い組成領域の固溶体になると、その常磁性帯磁率はほとんど温度依存性はなくなる。これらの結果と著者の結果を比較して見ると、 $UC_{1-x}N_x$ の $0.9 \geq X \geq 0.5$ で大きく喰い違っている。

この原因に関して Kuznietz は試料の相違をとりあげ、著者の試料は均一性がとほしく、 $0.9 \geq X \geq 0.5$ の試料に $X > 0.9$ の組成のものが混在しているのではないかと指摘をした。⁽³⁶⁾ しかし、X線回折パターン(第 2.2 図)や格子定数(第 2.3 図)の結果から見てこの指摘は当たらない。また、著者による UN の帯磁率は従来⁽¹⁸⁾⁽²²⁾の結果と良く一致しているが、de Novion & Costa のそれは一致が良くない。

彼等の測定試料は、 $XUN + (1-X)UH_3 + (1-X)C$ の反応により得られたものである。試料の素性そのものについての記述はないため単なる推定にすぎないが、 UH_3 と C の反応で UC が生成する以前に、UN と C の反応が起り、UN 中のチッ素が系から飛び出す可能性もあり、予期した組成の試料が得られぬ可能性をもっている。著者の UN + C の反応、すなわち生成(III)の方法のための予備実験で UN + C の反応は 1200 °C でもかなりの速度で進行することが確められている。

著者と彼等との結果の相違は、現段階では何によるかは不明であるが、試料の相違に原因を由来していることは確かであろう。Moor et al.⁽³¹⁾ は UN のネール温度近辺の電気抵抗の測定で、試料の化学量論性からのわずかのずれ、欠陥の濃度の相違などによりネール温度が鋭敏に変化することを報告している。 $UC_{1-x}N_x$ でも微妙な試料の変化が磁性に影響して、帯磁率の結果の相違となって表われたのであろうか。

Henry et al.⁽³⁾ により提案された U—C—N 三元系状態図(緒言)で点 W は $UC_{1-x}N_x$ の X で 0.95 近辺にある。これは de Novion & Costa の反強磁性の消える組成に近い。また著者による実験ではっきりと UN の反強磁性配列が存在している境界の $X = 0.9$ に対応している様にも見える。また、点 B は X で 0.35~0.40 にある。これは帯磁率のピークが消える $X = 0.4$ に対応している様に見える。状態図とこの様な磁性とは、それについての理由は良くわからないがなんらかの対応があるかも知れない。

以下、色々な角度から $UC_{1-x}N_x$ の磁性に関してさらに議論を進めて見よう。

第一項 結晶場の影響

NaCl 型ウラン化合物ではウラニウムイオンは 6 個の非金属イオンにとり囲まれており、八面体対称の場の中に置かれている。このような中心イオンの挙動は結晶場という良く知られた方法に取扱うことが可能である。

4 f 電子が主要な役割を持つ稀土類の場合は、4 f 殻の外側をまわっている 5 s や 5 p 電子が 4 f 電子を隣接するイオンの結晶場から遮蔽するので結晶場の影響を受けることが弱く、このイオンの磁気能率は自由イオンの磁気イオンの磁気能率に近い値をもち、 $J = L + S$ が良い量子数の表現となる。一方、3 d 電子をもつ鉄族の場合は磁気能率をもつ d 電子殻はイオンの最も外側にあるので、結晶場の影響は重大である。このために角運動量の軌道部分は凍結され

て磁気能率はスピンのみの値に近くなる。すなわち、 S が良い量子数の表現となる。

ウラン化合物の場合は5f電子の空間的な拡がりから考えて、稀土類イオンと鉄族イオンの中間的狀態であると考えられ、稀土類の場合の様に結晶場の影響が小さくなく、その影響を無視することは出来ない。この様なウランに限らず、アクチノイド元素の化合物では磁気的性質や分光学的性質と関連して結晶場の効果は極めて重要であるが、現段階ではこの様な性質と結晶場との関係を定量的に取り扱うことは非常に困難である。その理由としては色々あるが、その一つとしてアクチノイド元素に対するスピン軌道・カップリング定数の値が一般に良くわかっていないことである。比較的、信頼出来る Np^{+3} , Pu^{+3} , Am^{+3} 等の値をもとにして、アクチノイドイオンにおける振動の順序を記すと、一般的に

$$l^2/r > \lambda L \cdot S \sim V_{oct} > kT$$

と考えられる。すなわち、スピン軌道・カップリング ($\lambda L \cdot S$) と結晶場の効果 (V_{oct}) がほぼ大きさが同じ位である。このことはアクチノイドの多くの例においてかなり複雑な結果としてあらわれてくる。

UC は温度に依存しない常磁性を示し、磁気能率を持たないが、UN は磁気能率を持つ。これを結晶場の効果を考慮して簡略に考察して見る。

稀土類イオンの多くの場合、そのイオンは3価、たまには2価として取扱うことが出来るが、ウランの場合は色々な電子状態をとり得ることが知られていて、 U^{+2} (f^4 あるいは $f^3 d^1$), U^{+3} (f^3), U^{+4} (f^2), U^{+5} (f^1), U^{+6} (f^0) などである。今、大胆な仮定として、UC ではウランイオンは U^{+4} をとり、これが負に帯電した6価の炭素イオンに八面体的にとり囲まれていると考える。Hundの法則を適用して5f²電子配置は³H₄であるが、これがNaCl型の結晶場の影響を受けた場合の計算はHutchison & Candela⁽⁸⁸⁾によって行なわれている。彼等によれば³H₄イオンは Γ_1 , Γ_4 , Γ_3 , および Γ_5 (Betheの記述法による)の4つのエネルギー準位に分裂する。分裂した準位のうちのどれが基底準位になるかは立方対称の中に置かれたf電子の結晶場のポテンシャルエネルギー (V_{oct}) の表現の中に表われる4次の項と6次の項の比に依存するのであるが、八面体型での³H₄の場合はその比の大小にかかわらず、 Γ_1 が常に最底の準位にある。

Γ_1 は一重項であるのでそれ自身磁気能率をもち得ない。また、基底準位 Γ_1 は Γ_5 とは磁場のもとでもその波動関数の形から混わることがないため帯磁率には寄与しない。 Γ_1 は Γ_4 と Γ_3 とは磁場のもとでは混り得るため、特に励起準位のうち最も低いエネルギー準位 Γ_4 により、高振動数分項からの温度に依存しないヴァン・ブレンクの常磁性による帯磁率があらわれる。このようにしてUCが低温で温度に依存しない常磁性帯磁率を示す事実を説明することが可能である。

次にUNの場合は、ウランイオンが U^{+3} の形をとり、そのまわりを負に帯電したチッ素イオンで取り囲まれているとする。5f³の電子配置をとる場合の基底準位、 $^4I_{9/2}$ は六配位八面体型の結晶場によって1個の2重項 $^2\Gamma_6$, 2個の4重項 $^4\Gamma_3^{(1)}$, $^4\Gamma_3^{(2)}$ の3つのエネルギー準位に分裂する。4次の項、6次の項の比により $^2\Gamma_6$, あるいは $^4\Gamma_3^{(1)}$ が基底準位になるのであるが、どちらにしても多重項であるので磁気能率を持ち、帯磁率は温度の上昇とともに単調に減少す

るのである。このようにしてUNが磁気能率をもつことも説明出来る。

さらにNasu⁽³⁹⁾は点電荷模型により⁴I_{9/2}の六配位八面体型の結晶場の計算を行なっているが、UNの格子定数を考慮して、(エネルギー準位間のギャップはウランイオン-非金属イオン間の距離の5乗に反比例する。) ²Γ₆は -6.3×10^{-2} eVにあり、その上に⁴Γ₈⁽¹⁾が -2.2×10^{-2} eVの位置にある。もう一つの4重項⁴Γ₈⁽²⁾はこれらより一段と高いエネルギー準位の $+5.4 \times 10^{-2}$ eVにある。もし、エネルギーの低い所に占めている²Γ₆と⁴Γ₈⁽¹⁾のみが低温の帯磁率に寄与し、⁴Γ₈⁽²⁾は低温ではボルツマン分布によって帯磁率の寄与は少ないとして無視するとUNの帯磁率は

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{2 \exp(10.1 \times 10^{-14}/kT) + 4 \exp(3.53 \times 10^{-14}/kT)} \times \left[\frac{12.1}{kT} \exp(10.1 \times 10^{-14}/kT) + \left\{ \frac{10.7}{kT} - \frac{9.50}{6.57 \times 10^{-4}} \right\} \times \exp(3.53 \times 10^{-14}/kT) \right] \text{emu} \cdot \text{mole}^{-1} \quad (2-10)$$

とあらわされる。

第2.4表には100, 200, 300°KのUNの帯磁率の実測値と上式を使って得られる理論値を示すが一致はあまり良くない。

第2.4表 UNの帯磁率の実測値と点電荷モデルからの理論値との比較

温度 K	実験値 emu·mol ⁻¹	理論値 emu·mol ⁻¹
100	313×10^{-5}	119×10^{-4}
200	234×10^{-5}	529×10^{-5}
300	192×10^{-5}	306×10^{-5}

UC_{1-x}N_xにおいては、常磁性状態の帯磁率から得られる有効磁気能率はチッ素量の減少とともに減少して行く。これは定性的には固溶体はUCとUNの入りまじった性質をもっていることになる。すなわち、ウランイオンの電子状態は、先の議論が適用出来るとすれば、5f²と5f³が入りまじったものと考えられる。定量的にこれを取り扱うことはウランイオンの周囲の6ケのアニオンのうちのチッ素イオンと炭素イオンの数と位置によってウランイオンの電子状態がどうなるかを考えなければならないので大変複雑な問題である。

しかし、今、あるアニオンの位置に炭素があるとすると、やはりこの炭素の周囲の6ケのカ

チオンの位置にはウランがある。このような時に6ケのウランイオンのうちの m 個が磁気能率をもたなくなると仮定する。勿論、単純に6ケのうちの m 個ということはあまり得ないことであり、その近傍の立体幾何学的な炭素とチッ素の配置も関係するのであるが、統計的に「炭素イオンがあるとその周囲の6ケのウランイオンのうちの m 個は磁気能率がなくなる。」とするのである。

さらに、 $UC_{1-x}N_x$ 化合物をなんらかの方法によって、体積的に次のような二つのグループに分類出来たとする。すなわち、

(1) 磁気能率をウランイオンのグループ、(グループA)。および、(2)磁気能率をもたないウランイオンのグループ(グループB)，である。グループAではそのアニオンの位置にはチッ素のみが存在しなければならない。なぜなら、もし炭素があるとそのまわりのいくつかのウランイオンは磁気能率はなくなり、グループBに属することになるからである。グループBではそのアニオンの位置にはチッ素の炭素の両者が存在し得る。このような場合、系の外からの新しい1個の炭素がチッ素と置換する場合、その1個がグループAに入った時には磁気能率をもったウランイオンの数は m 個減少する。しかし、この1個がグループBに入った場合には全体の磁気能率には何ら影響をおよぼさない。

グループAのウランイオンの数、あるいはチッ素原子の数を n_A ，グループBにおけるチッ素原子の数を n_{BN} ，炭素原子の数を n_{BC} とすれば、

$$X = \frac{n_A + n_{BN}}{n_A + n_{BN} + n_{BC}} = \frac{n_A + n_{BN}}{N} \quad (2-11)$$

但し、 N は系の全ウランの原子数である。新しい1個の炭素がグループAに入る確率は、すでに炭素が占めている位置にはもう入り得ないので $n_A / (N - n_{BC})$ である。従って、 n_A の減少する割合は

$$-\frac{dn_A}{dn_{BC}} = m \frac{n_A}{N - n_{BC}} \quad (2-12)$$

で表わされる。(2-11)式の関係を考慮すれば、簡単な計算により、次のような関係が得られる。

$$n_A = NX^m \quad (2-13)$$

すなわち、磁気能率をもっているウランイオンの数はチッ素濃度の m 乗に比例することになる。

第2.15図は実験結果から得られた $UC_{1-x}N_x$ のキュリー一定数とチッ素濃度との関係を $\log-\log$ スケールで示したものである。この図から、 C_x 、 C_{UN} をそれぞれ、 $UC_{1-x}N_x$ 、およびUNのキュリー一定数とすると

$$C_x = C_{UN} \cdot X^{4.3}$$

が得られる。UNの磁気能率を μ_{UN} とすれば、上式は

$$= (N \mu_{UN}^2 / 3k) \cdot X^{4.8}$$

$$= (NX^{4.8}) \mu_{UN}^2 / 3k$$

$$(2-14)$$

と書きかえられる。この式の意味するものは $UC_{1-x}N_x$ では、UNと同じ磁気能率をもったウランイオンの数が $N \cdot X^{4.8}$ に減少したということである。これは前に導かれた(2-13)式と対応するものであって、

$$m = 4.8$$

すなわち、炭素がチッ素に置きかわると、その周囲の6個のウランイオンのうち4.8個は磁気能率が零になる。さらにおおまかに云えば、ウランイオンの6個の最隣接アニオンの位置に炭素が入った場合は、あらかた、磁気能率はなくなってしまうのである。

以上の議論は全く統計的なものであり、ウランイオンの電子配置などは全く考慮せずに行なった。しかし、ともかくもUCとUNの磁気能率の挙動は結晶場の概念で説明し得たとともに、 $UC_{1-x}N_x$ の場合もUCが磁気能率をもたないという事に立脚して、概念的ではあるがその挙動を説明しえた。

UCやUNなどの結合状態は共有結合的性格が強くと、イオン性は弱いであろう。特にUCでは炭素がアニオンとなることは、例えば O^{4-} はそのイオン半径は大きく、不安定である。

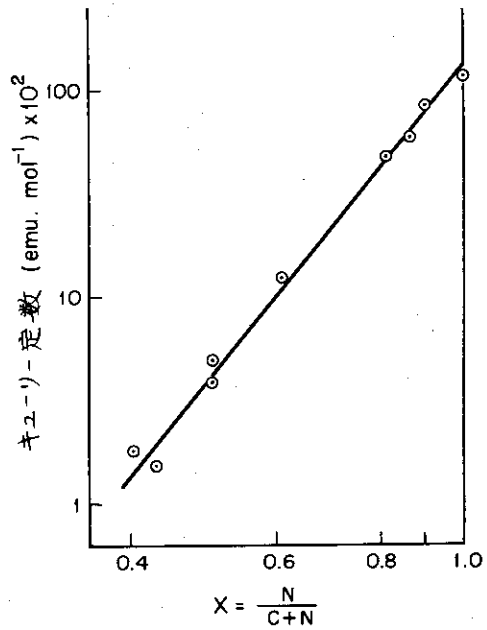
従来は炭化物やチッ化物の構成原子は中性の状態にあると仮定されていた。しかし金属原子と非金属原子とで電気陰性度に差異のあることを考えれば、構成原子は中性とは異なる電子状態にあるのは当然である。最近、X線回折法や電子回折法により直接的に構成原子の電子状態が測定されるようになった。例えば、NaCl型のVNは $V^{+3}N^{-3}$ の電子状態をとることがわかっている。UCやUNは実験的にその電子状態は定められていないが、多少はイオン性の結合力が働いていると考えるても無理でない。すなわち、UCやUNなどでもウランイオンはかなり結晶場に露されていることは否めないであろう。

第二項 反強磁性 $UC_{1-x}N_x$

UCから約60モル% UCまでの反強磁性 $UC_{1-x}N_x$ では T_N と θ はあまり変化しなかった。これを分子場近似で考えると、スピンの配向を決める交換相互作用を J_1 (最近接ウラン原子間), J_2 (第二近接ウラン原子間) で表わすと、面心立方格子の第一種反強磁性規則配列⁽²⁴⁾では、 T_N , θ に関して次のような関係がある。

$$\theta = 12 J_1 + 6 J_2$$

$$T_N = -4 J_1 + 6 J_2$$



第 2.15 図 $UC_{1-x}N_x$ のキュリー一定数の組成による変化

反強磁性 $UC_{1-x}N_x$ では T_N , θ があまり変わらないことから, 上式より, J_1 , J_2 もあまり変化しないことがうかがわれる。すなわち, 反強磁性 UN に常磁性 UC を加えて行なった場合, 前に示したように磁気能率の変化からウランのまわりの電子配置は変化することが認められたが, 必ずしも磁氣的に稀釈されていくという事にはならないのである。この様なことは UN-UC 系の磁性についてかなり本質的なことと思われる。

今までも述べたように, U_V 化合物は反強磁性体, U_{VI} 化合物は強磁性体である。これらの化合物は金属ウランと同程度かあるいは 1桁大きい程度の良い伝導性を示す。また, NaCl 型化合物におけるウラン-ウラン間の距離は金属ウランの原子間距離よりも大きく, また 5f 殻の広がりから考えて磁気配列の原因となるのはウランイオン間の直接的相互作用でないようである。従って, このような化合物では伝導電子を介しての磁気スピンの分極が起り, これによりスピンの秩序配列が形成されるという Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) モデルのような間接的な機構が磁気配列の原因として考えられる。⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾

Grunzweig & Kuznietz⁽⁴³⁾ は NaCl 型ウラン化合物では, (1)ウラン原子は U_V , U_{VI} 化合物において, 両者とも U^{+4} ($5f^2$) をとり, アニオンはそれぞれ, 3価と 2価をとる。残った電子は伝導バンドを形成して伝気伝導を寄与する。(2) 5f 電子は強く局在化しており, また結晶場の影響を受けている, という仮定をした。これに RKKY モデルを適用して, U_V 化合物では反強磁性が, U_{VI} 化合物では強磁性が出現することを説明した。彼等は U_{VI} 化合物, すなわち UC に関する説明を試みなかったが, 彼等の仮定を UC にまで延長すると, $U^{+4}C^{-4}$ となり磁気能率に関してはむしろ U_V , U_{VI} 化合物より説明に無理はないが, 電氣的にはイオン結晶的に絶縁体になってしまっており, NaCl 型ウラン化合物についての統一的説明は不可能になってしまう。

Adachi & Imoto⁽⁴⁴⁾ は, 彼等が計算した NaCl 型ウラン化合物のバンド構造⁽⁴⁵⁾ と関連させて, RKKY モデルを使用し, 反強磁性 U_V 化合物のネール温度, バイス定数, J_1 , J_2 などの磁気定数の値について考察を加えた。彼等における特徴は, これらの化合物の 5f 電子の数は局在化モデルの場合のように整数の値をとるのでなく端数をとるのである。 $UC_{1-x}N_x$ の場合のように, 化合物の炭素と窒素の比によって電子の数が連続的に変化して行くような系では, Adachi & Imoto のように系の電子はバンドを形成していて, これにより化合物の磁氣的, 電氣的性質を説明しようとする方法が適切と思われる。

Adachi & Imoto⁽⁴⁵⁾ は相対論的効果と結晶場の効果を考慮して tight-binding 法により, NaCl 型ウラン化合物のバンド構造を計算した。それによれば, 局在化した 5f バンドは 5つの狭いサブ・バンドに分裂しており, これらが比較的広い巾の 6d バンドと更に広がった 7s バンドの中に分散している。これらとは別にもっと低いエネルギー領域に p バンドが存在している。 U_V , U_{VI} 化合物では, そのフェルミ単位は確かに 5f バンドの中に位置しており, 例えば UN では最もエネルギーの低いサブ・バンドの中にある。しかし UC の場合はもっとも低いサブ・バンドの下端部に近い所に位置しており, そこでの状態密度は 6d バンドからの寄与が大きい。このような Adachi & Imoto によるバンドは UC に関して Griffith⁽⁴⁶⁾ や Bates & Unstead⁽¹⁹⁾ によって提案された定性的なバンド図と, 後者等が 6d/5f 混成軌道を形成している事を除けば, 非常に良く似た特徴を具えている。

UN の反強磁性の出現は自由電子的に振舞う 7 s 電子と良く局在化した 5 f 電子との相互作用を考慮して説明出来る。⁽⁴⁴⁾ しかし、UN 中のチッ素が炭素と置換されていくと炭素の価電子はチッ素のそれよりも 1 個少ないから、系の全体の電子の数は減少するため相対的にフェルミ準位は低いエネルギー側に移動して行く。従って系の 5 f 電子の数も減少して行き、ついには 5 f 電子は無くなるか、あるいは非常に少なくなってもはや 7 s - 5 f 相互作用は消滅し、反強磁性は消えてしまうであろう。

Curry⁽²⁸⁾ の中性子線回折の結果によれば、UN の秩序状態における磁気能率は $0.75 \mu_B$ である。もし、秩序状態では磁気能率に参与する軌道角運動量が凍結され、スピンのみの値を示すと仮定すると UN は 0.75 個の磁気電子、すなわち 5 f 電子をもつということになる。このような仮定は Adachi⁽⁴⁷⁾ により、NaCl 型ウラン化合物の秩序状態の磁気能率は その化合物の原子間距離から結合電子数を求め、全体の価電子の数からこれを差引いて得られる局在電子の数に対して、Slater - Pauling 曲線のような挙動をすることから提案されたものである。著者の帯磁率の測定結果によると UN の反強磁性は大體 $UC_{0.6}N_{0.4}$ 近辺で消える。 $UC_{0.6}N_{0.4}$ は UN に比較すると 0.6 個だけ価電子を少なくもっている。5 f バンドは他の 6 d バンドや 7 s バンドに比較するとその密度は比常に高いので、0.6 個というのはほとんど 5 f 電子の数に相当するであろう。 $UC_{0.6}N_{0.4}$ では今までに述べて来たことから 5 f 電子はほとんどなくなるであろうから、逆に UN ではほぼ 0.6 個の 5 f 電子が存在していると推定出来る。この値と中性子線回折によって得られた値とは固溶体生成した時のバンドの歪みなどを考えれば良く一致していると云わねばならない。

RKKY 相互作用のエネルギー、およびバース定数 θ は次のように与えられる。

$$E = m^* \Gamma^2 S(S+1) (8\pi^2 \hbar^2 a^4)^{-1} \times (2k_F a)^4 \sum_{n \neq 0} F(2k_F R_{on})$$

$$= -3k_B \theta \quad (2-15)$$

ここで m^* は電子の有効質量、 Γ は 5 f 電子と伝導電子のカップリング定数、 a は格子定数、 k_F はフェルミ角運動量、 S は磁気能率である。 $\sum F(2k_F R_{on})$ は Ruderman - Kittel サムと呼ばれ、配列したスピン格子に関して、原点にある磁気イオンに相互作用を及ぼす全ての磁気イオンについての総和を示すもので、Ruderman - Kittel (R-K) 関数 $F(x)$ は

$$F(x) = (x \cos x - \sin x) / x^4 \quad (2-16)$$

と表わされる。 R_{on} は原点の磁気イオンと n 番目の磁気イオンとの間の距離を示す。

ネール温度 T_N も (2-15) 式と同様な式で表わされるが、この場合の $F(x)$ に関する総和は (2-15) 式では全て正に寄与するに反して、第一種の反強磁性スピン配列に従い、分子場近似の方法により反平行のスピン間の和は負に寄与するようになる。

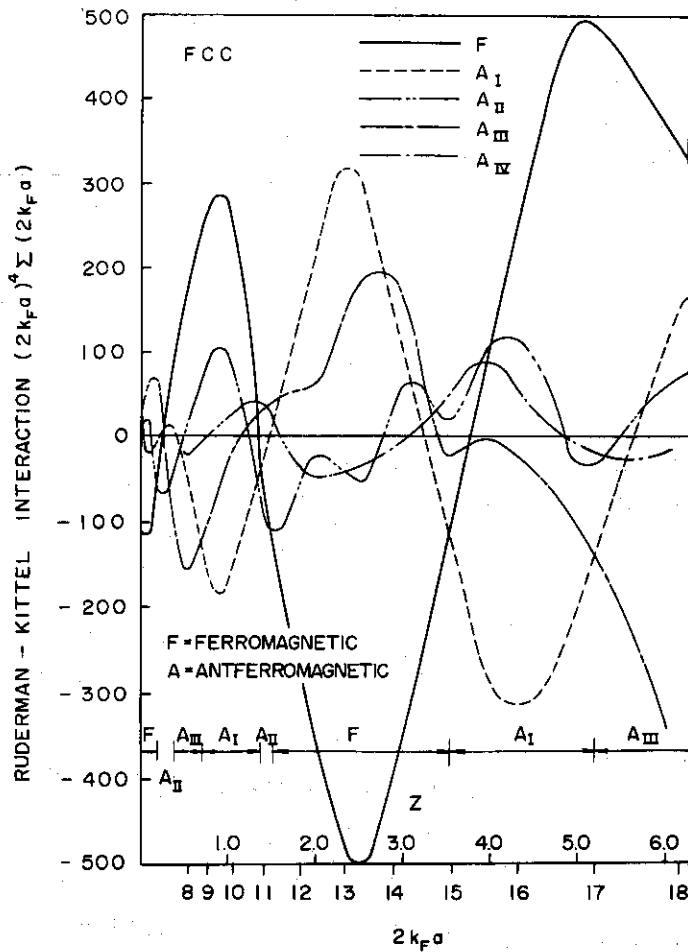
θ と T_N の値は反強磁性 $UC_{1-x}N_x$ の領域ではあまり変化しない。この領域で m^* 、 Γ など はあまり変化しないと仮定するとスピンの値はチッ素が炭素に置換されるに従って減少していくから、 101 、 T_N をほぼ一定に保つためには R-K 相互作用 $(2k_F a)^4 \sum$ は炭素量の増加とともに増加しなければならない。

R-Kサムは $2k_F a$ の振幅の激しい振動関数であるが、面心立方格子については強磁性、および第一種から第四種までの反強磁性配列について、Grunzweig & Kuznietz⁽⁴³⁾ によって示されている。これを第2.16図に示す。第一種反強磁性配列についてはAdachi & Imoto⁽⁴⁴⁾ によっても示されている。

図中のZは伝導電子の数であるが、面心立方格子の場合では自由電子理論により

$$96\pi^2 Z = (2k_F a)^3 \quad (2-17)$$

の関係がある。今考えているような硬いバンドでは炭素量の増加とともに伝導電子の数は減少するはずであるから $2k_F a$ も減少する。第2.16図において $Z \sim 1$ では第一種の反強磁性配列が安定である。この安定預域で強磁性秩序のR-Kサムと第一種の反強磁性配列に相当するサムとは共に $2k_F a \sim 10.0$ 近辺でそれぞれ最大値と最小値を示すことがわかる。そして、それを越えると両者ともサムの絶対値は減少して行く。実は前者の曲線は(2-15)式に含まれる $(2k_F a)^4 \Sigma$ を示してバイス定数 θ の変化に相当するものあり、後者はネール温度 T_N の変化に相当するものである。101, T_N がほぼ一定であることは炭素量の増加とともに



第2.16図 面心立方格子のRuderman - Kittel カップリングの変化

$(2k_F a)^4 Z$ が増加することを要求したが、これは第 2.16 図から $2k_F a$ が大体 10.0 から 10.5 の間にあれば満足される。これは Z にして 1.05 から 1.10 に相当する量である。すなわち反強磁性 $UC_{1-x}N_x$ では $2k_F a$, Z 等が上に示した領域にあるということである。

以上の様に、UN および反強磁性 $UC_{1-x}N_x$ の磁氣的挙動は伝導電子を介しての磁気イオンの間接的カップリングを用いて説明出来た。

第三項 常磁性 $UC_{1-x}N_x$

$UC_{0.6}N_{0.4}$ 近辺よりさら炭素の量が多くなると、5f 電子はほとんどなくなり、もはや 5f 電子と 7s 電子との相互作用は見られなくなって常磁性のみが残ってくる。この常磁性帯磁率の中には伝導電子の反磁性、軌道からの常磁性、反磁性などを含んでいるがこれらの寄与を無視すると

$$\chi = 2N(E_F)\mu_B^2 \quad (2-18)$$

と表わすことが出来る。ここで $N(E_F)$ はフェルミ準位 E_F での状態密度である。上式は Pauli によって導入され伝導電子によるパウリ常磁性帯磁率と呼ばれ、温度にはあまり依存しない。

第 2.11 図から UC から $UC_{0.6}N_{0.4}$ 近辺までの領域ではその常磁性帯磁率はほとんど温度に依存しないがこれは上記のパウリの常磁性と考えられる。

一方、フェルミ準位での状態密度は電子比熱係数 γ と関連させられ、今問題としている様な二原子分子化合物では

$$\gamma = 2/3 \pi^2 k^2 N(E_F) \quad (2-19)$$

と表わされる。

UC の γ は Harness et al.⁽²⁷⁾ の測定によると、 $18.7 \text{ mJ/mole/}^\circ\text{K}^2$ である。この値から (2-19) 式を用いて $N(E_F)$ を求めると $3.98 \text{ states/eV/mole}$ が得られる。さらにこれらは (2-18) 式からパウリ常磁性帯磁率として $253 \times 10^{-6} \text{ emu}\cdot\text{mole}^{-1}$ を与える。UC の帯磁率は測定者間に若干の違いがあるが $\sim 750 \times 10^{-6} \text{ emu}\cdot\text{mole}^{-1}$ であり、理論値の 3 倍程度の値を示す。このことは伝導電子を完全な自由電子と見なすことが出来ず、かなりの交換相互作用が存在すると考えねばならぬことを意味している。逆にそのような相互作用により、 χ_A を測定された帯磁率、 χ_B をバンドから計算される帯磁率とすると、その比 $R = \chi_A / \chi_B$ が意味づけられる。UC の場合 R は大体 3 であるが、この値は遷移元素での $R \sim 3$ と良く一致している。このようなことから (2-18) 式を便宜的に

$$\chi = 2RN(E_F)\mu_B^2 \quad (2-18)'$$

と書き改められる。

第 2.12 図に示した様に UC に近い領域の $UC_{1-x}N_x$ ではチッ素量が増加するに従って、常磁性帯磁率は増加して行く。(2-18) 式の χ は 0°K での帯磁率であるべきであるが、この組成領域では帯磁率はほとんど温度に依存しないので第 2.12 図の 300°K の変化をもって 0°K の変化と考えて良い。その場合、同図の帯磁率のチッ素濃度による変化はパウリの常磁性帯磁

率の変化分による変化，すなわちフェルミ準位での状態密度の変化として考えることが可能である。

前にも述べた様に $UC_{0.6}N_{0.4}$ を超える UC 側領域では 2 f 電子はほとんどなくなるが，7 s - 5 f 相互作用が認められない程度の少量の 5 f 電子は存在するかも知れない。あるいは仮にそのフェルミ準位は 5 f バンドになくとも 5 f バンドの端の近くにあるためにその影響から常磁性 $UC_{1-x}N_x$ のバンドにおける状態密度 - エネルギー曲線は $dN(E)/dE$ は正であると期待される。UC の炭素をチッ素で置換していくと系の電子の数は増加して行くため，相対的にフェルミ準位は高いエネルギー側に増加して行く。今， $dN(E)/dE > 0$ であるとすると，第 2.12 図のような帯磁率の値の変化は (2.19) 式によりフェルミ準位における状態密度の変化として説明出来る。換言すれば第 2.12 図はバンドの状態密度 - エネルギー曲線を近似的に表わしているということになる。

de Novion & Costa⁽³²⁾ の $UC_{1-x}N_x$ の低温比熱の測定は以上のような推論を裏づけてくれる。彼等によると $UC_{1-x}N_x$ の $X = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$ ，および 1.0 の試料について r はそれぞれ，16.57, 24.6, 41.55, 59.0, 72.5，および 49.6 mJ/mole/°K の値をとる。 $X = 0.2$ の r の値は UC のそれより小さいことは気にかかるが，この点を除くと $UC_{1-x}N_x$ ではチッ素の増加とともに r 値は増加する。すなわち，フェルミ準位での状態密度 $N(E_F)$ は増加して，著者の帯磁率の結果を裏づける。また， r ，すなわち $N(E_F)$ は $UC_{0.1}N_{0.9}$ で最大値をとる。この組成は著者による結果とは異なるが，彼等によれば UN の反強磁性が消えてしまいう組成に近いものである。このように反強磁性 - 常磁性体の境界近辺で r が最大値をとる事実は興味深い。

第 2.17 図は UC に近い側の $UC_{1-x}N_x$ にとどまらず，UN に近い側についても第 2.3 表，(2-7~9) 式等に表れた温度に依存しない常磁性帯磁率の項 χ_0 を組成を横軸にとってプロットしたものである。この図から χ_0 は UC - UN 中間領域で最大値をとることが分る。UC - UN の中間領域とは反強磁性体 - 常磁性体の境界領域に相当する。 X_0 は (2-18) 式から $N(E_F)$ と関係するから， $N(E_F)$ は効果的にこの領域で最大値として観測されることになる。これは de Novion & Costa の r の結果と関連して興味ある問題である。

(2-4) 式に示した様に UC の帯磁率は温度の自乗と共に変化する。Stoner⁽⁴⁸⁾ の自由電子模型によると，帯磁率は

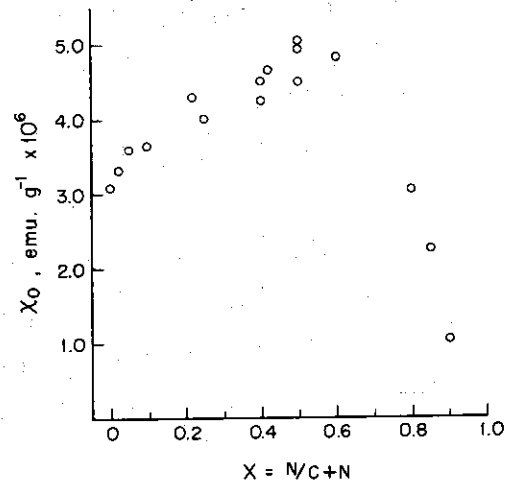
$$\chi = 2 \mu_B^2 N(E_F) \left[1 + \frac{\pi^2}{6} k^2 T^2 \left\{ \frac{1}{N} \frac{d^2 N}{dE^2} - \frac{1}{N} \left(\frac{dN}{dE} \right)^2 \right\}_{E=E_F} \right] \quad (2-20)$$

と表わされる。0°K においては固体中の電子エネルギー準位 E_F までは電子で満席であるが，温度が上昇すると電子の kT 程度の熱エネルギーを得る結果，フェルミ準位付近で kT 程度のエネルギー巾で状態の占有確率に乱れが生じる。(2-20) 式の [] 内の第二項はこの様な効果の $N(E_F)$ に対する補正項であり，もっと高次の項を除くと帯磁率は温度の二乗と共に変化する事がわかる。すなわち，UC の帯磁率はそのバンドから得られる理論的な帯磁率の挙動を示す。 $UC_{0.78}N_{0.22}$ でも (2-6) 式に示されるように同様なことが観測された。

面到なのはUCで450°K以下で非常にわずかであるが、帯磁率が温度と共に上昇することである。パウリの常磁性でこのような事が起るのはフェルミ準位が状態密度—エネルギー曲線の底に近い領域にある時である。従って、低温ではUCのフェルミ準位はこのような場所にあると考えればその挙動は説明出来るが、どちらにしてもUC全体の帯磁率の挙動を理解するには詳細なバンドの型とフェルミ準位の位置の選択が必要であろう。

5fバンドは非常に狭く、その状態密度は非常に密である。例えば、Adachi & Imoto⁽⁴⁵⁾によれば、5fサブ・バンドの中は0.1eV程度である。従って、温度の上昇にともなって、バンドの型は著るしく影響されるであろう。そしてフェルミ準位の近辺の電子の挙動に関連のある物性値においては温度の上昇にともなって色々な変化が起ってくるであろう。

UC—UN化合物の帯磁率は高温で様々な変化を示すが、これは多分上のような理由によるのであろう。



第 2.17 図 UC_{1-x}N_x の温度に依存しない常磁性帯磁率項の組成による変化

第二章 UC, UN, およびその固溶体の電気的性質

前章で固溶体 $UC_{1-x}N_x$ の磁氣的性質について述べた。UN は 52°K にネール温度をもつ反強磁性体であり、UN の窒素を炭素で置換して行くと UN の反強磁性配列は乱されて行くが、ほぼ 60 モル% UC の組成まで UN に由来する磁気配列はなんらかの形で残存している。これより炭素の多い固溶体では磁性は消えてしまって、UC のように温度に依存しない常磁性だけが残る。

このように UC と UN の固溶体はその含有炭素と窒素の比により、すなわち、化合物の中の全体の電子の数により磁氣的性質の変化が見られる。

一般に NaCl 型ウラン化合物は電気伝導性が良く、金属ウラン (室温で $\sim 30 \mu\Omega\text{cm}$) と同程度か一桁大きい電気抵抗を持っている。その中でも UC はもっとも伝導性に秀れ、次に良い伝導を示すのが UN である。

UC の電気抵抗の測定は多くの人によって報告されている。UC の電気比抵抗は一般的な金属のように温度とともにほぼ直線的に増加する。Costa & Lallmen⁽⁴⁾⁽⁵⁰⁾ によれば電気抵抗は 100°K 以下ではほとんど温度依存性を示さないものであるが、 100°K 近辺から急激に増大しはじめる。彼等によるとゼーベック係数は正の値をとり、 100°K 以下では $\text{数 } \mu\text{V} / ^\circ\text{K}$ と小さいが、 100°K 近辺から増大しはじめ、 200°K 附近で最大値をとる。

UN の電気抵抗の温度依存性は磁氣的に秩序配列の見られる物質には特有な挙動を示して、UN のネール温度で抵抗の温度係数は急激に減少し、⁽³⁰⁾⁽³¹⁾ それ以上の温度では電気抵抗は金属的に温度とともに上昇する。常磁性状態における電気抵抗には磁気スピンの不秩序配列による寄与が含まれているが、これは UN で約 $70 \mu\Omega\text{cm}$ と報告されている。⁽³¹⁾

UN のゼーベック係数も正の符号をもっている。また電気抵抗の場合と同様にネール温度附近で温度係数が減少するのが認められる。ネール温度以下での測定は Costa et al.⁽⁵⁰⁾ および Moor et al.⁽³¹⁾ に行われて行われているが両者の間の一致は良くない。Moor et al. は低温でのゼーベック係数温度曲線で最大値と最小値を見出しているが、Costa et al. ではそれが認められていない。また、高温では Didchenko & Gostosema⁽²¹⁾ による UN のゼーベック係数は約 600°K で最大値をとるといふ報告もある。ホール効果の測定が Kanter⁽⁵¹⁾ によって行われている。ホール係数は正であり、ホール係数と電気抵抗から求められた UN の伝導電子の数は $0.876 / (\text{U原子})$ である。UC のホール係数の測定はない。

以上、UC, UN についての電気的性質の報告例を記した。磁性に関しては測定者によって得られた値の間の一致は比較的良いが、伝導現象に関してはこれが不純物や構造欠陥に敏感な量であるので測定者間に種々の食い違いが認められる。

固溶体 $UN_{1-x}N_x$ の電気的性質に関する報告は全くない。UN_{1-x}N_x には UN のように反強磁性を示す組成領域が認められるので、UN が磁性体特有の伝導現象を示すことから、固溶体においても多分興味ある挙動することが予想される。

第一章で帯磁率の結果から UN は確かに 5 f 電子を有しているが、UC では 5 f 電子はないか、あるいは有ったとしても非常に少ないことを述べたが、この両者の間の電子配置に連続的变化を示す固溶体の伝導現象を調べることは 5 f 電子が主要な働きをするアクチナイドの伝導機構に関しても有意義な情報を与えるであろう。また、磁性体のバンドの研究にゼーベック係

数の測定は重要な武器となり得、伝導現象の基礎的データを与えるであろう。

この章ではUC, UNおよび $UC_{1-x}N_x$ の電気的性質としての電気抵抗とゼーベック係数について述べる。

第一節 実験方法

電気抵抗, およびゼーベック係数の測定試料には帯磁率の測定試料で述べた焼結体ペレットから, ダイヤモンド・カッター, 超音波カッター等により, 約 $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^2$ の角柱を切り出したものを使用した。

第一項 電気抵抗の測定

測定方法には四端子法を採用した。電圧端子間の距離は約5 mmであり, 約10 mmの長さの試料に30~50 mAの電流を通じた。電圧端子端の温度差による熱起電力の影響を取除くために, 電流の方向を測定毎に逆転し両者の起電力を平均して, 端子間の電圧とした。

測定は液体ヘリウム温度(4°K)から約1,100°Kの温度範囲で行なった。室温より下の温度での測定は, クライオスタットを用い, 液体ヘリウム・あるいは液体窒素で試料を冷却して行なった。測温にはCu-コンスタンタン熱電対を, また液体ヘリウムを用いる測定ではカーボン抵抗温度計を並用して行なった。電流, 電圧端子はニッケルメッキ上に銅線をハンダ付けしてとりつけた。

室温から1100°Kまでの測定は, 抵抗炉によって加熱した 10^{-6} mmHg の真空の石英管中で行なわれた。リード線の試料への接続は電流端子の場合は, 試料の両端をモリブデンスプリングで圧着させる方法をとった。電圧端子はスポット溶接, あるいは単にリード線をまきつけるなどの方法を使った。温度の測定はPt-PtRh, あるいはアルメル-クロメル熱電対に依った。

焼結体の電気抵抗の理論密度への補正は面倒な問題である。特に, 現在の $UC_{1-x}N_x$ は密度が低いため, (~85%TD)理論密度への補正は一般的に用いられている補正式を使うと誤りを犯す可能性があるため, 便宜的に次のような方法により補正を行なった。

UC粉末とUN粉末とから固溶体を得た場合も, UN粉末と炭素粉末とから固溶体を得た場合も, 共に各々, 種々の固溶体組成にわたって同時に加熱, 焼結した。従って, 一回の固溶体ペレットの製造の中では固溶体中の炭素と窒素の比の変化を除けば, 結晶粒の大きさ, 欠陥の濃度などのペレットの素性は大体揃っていると考えられる。事実, 一回の製造のなかでのペレットの高密度のパラッキは3%程度であった。

まず, 同一条件で作成されたUNを含む固溶体 $UC_{1-x}N_x$ の室温の電気抵抗を測定した。低密度UNの室温の電気抵抗を ρ'_{0UN} とし, 高密度UN(97%T.D.)の抵抗をMaxwellの式によって100%T.D.補正して得た電気抵抗を ρ_{0UN} とすると

$$r = \frac{\rho_{0UN}}{\rho'_{0UN}}$$

として, 低密度UNから理論密度100%UNへ補正する時に用いる定数rが得られる。厳密には, 比例定数rは温度に若干依存するであろうが, 温度に依存しないものと仮定した。実際,

低密度UNの電気抵抗の温度変化を測定して、その値に r を乗じて得られた電気抵抗の値は高密度UNのそれと良く一致した。

$UC_{1-x}N_x$ の理論密度への補正は、固溶体においても同じ比例定数 r が使用出来るという仮定のもとで行った。すなわち、 $UC_{1-x}N_x$ の電気抵抗の測定値を ρ'_x とすると理論密度100%の電気抵抗 ρ_x は

$$\rho_x = r \cdot \rho'_x$$

によって得られる。同一条件で作成された一連の固溶体の密度には若干のバラツキがあったが、そのバラツキは無視してUNを含めて $UC_{1-x}N_x$ で同じ理論密度を持っているという取扱いをした。

以上のような $UC_{1-x}N_x$ の電気抵抗の温度依存性とは別に、UCについての圧力依存性の測定を約10 K bar までの圧力範囲で行った。試料はアーク溶融で得られたものを用い、クロシン中の静水圧中で約1 K bar の間隔で測定した。

第二項 ゼーベック係数の測定

ゼーベック係数の測定は液体窒素温度から約800°Kまでの温度範囲で行った。

室温以下の測定の際は試料の両端に0.1 mmφのCu-コンスタンタン熱電対をニッケルメッキした上にハンダ付けしたり、あるいは機械的に圧着したりして取りつけた。室温以上の測定ではFe-コンスタンタン熱電対をスポット溶接で試料の両端にとりつけた。(Cuはスポット溶接による試料とのなじみが悪かった。)試料の一端側には試料の両端の熱電対の接触点間に温度勾配を作るために、マイクロヒータをとりつけ、これによって約10mmの試料端の間に5°Cから10°Cの温度勾配が作られた。測定中はスライダックで手動でコントロールして一定の温度勾配を作るようにした。試料端の間の温度差は二個の熱電対で各々の温度をポテンシオメータで読みとって得られた。また、その間に生じるゼーベック電圧は熱電対のうちのCuまたはFe線を直接μVメータに接続して読みとった。測定試料のCuまたはFeに対する相対的ゼーベック係数は、 ΔT を温度差、 ΔV をゼーベック電圧とすると、

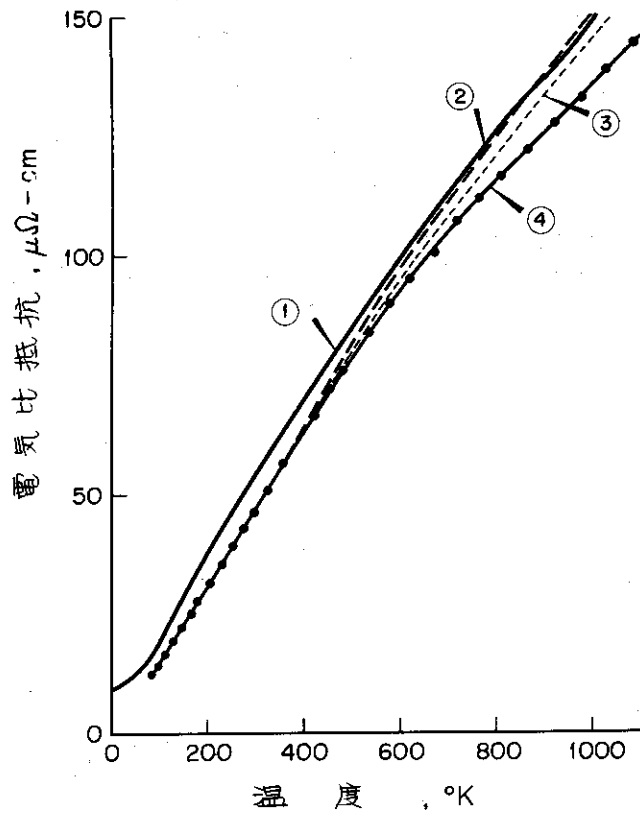
$$S' = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

からもとめ、絶対ゼーベック係数 S はこれからCu, またはFeのゼーベック係数を差引いて求められた。

第二節 実験結果

第一項 UCの電気抵抗とゼーベック係数

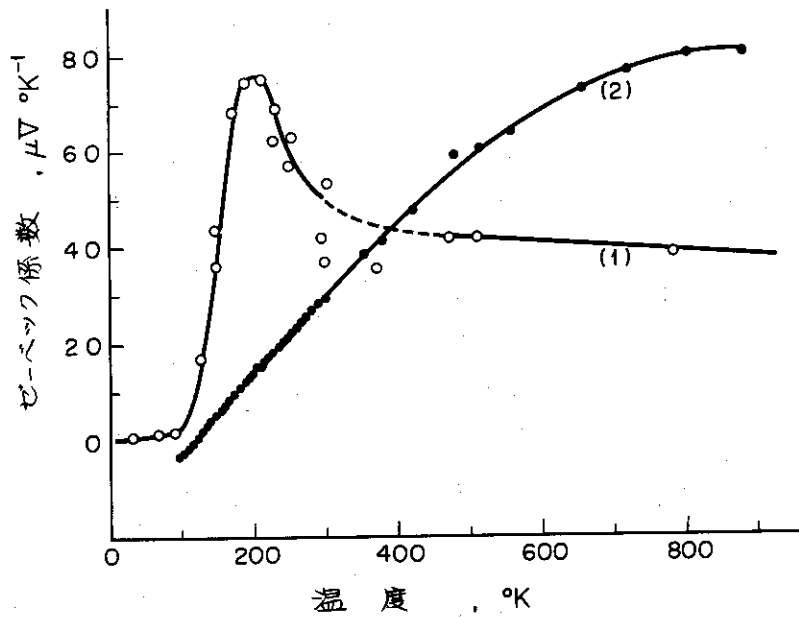
第3.1図にUCで得られた77°Kから1100°Kまでの温度範囲における電気抵抗の結果を示す。なお、この結果はアーク溶融で得られた試料に関するものである。また、同図には従来報告されている電気抵抗の結果を同時に記入したが、⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾ 従来の報告例との一致は比較的良い。



第 3.1 図

UC の電気抵抗の温度依存性

- ① : Costa & Lallment⁽⁴⁹⁾
- ② : Carniglia⁽⁵¹⁾
- ③ : Sobon et al.⁽⁵²⁾
- ④ : 本研究



第 3.2 図 UC のゼーベック係数の温度依存性

- (1) : Costa & Lallment⁽⁴⁹⁾
- (2) : 本研究

第 3.2 図には 77°K 以上での UC のゼーベック係数の結果を示す。また同時に Costa & Laliment⁽⁵⁰⁾ の結果も示した。図からわかるように UC のゼーベック係数は約 100°K 以下では負の値を示すが、温度の上昇とともに正の方向に変化する。しかし約 600°K になるとゼーベック係数の温度係数はやや小さくなる。この著者の結果は同時に示した Costa & Laliment の結果とは全く異なっている。この互いの間の不一致は測定に用いた試料の相違に依るものであろうが、後に示す UC_{1-x}N_x、あるいは次章に示す UC_{1-x}O_x の熱起電能の挙動から見て、UC はそれらの固溶体組成の延長にあるから、Costa & Laliment の報告している様な挙動が妥当なものとは考えられない。

第 3.3 図には 10 Kbar までの UC の 25°C, 70°C, 100°C の電気抵抗の圧力依存性を示す。

図中の抵抗値は 25°C での常圧の抵抗値を 1 として記載してある。電気抵抗は約 7 Kbar までは普通の金属 (Normal Metal) の場合と同じように圧力とともに減少したが、約 7 Kbar に至ると異常が起った。すなわち、試料をこの近辺の圧力下に置くと抵抗は今までの圧力依存性の延長とは異なる値をとる。さらにこの圧力のままで保つと時間とともに抵抗は値を変え、一定値に達する。図中に示す 7 Kbar 近辺の小さな点は時間的に変化する抵抗の観測値を示している。

7 Kbar の異常を確認するために、静水圧下の測定の外に Kennedy 型加圧機により約 30 Kbar まで測定を行って見たが、やはり 7 Kbar 近辺の異常が観察された。この異常の原因を究明するべきその後の実験を行っていないため、理由は明確ではないが、最近高圧下における U₂C₃ の生成に関する報告⁽⁵⁴⁾ があるが、これに関連したものかも知れない。

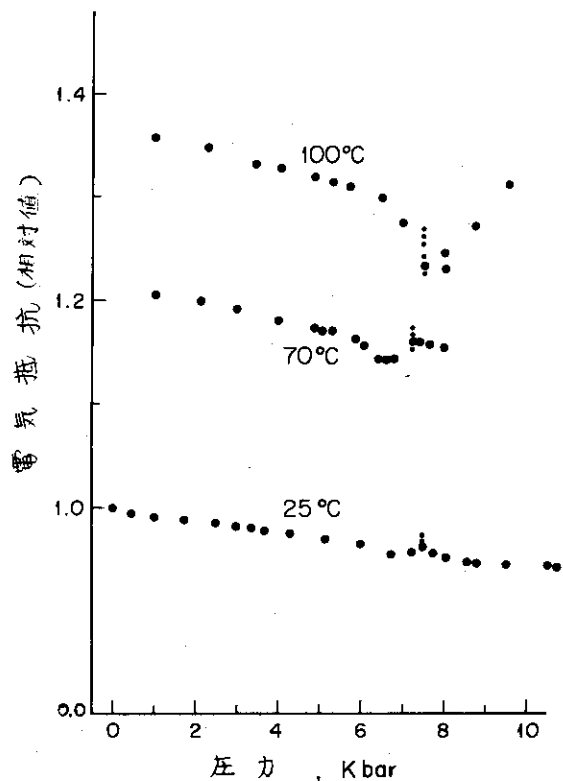
7 Kbar までの圧力依存性から $d \ln R / dP$ は 25°C で $0.66 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$, 70°C で $0.82 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$, 100°C では $0.83 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ である。

電気抵抗の圧力依存性は、

$$\frac{d \ln R}{d \ln V} = \frac{d \ln R}{d \ln \theta_D} \cdot \frac{d \ln \theta_D}{d \ln V} = 2r_D$$

により、

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dP} = 2r_D \frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad (3-1)$$



第 3.3 図 UC の電気抵抗の圧力依存性

で圧縮率 $\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$ と導びつけられる。 θ_D はデバイの特性温度であり、 $r_D = -d \ln \theta_D / d \ln V$ はグリュナイゼン定数である。UCの線膨張係数 $12.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (55), Kempter による7K barまでの等温圧縮率、 $7.13 \times 10^{-7} \text{ bar}^{-1}$ (56)等からUCの r_D は0.14と求められる。この値を使って(3-1)式により $\frac{1}{R} \frac{dR}{dP}$ を算出すると $1.9 \times 10^{-7} \text{ bar}^{-1}$ が得られる。これを $\frac{1}{R} \frac{dR}{dP}$ の実測値と比較すると実測値の方が30~40倍大きい値を示すことがわかる。普通、例外はあるにしても $\frac{1}{R} \frac{dR}{dP}$ の理論値と実測値は多くの金属で同じ桁の数になることが知られているが、UCの場合はこれに当てはまらないことは興味深い。

第二項 UNの電気抵抗とゼーベック係数

第3.4図にはUNの4°Kから1100°Kまでの電気抵抗を示す。なお、この結果は理論密度のものに補正したものである。また、同図には従来のUNの電気抵抗の報告例も示した。(30)(31)(57)(58) 測定結果は報告例と良く一致して、UNのネール温度で電気抵抗の温度依存性は著るしく変化する。また、これ以外にも200~250°Kでゆるやかに温度依存性が減少するのが認められた。

第3.5図には77°Kから800°KまでのUNのゼーベック係数を示す。また同図には Costa et al.(30), Moor et al.(31)の結果も示す。測定温度範囲で概して従来の結果と良く一致している。また、Dedchenko & Gostosema(21)による、約600°Kでゼーベック係数に最大値をもつという報告とも一致している。

第三項 UC_{1-x}N_xの電気抵抗

第3.6図には4°Kから1100°KまでのUNから70モル%UCまでの固溶体の電気抵抗の温度依存性を示す。この図の固溶体は前章の試料の個所で述べた、生成(II)に関するものである。

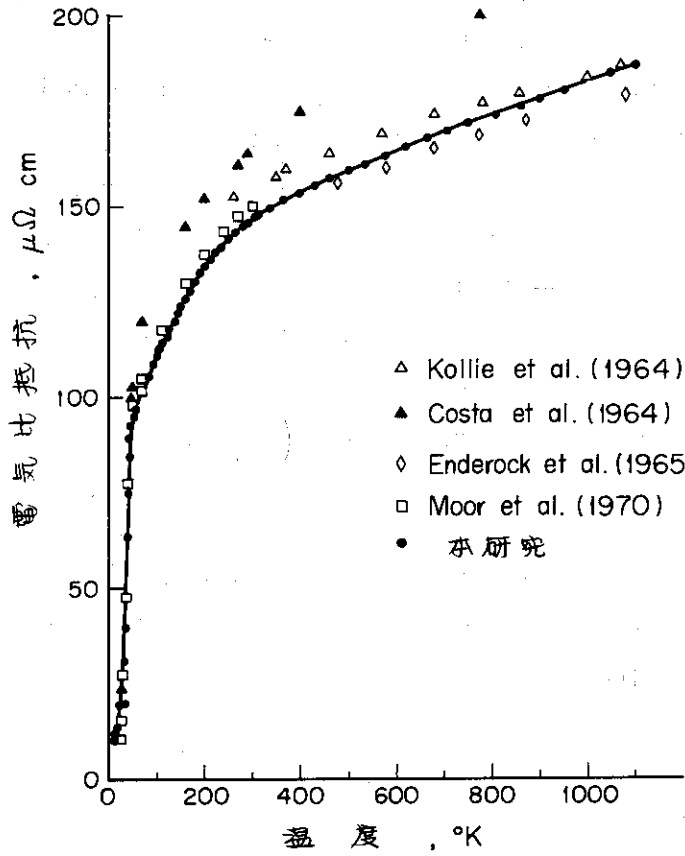
第3.7図には77°Kから300°Kまでの温度範囲におけるUCの55モル%UNまでの電気抵抗を示す。この図の固溶体は生成(I)によって得られたものである。

固溶体の電気抵抗は一般的にUCやUNの場合と同様に温度とともに上昇する。またUNに近い組成の固溶体はUNが52°Kの磁気転移点で温度依存性が大きく変化すると同様に、低温で温度依存性が著るしく変化するのが認められる。磁気転移点で電気抵抗の温度依存性が変化するとは別に、固溶体でもUNと同様にある温度巾で温度依存性がゆるやかに減少するのが認められた。その温度はUNの200~250°Kから固溶体中の炭素の量が増加するとともに高くなるという傾向が認められる。

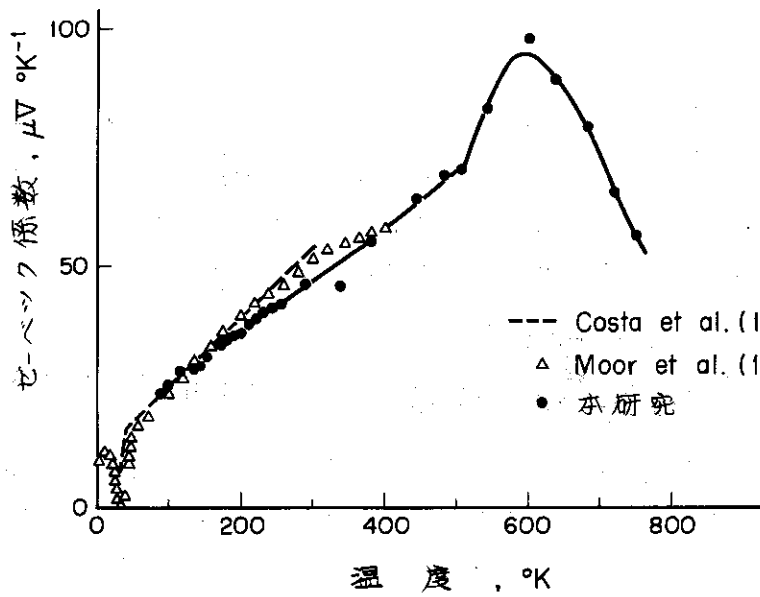
UCに近い固溶体では第3.7図から、窒素量が増加するとともに、電気抵抗の値は増大するという以外に抵抗の温度係数もやや増加する。

第3.8図には、第3.6, .7図に見られる300°Kの電気抵抗を固溶体の組成に対してプロットしてある。固溶体の電気抵抗は窒素量の減少とともに、UNの値から減少して行き、UCの値に至るが、それはUNとUCの抵抗値の直線的結合ではなく凹の挙動をし、50~60モル%UCを境にしてUC側とUN側では組成に対する依存性は異なる。

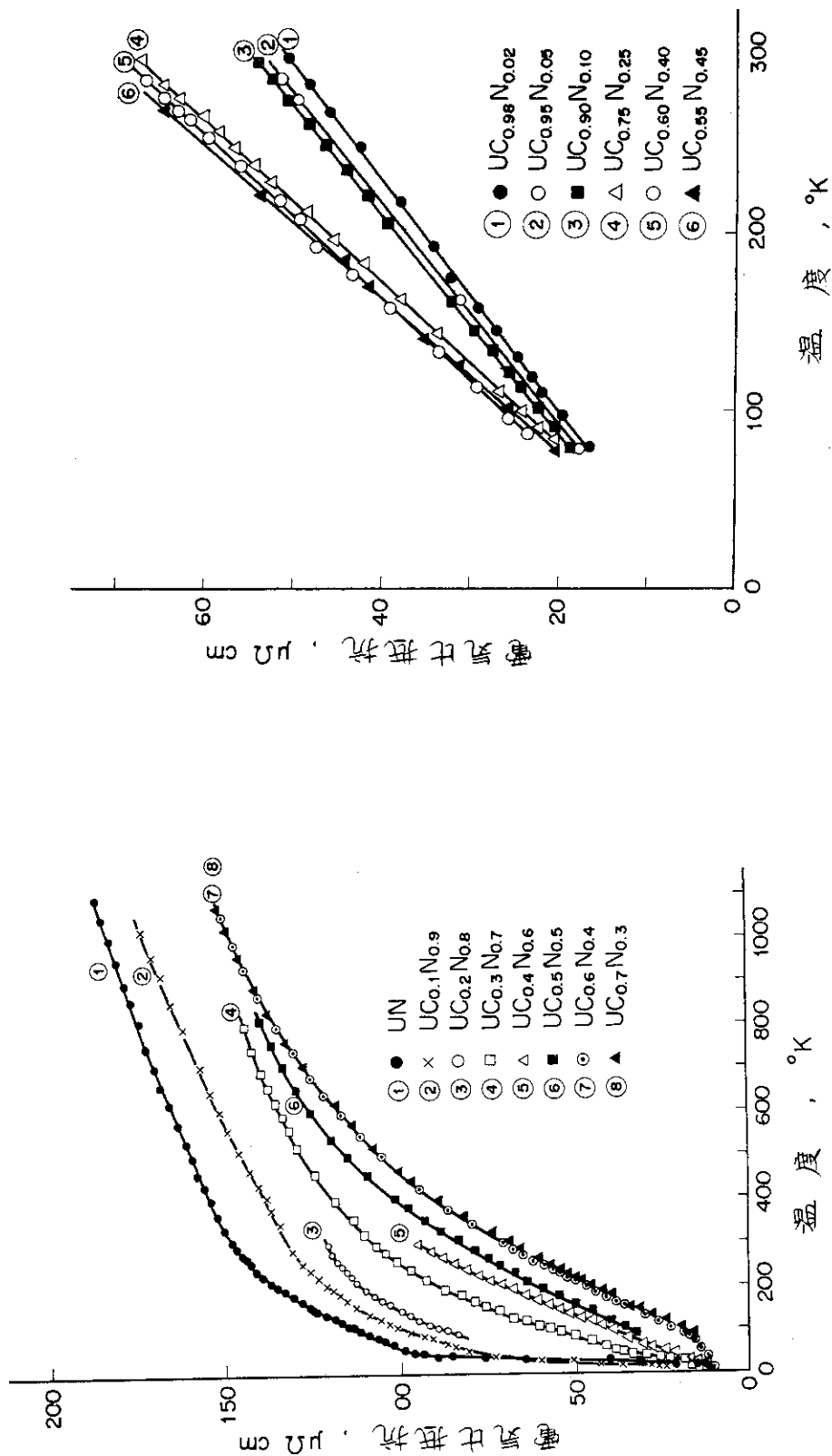
固溶体の磁気転移点近辺での電気抵抗は興味ある問題であるが、4から80°Kまでの電気抵抗の温度依存性を第3.6図から拡大して、UN, UC_{0.2}N_{0.9}, UC_{0.3}N_{0.7}, UC_{0.4}N_{0.6} およびUC_{0.6}N_{0.4} について第3.9・a, b, c図に示す。また、第3.10・a, b, c および



第 3.4 図 UN の電気抵抗の温度依存性



第 3.5 図 UN のゼーベック係数の温度依存性



第 3.7 図 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ の 77 ~ 300 $^{\circ}\text{K}$ の電気抵抗
($0.55 \leq x < 0.98$)

第 3.6 図 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ の 4 ~ 1100 $^{\circ}\text{K}$ の温度依存性
($1.0 \geq x \geq 0.3$)

d 図には抵抗の温度係数 $d\rho/dT$ の温度変化を示す。UC_{0.1}N_{0.9}, UC_{0.3}N_{0.7}でもUNの場合と同様にそれぞれ、44°K, 48°K近辺で明らかに電気抵抗の温度依存性が変化する。この温度依存性の変化する温度は前章で述べた帯磁率のピークに示される磁気転移点に対応していると思われる。しかし、炭素量の増加とともに抵抗の温度係数 $d\rho/dT$ のピークの高さは段々小さくなるのがわかる。UC_{0.4}N_{0.6}では異常は明確ではないが、第3.10図で50°K近辺で $d\rho/dT$ でわずかながらピークが認められる。これもこの温度附近で磁気転移が起っている結果と思われる。

UC_{0.6}N_{0.4}ではもはや磁性体特有の温度依存性は示さない。むしろ、約50°K以下では電気抵抗の温度依存性はほとんどなく、これはCosta et al.⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾のUCの挙動と良く似ている。

第四項 UC_{1-x}N_x のゼーベック係数

第3.11図には固溶体UC_{1-x}N_xの77°Kから300°Kまでのゼーベック係数を、第3.12図には室温上のゼーベック係数を示す。なお、室温以下でのUC_{0.95}N_{0.05}, UC_{0.9}N_{0.1}, UC_{0.75}N_{0.25}, UC_{0.6}N_{0.4}, UC_{0.55}N_{0.45}は生成(I)から得たものであるが、それ以外は生成(II)から得たものである。

第3.11図からわかるように、UCおよびUC_{0.95}N_{0.05}で負の値をとる温度領域があるが、全般的にゼーベック係数は正の値をとる。また、温度とともに直線的に正の方向に変化して行く。第3.13図には300°Kでのゼーベック係数の値をプロットするが、UCからUC-UNの中間領域あたりまでは窒素量とともに増加するが、これを超えるとあまり組成に依存しない。

高温測では第3.12図からわかるように固溶体のゼーベック係数はさまざまな複雑な温度変化をする。UNでは約600°Kで見られた最大値は、UC_{0.3}N_{0.7}では約500°Kで見られる。また、これ以外にUCでは600°K, UC_{0.5}N_{0.5}では約500°K。また第3.11図からUC_{0.1}N_{0.9}では約240°K, UNでは約200°Kでゼーベック係数の温度依存性が減少するのが認められた。これは電気抵抗の温度係数がゆるやかに減少して行く温度と対応している。

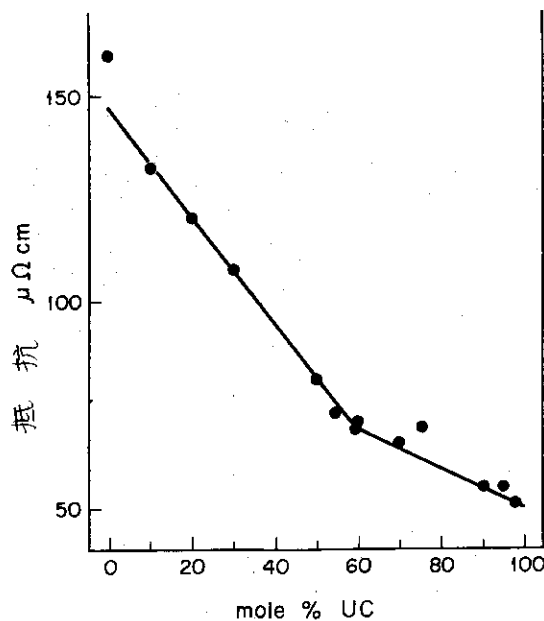
第三節 考察

第一項 磁気スピン散乱による電気抵抗

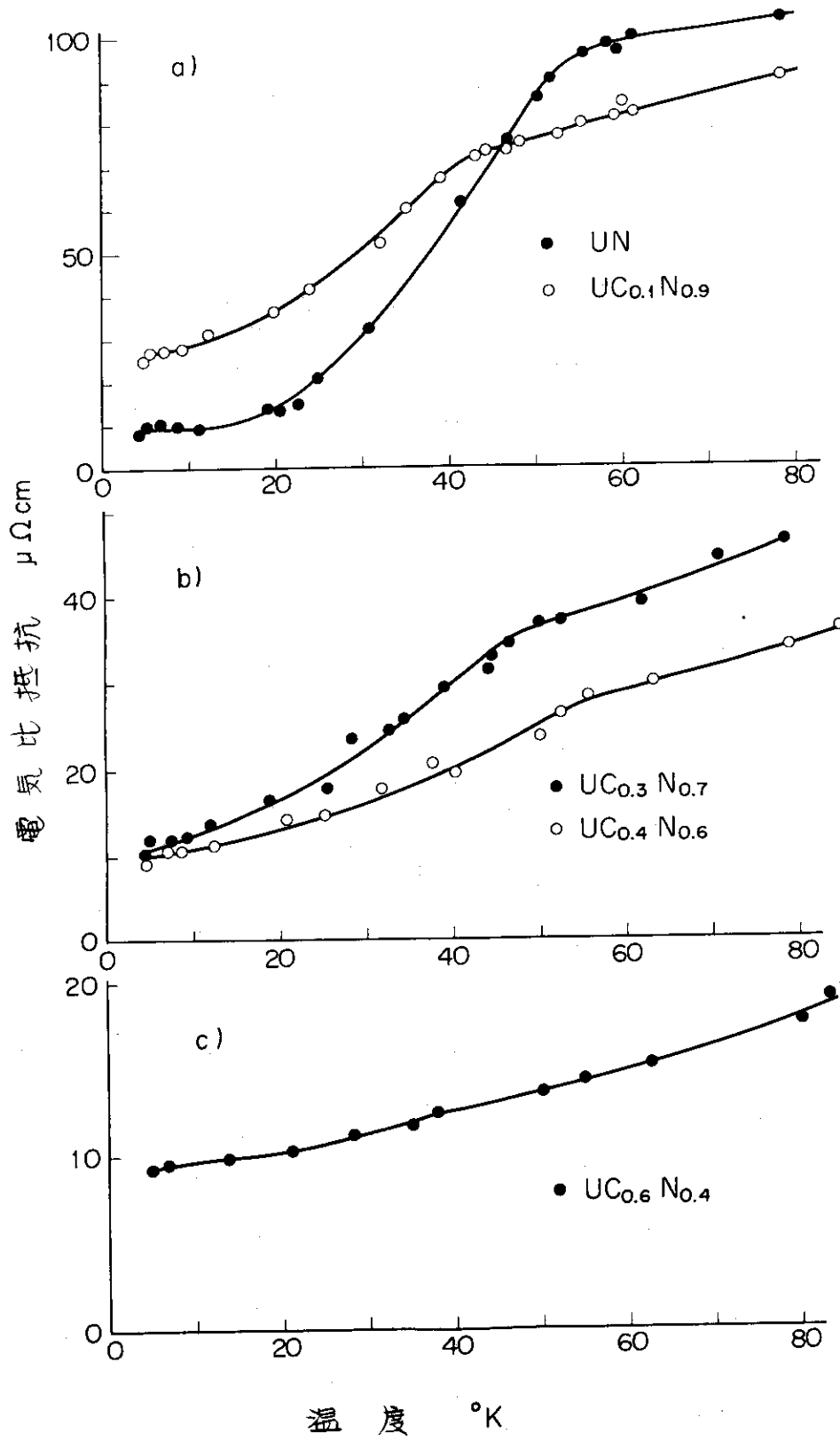
一般に金属的な伝導性を示す固体の電気抵抗 ρ は

$$\rho = \rho_p + \rho_o$$

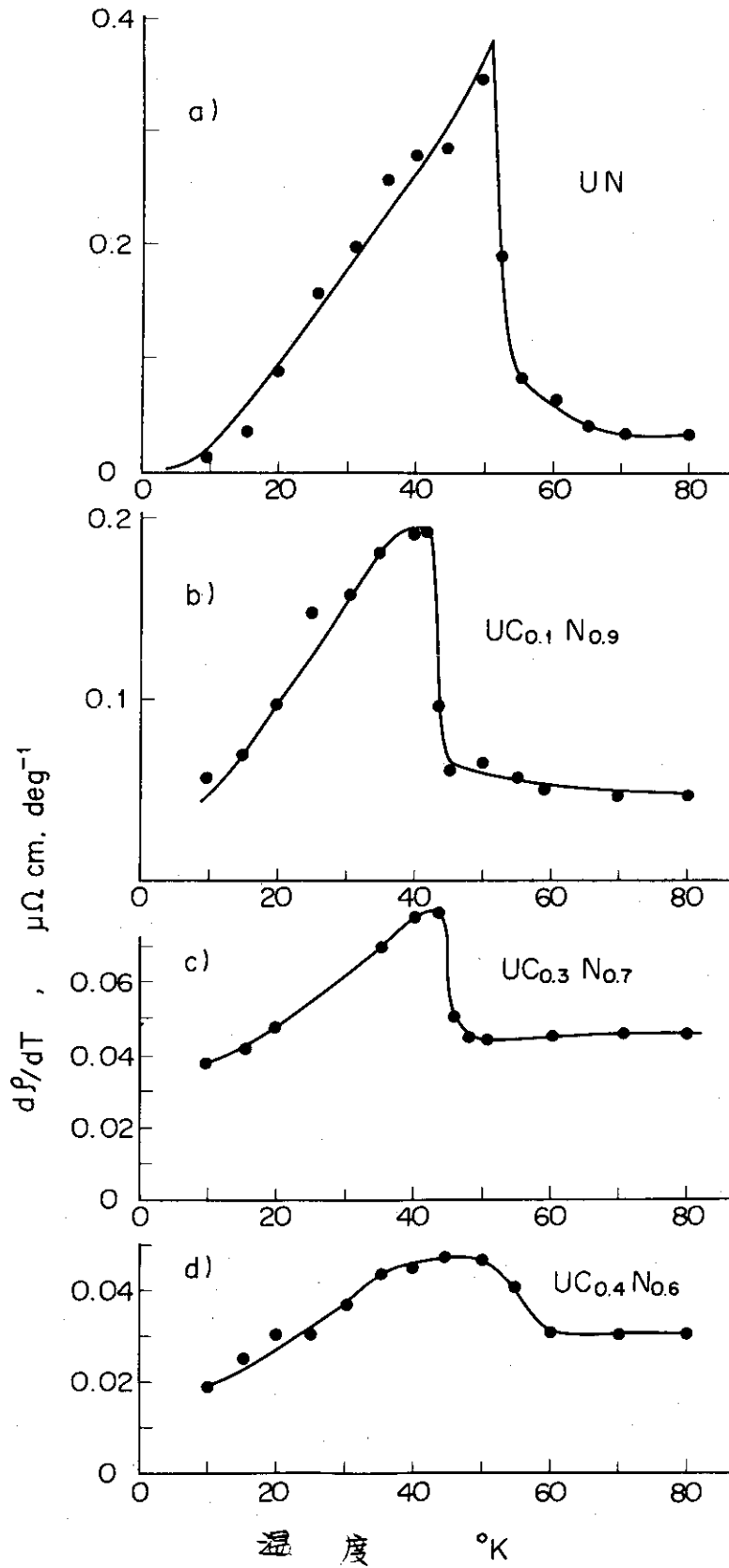
$$(3-2)$$



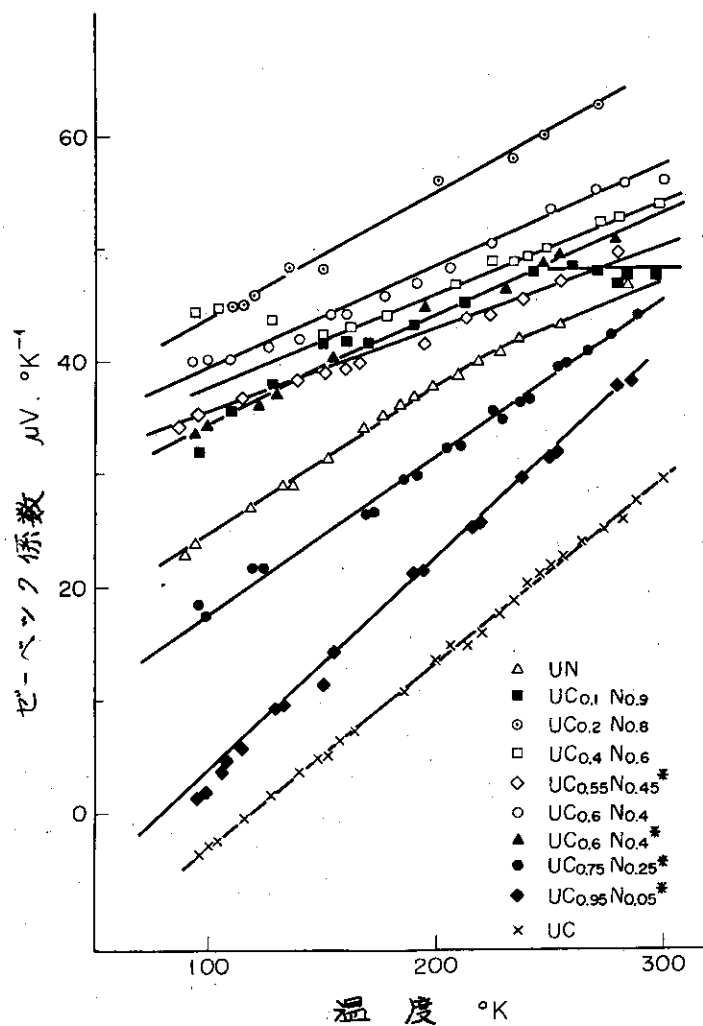
第3.8図 UC_{1-x}N_xの300°Kにおける電気抵抗の組成による変化



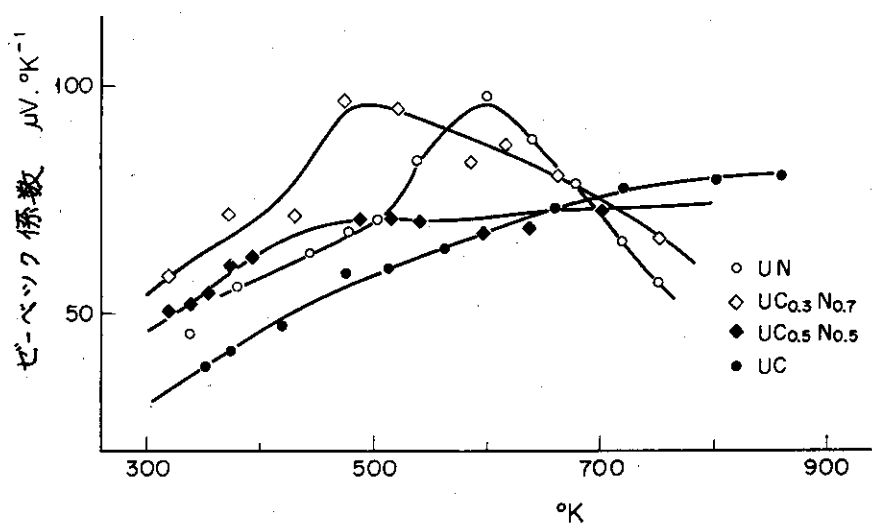
第 3.9 図 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ の磁気転移温度附近の電気抵抗



第 3.10 図 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ の $d\rho/dT$ の温度依存性



第 3.11 図 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ の室温以下のゼーベック係数



第 3.12 図 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ の室温以上のゼーベック係数

と書ける。ここで ρ_p は電子の格子による散乱を示す項で ρ_o は格子欠陥、不純物による散乱を示す項である。前者は普通、グリュナイゼンの式に従い、低温では T^5 、高温では T に従って変化する。後者は残留抵抗と呼ばれて、普通は温度に依存せず 0°K の電気抵抗の値でもって表示出来る。

強磁性、反強磁性などを示す磁性体はこれ等以外に磁気スピンの散乱による磁気抵抗 ρ_m が加わって、電気抵抗は

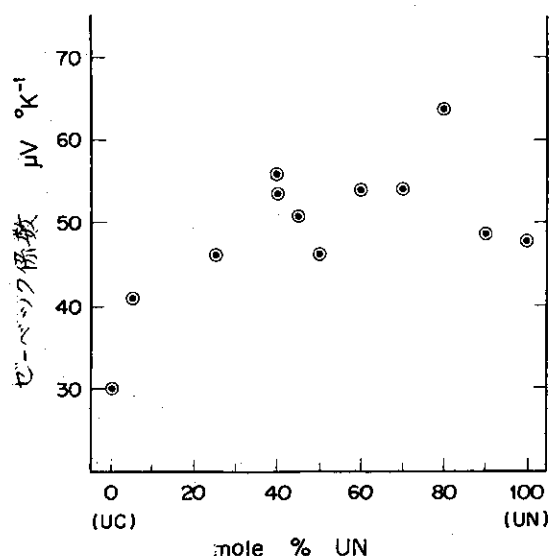
$$\rho = \rho_p + \rho_o + \rho_m \quad (3-3)$$

と表わされる。磁気抵抗 ρ_m は一般にキュリー点、あるいはネール点以下の温度では磁気スピンの熱による配向の乱れに従って温度とともに増加するが、磁気転移点以上の温度では飽和値を示して一定の値 $\rho_{m\infty}$ を示すようになる。

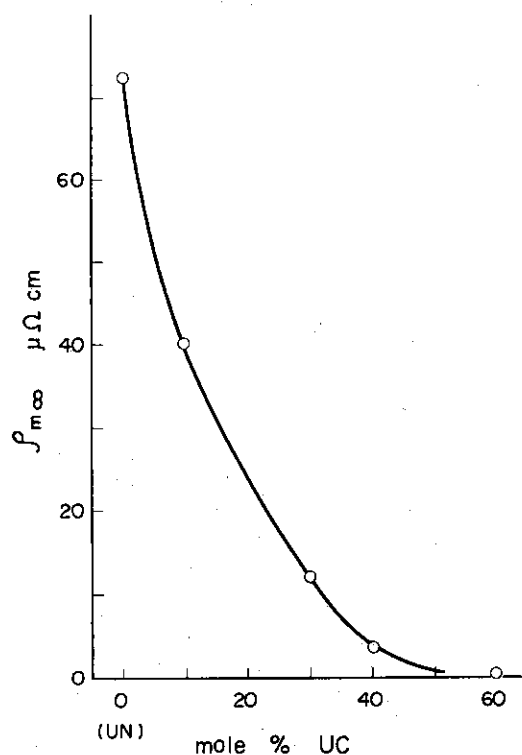
UC は低温でも磁性を示さず、室温では金属ウランと同程度の抵抗をもつが、UC やその他の NaCl 型 ウラン化合物ではこれより一桁程度大きい抵抗値を示すのはこれらの化合物では低温で磁性を示して、そのために磁気スピンによる散乱項が加わるためである。第 3.8 図に見られるように、UN からはほぼ $\text{UC}_{0.6}\text{N}_{0.4}$ までの領域とそれ以外の領域とは抵抗の組成依存性が異なる。これは UN から $\text{UC}_{0.6}\text{N}_{0.4}$ では反強磁性を示すために、 ρ_m が加わり、その他の組成では ρ_m が加わらないためであろう。

ρ_m の算出は全体の抵抗から ρ_m と ρ_o を差引けば得られる訳であるが、正確に求めることは困難である。しかし、 ρ_m で重要なのは磁気転移点以上で飽和するその飽和値 $\rho_{m\infty}$ である。この $\rho_{m\infty}$ は普通、磁気転移点以上の電気抵抗-温度曲線を 0°K に延長して得られる値から残留抵抗 ρ_o を差引くことによって得られる。

第 3.14 図には $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ に関して上のような方法で得られた $\rho_{m\infty}$ を組成の関数として示す。



第 3.13 図 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ の 300°K におけるゼーベック係数の組成依存性



第 3.14 図 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ の飽和磁気抵抗 $\rho_{m\infty}$ の組成による変化

図からわかるようにUNの $\rho_{m\infty}$ は $72 \mu\Omega\text{cm}$ の値をとり、炭素量の増加とともに減少してUC-UN中間領域辺りでなくなる。しかし、 $\text{UC}_{0.6}\text{N}_{0.4}$ の ρ の低温の温度依存性からもわかるように低温では温度依存性は小さいから、同図の値はやや過少評価しているきらいがある。

RKKYモデルでは $\rho_{m\infty}$ は次のように表わされる。

$$\rho_{m\infty} = \frac{3\pi^2 m^*}{4e^2 h E_F V} \Gamma^2 S(S+1) \quad (3-4)$$

前章のバース定数 θ を示す(2-15)式、および(2-17)式等から

$$\frac{K_B \theta}{\rho_{m\infty}} = \frac{2Ze^2 h}{\pi m^* V} \Sigma F(2k_F a) \quad (3-5)$$

が得られる。前章で反強磁性 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ で、 T_N や θ があまり変化しないことから $\Sigma F(2k_F a)$ は炭素量の増加とともに急激に絶対値が増加すること推論した。(3-5)式の左辺は炭素量の増加とともに増加することは実験的に明らかである。すなわち、前章の推測は(3-5)式においても正当なものである。

(3-4, 5)式から $\Sigma F(2k_F a)$ の値が定まれば m^* や Γ が定まる。しかし $\Sigma F(2k_F a)$ は化合物中の炭素や窒素の量の比によって、急激に変化する関数なので、 $\Sigma F(2k_F a)$ の値を定めることは難しい。しかし、UNでは $Z \approx 1$ とすると第2.16図から $\Sigma F(2k_F a) \sim 180 \times 10^{-4}$ が定まる。実験的に得られた θ 、 $\rho_{m\infty}$ を使って m^* 、 Γ を算出すると、

$$m^* \sim 7.6m_0, |\Gamma| \sim 19.6 \text{ eV}\text{\AA}^3$$

が得られる。 m_0 は電子の静止質量である。希土類と比較すると m^* は同程度の大きさをもっているが、 Γ は2~3倍程度大きい値をもつ。

第3.14図から、 $\rho_{m\infty}$ と窒素濃度 X との関係を求めると

$$\rho_{m\infty} = 72 \times 10^{-6} \cdot X^5 \Omega\text{cm} \quad (3-6)$$

がよく実測値と合致する。すなわち、 $\rho_{m\infty}$ は窒素濃度の5乗とともに変化する。

前章ではキューリー定数 C は窒素濃度の4.8乗とともに変化することを示したが、ほぼ、 $\rho_{m\infty}$ と C の間には比例関係が成立しているように見える。

キューリー定数から有効磁気能率が得られるが、これは秩序状態の磁気能率とは大きく違う。しかし、今、便宜的に有効磁気能率は秩序状態での磁気能率 $\mu = gS$ から得られるスピン S から出てくる磁気能率とある関係をもっているとして、

$$n_p = n_s \sqrt{S(S+1)} \quad (3-7)$$

とする。(3-4)(3-7)式から

$$\frac{\rho_{m\infty}}{C} = \frac{36 h \pi^4 m^* m_0^2 c^2 \Gamma^2}{N h^3 e^4 V E_F n_s^2} \quad (3-8)$$

が得られる。 m^* 、 Γ 、 n_s その他が、炭素と窒素の比にあまり変化しないと仮定すると、

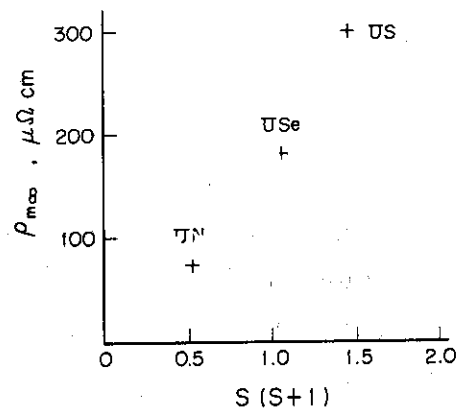
(3-8)式により、 $\rho_{m\infty}$ と C の間に比例関係が成立するのがうなずける。

以上のように反強磁性 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ の電気抵抗にもまたRKKYモデルによる取扱が可能である

ことが示された。

$UC_{1-x}N_x$ の $\rho_{m\infty}$ の上のような取扱いが NaCl 型 ウラン化合物全体に当てはまるかどうかを見るのは興味深い。しかし、電気抵抗の測定は NaCl 型ウラン化合物全体を見ると信頼に値するものは少なく、 $\rho_{m\infty}$ の算出が可能なのは、UN の他には、USe, US などだけである。UP も多くの報告があるが、絶対値の喰い違いも大きく、さらにネール温度以上の温度依存性が報告者によって、正あるいは負になることさえある。Matson⁽⁵⁹⁾ の USe, Kajmierowitz⁽⁶⁰⁾ の US の値から $\rho_{m\infty}$ を算出して、USe, US の秩序状態の磁気能率⁽⁶¹⁾⁽⁶²⁾ から得られたスピンの値を使い、 $S(S+1)$ を横軸にとりプロットして見ると第 3.15 図の様になる。但し USe の ρ はキュリー温度以上で温度とともに減少する。この場合の $\rho_{m\infty}$ の算出は ρ_p は指数関数的に温度とともに減少すると考え、

ρ の高温の漸近値をもって行った。図から $\rho_{m\infty}$ は $S(S+1)$ とほぼ直線関係を示す。プロットされている点が少ないため、即断は出来ないが同図の関係から NaCl 型ウラン化合物では $m^* \Gamma$ などはあまり変化しないことが考えられる。少なくとも (3-8) 式から $m^* \Gamma^2$ は化合物によってあまり変化しないことが予想される。今後、NaCl 型ウラン化合物の伝導性に関するより信頼性の大きいデータの提出と、理論的検討が望まれる。



第 3.15 図 UN; USe, US の $\rho_{m\infty}$ とスピン $S(S+1)$ との関係

第二項 $UC_{1-x}N_x$ の伝導機構について

UN に近い $UC_{1-x}N_x$ で、ネール温度以上になっても抵抗の温度依存性がゆるやかに減少するのが見られる。例えば UN では 200 °K 近辺、 $UC_{0.1}N_{0.9}$ では 250 °K 近辺、 $UC_{0.2}N_{0.8}$ では 300 °K 近辺などである。Moor et al.⁽³¹⁾ は UN のこのような挙動に注目して次の取扱いをした。UN の場合は約 600 °K 以上になって、やっと電気抵抗-温度曲線が直線的になるが、この直線部分を通常の電子-フォノン散乱による抵抗と解釈し、ここにグリュナイゼンの式を適用して $\rho_p(T)$ を求め、全体の抵抗からこれと残留抵抗を差引いて磁気抵抗の温度依存性を求めた。そうすると磁気抵抗はネール温度になっても飽和せず、200 °K 近辺になってやっと飽和しかける。磁性体の中には磁気転移点を過ぎても、短周期の磁気配列秩序が存在していて、そのために飽和するのが若干遅れる例はあるが、UN の場合はむしろ別の機構によるものとするのが妥当である。

NaCl 型ウラン化合物では結晶場の効果はかなり強く低温では電子は低いエネルギー準位のみを優勢的に占めるが、温度が上昇すると熱的励起によって、もっと高い結晶場準位を占めるようになる。このような場合、例えば比熱では Schottky 異常という項が加わってくる。実際 UN の比熱ではこれが観測されている。⁽²⁶⁾ 電気抵抗でも Schottky 異常のような温度依存性の異常が現れてきても良いはずであって、⁽⁶³⁾ UN の 200 °K 近辺のゆるやかな電気抵抗の温度依存性の変化は上のようなことによると思われ、磁気スピンの非秩序化によるものではない。

UN以外のNaCl型ウラン化合物ではUS⁽⁶⁴⁾でも同様な挙動をとるふしがある。磁気転移をとまわらない電気抵抗の異常はアクチナイド系列のU, Np, Pu金属でも見られ, UからPuに行くに従って温度依存性のvariety具合は急になる。また, 最近PuFeについても異常が見出され, U~Puを含めた異常についての検討がなされているが, 定量的な妥当な説明は現段階ではなされていない。⁽⁶⁵⁾ただ, U~Pu, PuFeには5f電子が含まれていることは確かであって, この5f電子の挙動に由来することだけは間違いなさそうである。従って, UNの場合の異常も単なる提案にしか過ぎないのであるが, もしSchottky異常によるものとする, UC_{1-x}N_xにおいて, 窒素量の減少とともに, 電気抵抗の温度依存性がゆるやかに変化する温度範囲は高温側にずれるが, 多分これは低温で電子が大部分占める基底準位とその上の励起準位との間のエネルギーギャップが窒素量の減少とともに増加することに起因するのではないかと推論出来る。

温度依存性が変化するのはUNに近い組成領域の固溶体のみではなく, UCにおいても500~600°Kで認められる。しかし, この場合は以上のような説明よりも前章の帯磁率の温度変化で説明したように, 温度の上昇によるフェルミ準位の移動と状態密度の変化という概念でとらえる方が理解しやすい。

一般に電気抵抗ρは

$$\rho = \frac{m^*}{n e^2 \tau} \quad (3-4)$$

で表わされる。ここでτは緩和時間である。

UCのバンドは前章にも触れたように, そのフェルミ準位では7sバンド, 6dバンド, あるいは少ない5fバンドを共有している。このようなバンドに重なりがある時はκはバンドの遷移を考慮したものを考えるべきである。すなわち, 伝導の機構としては伝導電子の7s電子が6dバンド, あるいは5fバンドへ遷移するような機構, いわゆるs-d, s-f遷移を考慮するのである。このような場合, バンド間の電子の遷移確率はフェルミ準位での状態密度に比例する。すなわち, 緩和時間τは状態密度に反比例するようになる。その結果, 電気抵抗の大きさは次のようになる。

$$\rho \propto N(E_F) \quad (3-10)$$

温度が上昇するとフェルミ準位も移動して, そのために状態密度も変化するが, これを考慮に入れると(3-10)式は,

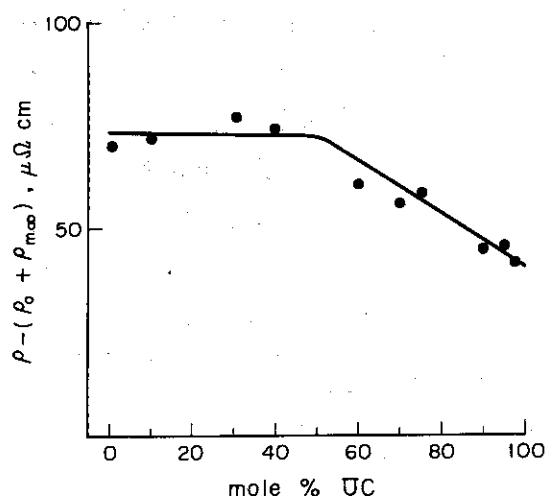
$$\rho(T) = AN(E_F) \left[1 - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left\{ 3 \left(\frac{1}{N} \frac{dN^2}{dE} \right) - \frac{1}{N} \frac{d^2N}{dE^2} \right\} \right] \quad (3-11)$$

となる。これは帯磁率の場合の(2-10)式に相当するものであるが, []内の第二項の符号によって, 高温での温度とともに直線的に変化する電気抵抗の温度依存性に変化が起る。UCの帯磁率は高温でT²とともに減少することを示したが, UCの電気抵抗の温度依存性の変化も(3-11)式のような考え方で説明するのが妥当である。

次にUC_{1-x}N_xについてはどうなるかを調べる。第3.16図には300°Kにおいて, 全体

の電気抵抗から前に求めた $\rho_{m\infty}$ と残留抵抗 ρ_0 を差ひいたものが、 $UC_{1-x}N_x$ の組成に対してプロットしてある。 $UC_{0.8}N_{0.4}$ より炭素の多い領域での残留抵抗は $10 \mu\Omega \text{ cm}$ として計算している。

この図から UC-UN の中間領域より UC 側では、プロットされたものは炭素量とともにやや減少気味であるが、UN 側では組成に依らずほぼ一定である。上のような変化が何を示すか即断出来ないが、前に ρ_m は $7s-5f$ 相互作用による電気抵抗であることを提案したが、そうすると $\rho_p = \rho - \rho_0 - \rho_m$ の中には電子-フォノン相互作用の電気抵抗以外に $7s-6d$ 相互作用による電気抵抗が含まれていることになる。電子-フォノン相互作用による電気抵抗は組成に



第 3.16 図 $UC_{1-x}N_x$ の 300°K での $\rho - (\rho_0 + \rho_m)$ の組成による変化

よって変化しないと仮定すると、UC 側ではフェルミ単位における状態密度は (3-10) 式から、窒素量の増加とともに大きくなるということが可能である。これは UC に近い固溶体でのパウリ常磁性帯磁率が窒素量の増加とともに増大したという事実と合致している。一方、反強磁性 $UC_{1-x}N_x$ では ρ_p に寄与する状態密度はあまり変化しないと言いが出来る。

6 d バンドは 5 f バンドに比べると、かなりのエネルギー巾に広がっているであろうから、UC から UN への組成変化に伴うフェルミ単位の移動によっても 6 d バンドの状態密度はほとんど変化しないと考えるが良い。UC 側の固溶体では、ほとんど 5 f 電子を持たないけれども、そのフェルミ単位は 5 f バンドの下端に非常に近い所に存在しているため、その影響を受けて状態密度-エネルギー曲線はエネルギー上昇とともにやや増加気味となる。

反強磁性 $UC_{1-x}N_x$ では平坦な 6 d バンドの上に局在した密度の高い 5 f バンドが加わる。そのため、さらに $7s-5f$ 遷移による抵抗が加わり、全体の抵抗は第 3.6 図のような変化となって現れる。すなわち、第 3.6 図は UC から UN への組成変化に伴うフェルミ単位での状態密度 $N(E_F) = N_f(E_F) + N_d(E_F)$ の変化を定性的にあらわしていると言える。

第三項 磁気エントロピーについて

磁気抵抗 ρ_m は磁気スピンの温度の上昇とともに配向の乱れによるものである。また、この乱れの大きさを示すものとして熱力学的にエントロピーが定義される。

今、粗い近似として ρ_m は磁気エントロピー S_m に比例すると仮定する。これは UN の比熱の磁気スピンによる項 C_m を T で割って得られる S_m の温度微分 dS_m/dT の温度依存性が、 $d\rho/dT$ の温度依存性に良く似ていることによるのである。

さらに磁気転移に伴うエントロピーの変化 ΔS_t は

$$\Delta S_t = \int_0^T \frac{C_m}{T} dT = \int_0^T -\frac{dS_m}{dT} dT \quad (3-12)$$

が定義される。上の積分は磁気転移温度まで行なわれる。

$S_m \propto \rho_m$ であるから (3-12) 式は (3-3) 式より

$$\Delta S_t = B \left(\int \frac{d\rho}{dT} dT - \int \frac{d\rho_p}{dT} dT \right) \quad (3-13)$$

となる。Bは ρ_m と S_m の比例関係をあらわす比例定数である。

上式の右辺の第一項の積分は第3.10図のような図で、 0°K から T_N までの範囲で $d\rho/dT$ 曲線と温度にはさまれる面積として容易に得ることが出来る。 ρ_p はグリュナイゼンの式に従い、低温では単に T と比例するというようには変化しないので、第二項の積分はやや面倒である。しかし、便宜的な方法として $d\rho/dT$ が 0°K で交わる点と、 T_N 以上ではほぼ一定になりはじめる点とを結んで、これと温度軸とが囲む面積を第二項の積分としても現在の場合、充分であろう。

Counsell et al.⁽²⁶⁾によれば、UNの ΔS_t は $0.15 \text{ Cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ と報告されている。この値と第3.10図とを使って比例定数Bを求めると $1 \mu\Omega \text{ cm}$ 当り、 $0.0019 \text{ Cal} \cdot \text{deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ となる。固溶体 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ でもこの比例定数が使えるとして、第3.10図から、 $\text{UC}_{0.1}\text{N}_{0.9}$ 、 $\text{UC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ 、 $\text{UC}_{0.4}\text{N}_{0.6}$ について ΔS_t を求めた。その結果を第3.1表に示す。表から $\text{UC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ 、 $\text{UC}_{0.4}\text{N}_{0.6}$ になると ΔS_t はUNのそのの $1/10$ 以下になり、非常に小さくなる。

第3.1表 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ の磁気転移にともなうエントロピーの変化

化 合 物	ΔS_t (Cal, deg ⁻¹ mol ⁻¹)	磁 気 転 移 温 度 (°K)
UN	0.15	52
$\text{UC}_{0.1}\text{N}_{0.9}$	0.069	44
$\text{UC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$	0.014	48
$\text{UC}_{0.4}\text{N}_{0.6}$	0.012	53

第四項 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ のゼーベック係数とバンド構造

金属や合金のゼーベック係数の取扱いはMott⁽²⁶⁾によって与えられた一般的な式⁽²⁶⁾によって行なわれる。

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left[\frac{d \ln \rho(E)}{dE} \right]_{E=E_F} \quad (3-14)$$

電流抵抗 ρ は (3-3) 式 により表わされるから、これを上式に代入すると、

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left\{ \left(\frac{\rho'_p + \rho'_m}{\rho_p + \rho_m} \right) \left(\frac{\rho_p + \rho_m}{\rho} \right) + \frac{\rho_o}{\rho} \left(\frac{\rho'_o}{\rho_o} \right) \right\}_{E=E_F}$$

となる。 $\rho'_p, \rho'_m, \rho'_o$ は $d\rho_p/dE$ 等を意味する。高温では ρ_o は無視出来るから

$$= AT \left\{ \left(\frac{\rho'_p + \rho'_m}{\rho_p + \rho_m} \right) + \frac{\rho_o \lambda_o}{\rho} \right\}_{E=E_F} \quad (3-15)$$

ここで、 $A \equiv \pi^2 k^2 / 3e = 0.0243 (eV - \mu V) / \text{deg}^2$ であり、 $\lambda_o \equiv [d \ln \rho_o / dE]_{E=E_F}$ である。さらに $AT / \rho = D$ と置くと、結局、ゼーベック係数は

$$S = AT \left(\frac{\rho'_p + \rho'_m}{\rho_p + \rho_m} \right) + D \rho_o \lambda_o \quad (3-16)$$

となる。 λ_o についての評価は非常に難かしいが、これは不純物の種類と濃度に依存するとともに、温度にも依存する。Domenicali は s-d 遷移が問題となる遷移金属の合金に関して λ_o の評価を行なっているが、それによるとその温度依存性は低温では大きいけれど、高温になると小さくなり、またその値自身も漸近的に零に近づく⁽⁶⁰⁾ また ρ は $\sim T$ とともに変化するから、 D は高温では温度にはあまり変化しないであろう。結局、本実験で測定した温度範囲では (3-16) 式の第二項は温度に依存しない様な項として取扱って構わないであろう。

前に述べた様に、電子-フォノン相互作用を別にして $\rho_p + \rho_m$ は s-d、および s-f 相互作用に起因するから、

$$\begin{aligned} \rho_p + \rho_m &\propto N_d(E_F) + N_f(E_f) \\ &\approx N(E_F) \end{aligned}$$

従って、

$$S = AT \frac{1}{N(E_F)} \frac{dN}{dE_F} + D \rho_o \lambda_o \quad (3-17)$$

上式を温度で微分すると

$$\frac{dS}{dT} = A \frac{1}{N(E_F)} \frac{dN}{dE_F} \quad (3-18)$$

によってゼーベック係数の温度係数が与えられる。

第 3.17 図には $UC_{1-x}N_x$ の 77°K から 300°K でのゼーベック係数の温度係数を組成の関数として示す。同図から $UC_{1-x}N_x$ のゼーベック係数の温度依存性はその組成領域によって二種類の挙動をとることがわかる。すなわち、UC から UC-UN 中間領域までで温度依存性は窒素の増加とともに減少するが、それよりも窒素量が多く UN に至る領域では温度依存性はあまり変化しない。このような挙動を (3-18) 式とを対比させてみると、まず UC 側では窒素の増加はフェルミ準位の高いエネルギー側への相対的なずれを意味するので、第 3.16 図の横軸はフェルミ準位の相対的な位置を示していると考えても良い。

UC 側では近似的に

$$\frac{1}{N(E_F)} \frac{dN}{d(E_F)} \sim \frac{1}{E_F} \quad (3-19)$$

のように振舞いが、これは係数を別にして

$$N(E_F) \sim E_F^{1/2} \quad (3-20)$$

に放物線に変化するという結果が得られる。

一方UN側では

$$\frac{1}{N(E_F)} \frac{dN}{dE_F} \sim \text{const.} \quad (3-21)$$

であるが、これからは

$$N(E_F) \sim \exp E_F \quad (3-22)$$

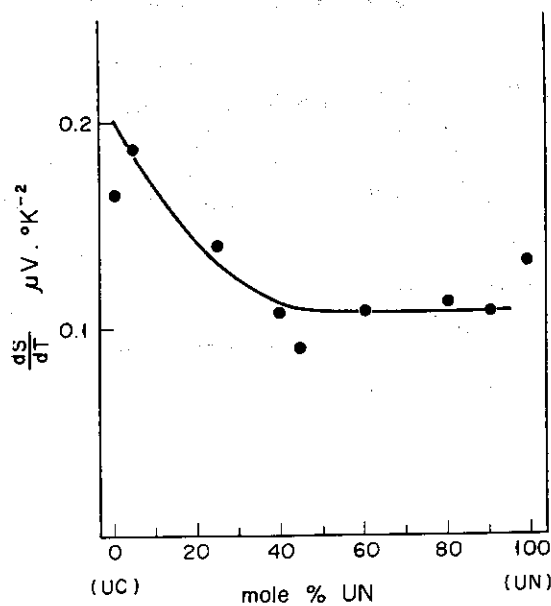
すなわち、状態密度はエネルギーとともに指数関数的に加する。

このような状態密度エネルギー曲線は、前章、およびこの節の第二項で述べたことと一致している。すなわち、常磁性 $UC_{1-x}N_x$ では、その状態密度-エネルギー曲線は平坦であるが、多少に存在している $5f$ 電子の影響のために、 $5f$ バンドの下端に近い所では、状態密度-エネルギー曲線の放物線的關係を反映している。一方、反強磁性 $UC_{1-x}N_x$ では明らかに $5f$ バンドが関与している。 $5f$ バンドは良く局在しており、状態密度はエネルギーとともに非常に早く、一見、指数関数的に増加するのである。

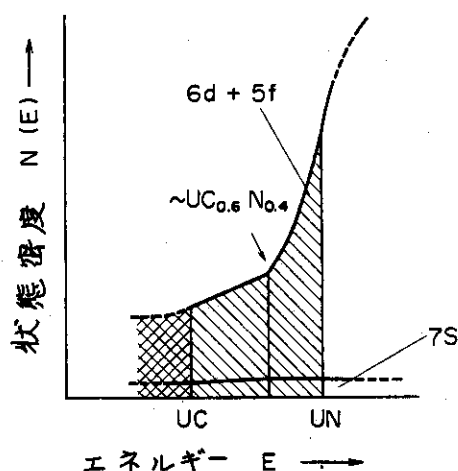
第3.18図にはこのようにして得られた $UC_{1-x}N_x$ のバンド図を画く。この図は定性的なものであるが、Adachi & Imoto⁽⁴⁵⁾によって計算されたNaCl型ウラン化合物のUC~UN領域のバンドの特徴を良く握えている。

第3.5図、および12図に示したように、UNおよびこれに近い組成の固溶体ではゼーベック係数の温度依存性に急激な変化があるならば、この温度近辺で電気抵抗にも変化が認められても良いと思われるが、そのような挙動は見られていない。ゼーベック係数の最大値はUSでも報告されているが、この場合には電気抵抗にも異常が見られる。⁽⁶⁴⁾

UNにおけるゼーベック係数の最大値の存在を説明するためには、 $dN/dE < 0$ の出現の可能性を考えれば良い。今までの議論ではUNのフェルミ準位では dN/dE を考えてきた



第3.17図 dS/dT の組成による変化



第3.18図 UC-UNのバンド図

が、UNのフェルミ準位がバンドの頂上近くにあり、温度の上昇にともなうバンドの歪みにより $dN/dE < 0$ が起ることも考えられる。しかし、これ以外にも $dN/dE < 0$ の可能性は次の二つの事実からも示すことができる。

de Novion & Costa⁽³²⁾ は電子比熱の測定から $UC_{0.1}N_{0.9}$ で状態密度の最大を報告している。さらに、著者による電気抵抗の測定で $UC_{0.1}N_{0.9}$ で $0^\circ K$ における残留抵抗で最大値が見られる(第3.9図)。もし、残留抵抗も $7S-5f$ 相互作用が主要な働きをしているならば、 $5f$ バンドの状態密度がその大きさのパラメータとなるはずである。すなわち、この二つの事実はUNのフェルミ準位での $dN/dE < 0$ を示唆している。しかし、これらはバンドの微細構造に関することであり、ゼーベック係数の最大値を説明するためには、理論的検討が積まれなければならない。

第三章 UC-UO固溶体の磁氣的電氣的性質

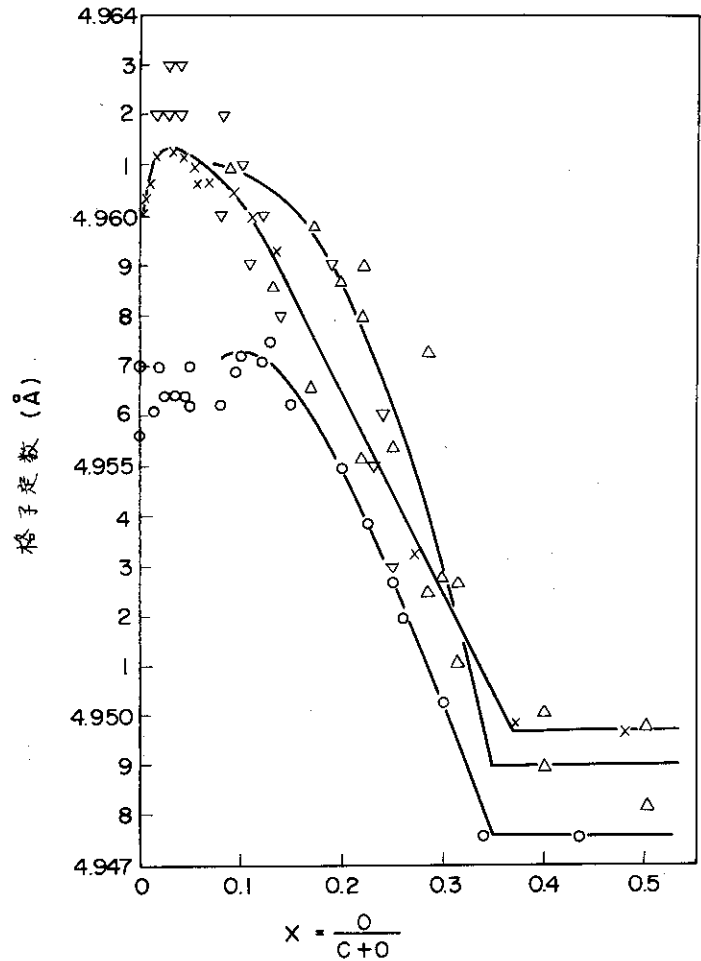
UCはその結晶格子中にかなりの酸素を固溶する。UOという化合物は固体としては存在しないが、固溶は酸素が炭素の位置に置きかわることによって起る。固溶体はUCの構造を変えないで、ある範囲内で均一相として存在することが知られている。

UCを生成するとき、製造方法にも依存するが、多少の酸素がUC中に固溶するのはさげられない。この量は注意深い方法によっても50ないし4000ppMの程度になると云われている。

UCに酸素が固溶すると、格子定数は変化する。Magnier et al.⁽⁶⁷⁾, Anselin et al.⁽⁶⁸⁾, Brett et al.⁽⁶⁹⁾, Stoops & Hamme⁽⁷⁰⁾によって求められた酸素量とUC_{1-x}O_xの格子定数との関係を第4.1図に示した。固溶

酸素量に対する格子定数の関係は報告者間で必ずしも一致が良いとは云えない。これは均一なUC_{1-x}O_xを作ること、固溶酸素の化学分析がむずかしいことによると思われる。UC_{1-x}N_xでは、その格子定数がだいたいベガードの法則に従うに対して、UC_{1-x}O_xは明らかに従わずUCに近い領域で格子定数は最大値をとる傾向がある。例えば、Magnier et al.⁽⁶⁷⁾は、UC_{0.97}O_{0.03} (1800ppMの酸素含有量に相当する)の組成で最大値4.9613 Åを得ている。しかし、UC_{1-x}O_xの格子定数は、その格子欠陥や不純物の大きさに依存するようである。Boncoeur & Accary⁽⁷¹⁾によれば、格子欠陥をもったUC_{1-x}O_x□_{x-y} (x-y=0.04~0.06)では、その格子定数は化学量論的化合物のそれよりやや小さい値をとるようである。またこのような固溶体でも格子定数は最大値をとる。

固溶酸素量が増加すると格子定数は減少するが、ある量を超えると一定値を示すようになり、同時にUO₂相が析出してくる。この点が酸素の固溶限界となる訳であるが、Anselin



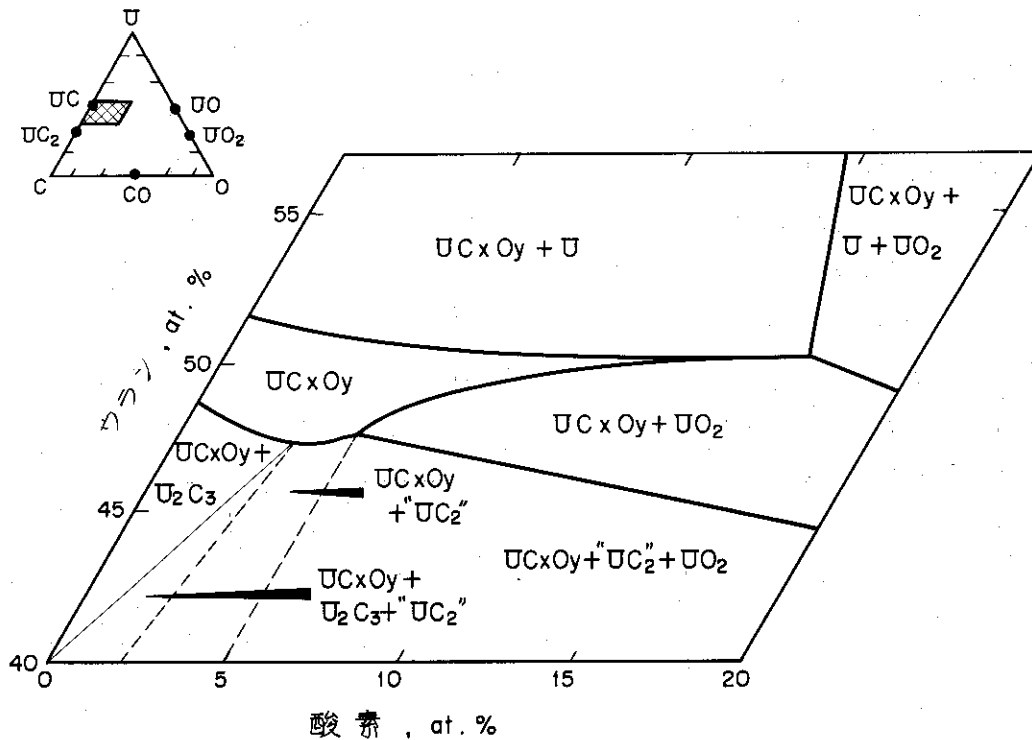
第4.1図 UC_{1-x}O_xの格子定数の変化

- ×: Magnier et al.⁽⁶⁷⁾
- : Anselin et al.⁽⁶⁸⁾
- △: 1400°Cで熱処理
- ▲: 1600°Cで熱処理, Brett et al.⁽⁶⁹⁾
- ▽: Stoop & Hamme⁽⁷⁰⁾

et al.⁽⁶⁸⁾, Brett et al.⁽⁶⁹⁾ および Magnier et al.⁽⁶⁷⁾ は $UC_{0.65}O_{0.35}$ と報告している。一方 Stoop & Hamme⁽⁷⁰⁾ は $UC_{0.75}O_{0.25}$ と報告している。これらの結果の他に Namba et al. は 80 モル% UO まで固溶すると報告しているし、また Chiotti et al.⁽⁷³⁾ は E.M.F 法で $UC_{1-x}N_x$ の生成自由エネルギーの測定を行っているが、ここで $UC_{0.18}O_{0.82}$ の組成のものを得ている。以上のように UC 中の酸素の固溶限は報告者の間で大部喰違いがあるが、まず現在のところは、大体 30 モル% であるというのが、無難なところであろう。Henry et al.⁽⁴⁾ は U-C-O 三元系の 1700 °C における状態図を得ている。

第 4.2 図にはこの結果を示すが均一相の UC-UO 固溶体は非化学量論的な組成巾をかなりもっていることが解る。

一般的に云って、U-C-O 三元系、もしくは UC-UO 疑二元系の研究は U-C-N 三元系、UC-UN 系の研究に比べるとその数は少なく、解決されていない点が多い。これは $UC_{1-x}N_x$ は、そのねらった組成の試料の生成が比較的容易であるが UC-UO 固溶体では、これが非常に困難なことによる。これは試料の置かれた CO ガスの分圧により、その試料の組成が変化を受けやすいことによる。Bazin & Accary⁽⁷⁴⁾ は UC や $UC_{1-x}O_x$ の平衡 CO 分圧を測定



第 4.2 図 U-C-O 三元系の 1700 °C での状態図 (Henry et al.⁽⁴⁾)

しているが、平衡CO分圧は試料のもとの酸素含量に関係なく1720～2070Kの温度範囲で、

$$\log P_{CO} = \frac{17000}{T} + 7.37$$

で表わされるとしている。

UC_{1-x}O_xの電気、熱、磁氣的性質などの物性に関する測定はほとんど報告されていない。著者の知る限りでは、Bates⁽⁷⁵⁾の熱拡散率と電気抵抗の測定があるのみである。彼は室温から1700°Cまでの温度範囲で、比較的UCに近い組成のUC_{1-x}O_yと酸素の固溶限濃度に近いUC_{1-x}O_yで測定を行い、酸素含量の増大とともに、熱拡散率は減少し、電気抵抗は増大すると報告している。

UC_{1-x}O_xの物性研究はUCが酸素を溶かし易く、普通“UC”と称されているものは50から4000ppmの酸素を含んでいるので、これらの影響を調べておくことは実用的にも意味があるが、さらに物理的にも興味深いものを含んでいる。UC、UN、UOの系列を並べると、その非金属元素側のC、N、Oは周期律表の同一周期にあって、IIA、VA、VIAの関係にある。すなわちその価電子の数は一個づつ増加していく。第一章、第二章では、UC-UN系の磁氣的、電気的性質について、述べてきたが、これは化合物全体の価電子の数にして10から11個の間を調べたことになる。磁氣的にみるとUCは常磁性であったが、UNの方に近づくとともに反強磁性があらわれてきた。酸素はチッ素より価電子の数は1個多いから、例えば、UC_{0.75}O_{0.25}は全体の価電子の数としては、UC_{0.5}N_{0.5}に相当する。UC_{1-x}O_xにおいても、UCの炭素を酸素で置き換えて行った時にUC_{1-x}N_xの場合のように電子の数が増えて行くという説明でその物性が理解されるかどうかは、興味ある問題である。

またNaCl型ウラン化合物のうちVIAの元素との化合物は強磁性体であるが、もしUOが実在しているならば、これも多分強磁性体ではないかと類推出来る。UC_{1-x}O_xの研究の中でUOのその様な性質が見出されるかも知れない。

以上のような観点に立ち、UC_{1-x}O_xの帯磁率、電気抵抗、ゼーベック係数の測定を行い、UC_{1-x}N_xとの比較を行った。また熱拡散率の測定も行ったのでその結果も以下に示しておく。

第一節 実験方法

第一項 試料

UC_{1-x}O_xの試料は次の二つの方法によって得られた。

生成(I) UC, UO₂粉末を直接混合加熱する方法。

生成(II) C, UC, UO₂を混合加熱して得る方法。

生成(I)では、第二章で述べたような方法で得たUC粉末とUO₂粉末を色々な割合で混合して圧縮成型した後真空焼結炉で1650°Cで4時間加熱して固溶体を生成させた。生成(II)でも同様にC, UC, UO₂粉末を混合し圧縮成型した後、アルゴン雰囲気中で1800°Cで2時間加熱して固溶体を生成させた。原料物質は発火性が強いので、粉末の取扱い、加熱処理などには、UC_{1-x}N_xの場合と同じように充分の注意が払われた。

生成(I), (II)の方法により得られた焼結体ペレットの表面の色彩は、UCが銀白色であるに比し

て、酸素含量が多くなるに従って赤紫色を呈してくるのが認められた。

焼結体に存在している相の確認と、格子定数の決定のためにペレット研磨表面について、CuK α によるX線回折がなされた。生成(D)の方法による試料とも最初に加えられたUO₂の量が多かった試料にはUO₂の回折像が認められた。すなわち、当初に報告されている30モル% UO₂近辺を目指した試料にはUO₂像が見られた。しかし、比較的UCに近い組成を目指した試料には、UO₂の回折像はX線回折では認められず均一なUC_{1-x}O_x相を示した。ペレット焼結中の雰囲気CO分圧の影響により焼結ペレットの表面とペレットの内側とでは、酸素濃度に勾配が認められるかも知れない。これを確かめるためにペレットを粉砕し、粉末についてもX線回折を試みたが格子定数はペレット表面とでほとんど差異は認められなかった。

X線回折的に均一な固溶体が生成されていると認められた試料について、U, C, Oの化学分析を行った。

UとCの分析は酸化燃焼法によって行われた。すなわち約100mgの試料を850℃の酸素ガス気流中に、約15分置き、ソーダライムに吸収された炭酸ガスの重量を測定して、炭素の定量を行った。

またウランの定量はUC_{1-x}O_xの燃焼後による反応生成物をU₂O₅として、この重量を測定して行った。

一方酸素の定量には40mgから100mgの試料粉末を採取して、スズカプセル中に入れ、これを真空中に置かれた黒鉛ルツボの中に溶融した白金浴に投じた。白金浴に溶け出た炭素と試料中の酸素と反応して一酸化炭素を生成するが、これをガスクロマトグラフに導き酸素の量を求めた。

第4.1表には、X線的な均一相と認められた試料の格子定数とU, C, Oの化学分析値の結果を示す。なお生成(D)による試料は一部、化学分析を行わなかった。U, C, Oの化学分析値から化合物の分子式が定められたが、必ずしもその分子式は化学量論的組成にならなかった*。また化学分析が行われなかった試料についてはノミナルな組成のものを記した。

第4.1表 UC_{1-x}O_xの化学分析と格子定数

試料	化学分析値(W/O)			組成	格子定数	
	U	C	O			
U(O, O)	A	94.70	4.72	0.21	UC _{0.99} O _{0.02}	4.95607
	B	94.47	4.74	0.40	UC _{0.99} O _{0.06}	
	C	94.50	4.50	0.70	UC _{0.88} O _{0.11}	
	D	94.56	4.11	0.76	UC _{0.86} O _{0.13}	
	E	94.57	3.81	1.12	UC _{0.80} O _{0.18}	
	F	94.57	3.40	1.52	UC _{0.72} O _{0.24}	
U(O, O)	G	—	—	0.73	UC _{0.95} O _{0.05} *	4.9599
	H	—	—	0.87	UC _{0.90} O _{0.10} *	4.9579
	I	—	—	1.15	UC _{0.85} O _{0.15} *	4.9570
	J	—	—	—	UC _{0.80} O _{0.20} *	4.9566

*：意図した組成

* 化学分析により定められた酸炭化物の化学式はUC_{1-x}O_y (x+y \approx 1)であるが、以下の記述はUC_{1-x}O_xで代用する。

第二項 帯磁率，電気抵抗，ゼーベック係数の測定

測定方法については，第一章，第二章に述べた通りであるので省略する。なお帯磁率の測定には，生成(I)の方法により得られた試料が使われ，他は生成(II)の方法によるものが使用された。

第三項 熱拡散率の測定

熱拡散率の測定はクセノンランプを用いたステップ状函数加熱法により行われた。測定法の詳細は文献(73)に表われているのでここでは詳しく述べない。測定試料は，厚み約4 mm，直径10 mmの円板であり，この円板の片面にはアルメルクロメル熱電対が圧着されている。なお，熱電対の二つの素線は真の試料面の温度を測定するために約1 mm離して試料に接触している。試料は真空炉の中に置かれ，炉内ヒーターが試料全体の加熱のために設けられている。クセノンランプが点灯され，機械的に開閉するシャッターを作動させることにより，光学窓を通じて瞬時ランプの光が試料用板の片面に投影される。このように試料表面に与えられた光は熱に変換されて試料表面の温度上昇をもたらす。これを熱電対で測定し，高速度記録計で温度変化を時間の関数として記録する。熱拡散率はこの温度変化—時間曲線を解析して求められた。

第二節 実験結果

第一項 帯磁率

77°Kから300°Kまでの帯磁率の温度依存性を，第4.3図に示す。

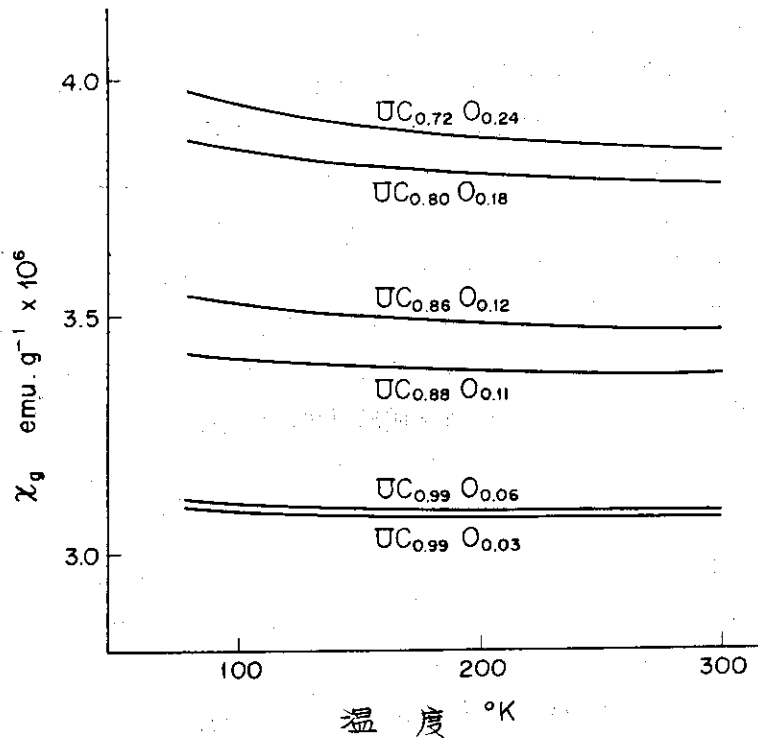
図から解るように，約25モル% UO₂までの組成ではUC_{1-x}O_xの帯磁率は常磁性のそれを示し，また酸素量の増加とともに帯磁率の値が増加するのが認められた。帯磁率の温度依存性は測定温度範囲内でほとんどが見られませんが，酸素量の増大とともに，わずかながら負の温度依存性が認められる。一例として，UC_{0.72}O_{0.24}の帯磁率の温度変化を拡大して第4.4図に示した。この図からキュリー・ワイスの法則のような温度依存性が認められる。

第4.5図には，UC_{1-x}O_xの300°Kでの帯磁率を組成の関数として示す。また，同時に比較のために，UC_{1-x}N_xのそれについても記した。なお，横軸の組成は，化合物の価電子濃度(VEC)が等価となるように取ってある。例えば，UC_{0.75}O_{0.25}の全体の価電子は，U，O，Oのそれぞれの価電子は各々，6，4，6個であるから，6×1+4×0.75+6×0.25=10.5であり，これは，UC_{1-x}N_xではUC_{0.5}N_{0.5}に相当する。

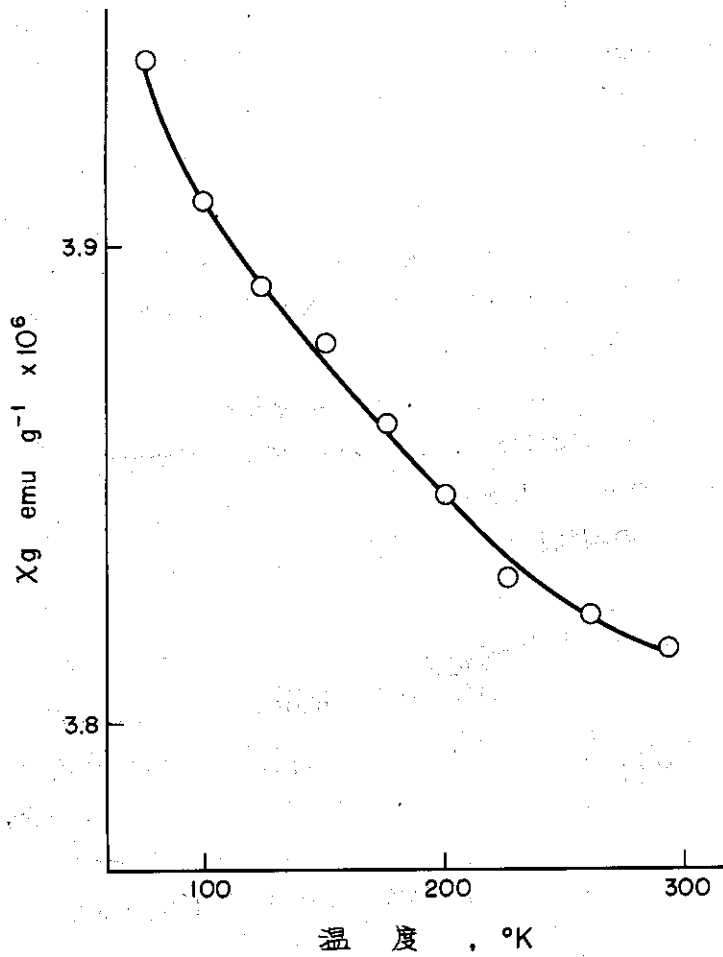
この図から，UC_{1-x}N_xでは，約10モル% UNまでは，チッ素量とともに帯磁率は急激に増加するが，UC_{1-x}O_xでは，必ずしもそうではなく，5モル%までの領域では酸素量が増加してもあまり帯磁率の値の変化が見られない。しかし，これを過ぎるとUC_{1-x}O_x，UC_{1-x}N_xともほぼ平行して，電子濃度の増加とともに増加していく。

第二項 電気抵抗とゼーベック係数

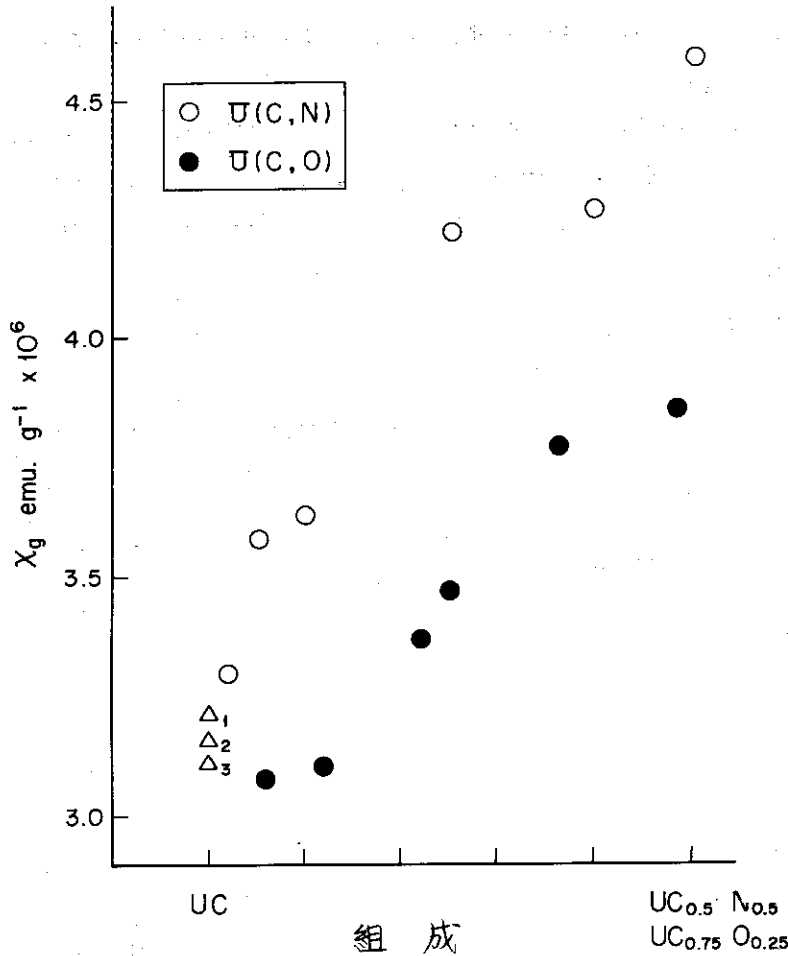
第4.6図には，UC_{1-x}O_xの77から100°Kの電気抵抗を示した。理論密度に対する補正は第三章で述べたと同じ方法で行った。UC_{1-x}O_xの電気抵抗は酸素量の増加とともに増加した。また，その温度依存性は金属的で温度と共に増加し，その温度係数は酸素量の増加により若干大きくなる傾向を示した。測定された温度範囲は異なるが，Batesの結果と比較すると，その挙動は定性的には，ほぼ一致している。ただ抵抗の絶対値自体にはかなりの不一致がある。電気抵抗は用いられた試料の素性により非常に敏感であるので，これが原因していると思われ



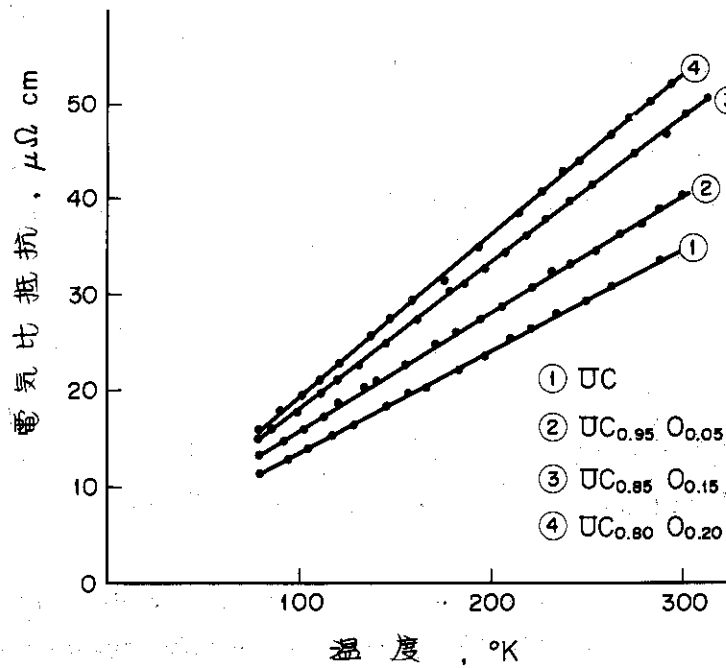
第 4.3 図
 $UC_{1-x}O_x$ の帯磁率
 の温度依存性



第 4.4 図 $UC_{0.72}O_{0.24}$ の帯磁率の温度依存性



第 4.5 図
 $UC_{1-x}O_x$ の 300 °K での
 帯磁率の組成による変化
 △₁ : Bates & Unstead⁽¹⁹⁾
 △₂ : Lam et al.⁽²⁰⁾
 △₃ : 本研究



第 4.6 図 $UC_{1-x}O_x$ の電気抵抗の温度依存性

る。特に第4.2図に見られるように $UC_{1-x}O_x$ の非化学量論的組成にかなり巾があり、この非化学量論性の影響はかなり大きいであろう。

第4.7図には、77から300°Kまでの $UC_{1-x}O_x$ のゼーベック係数を示す。これを見ると、 $UC_{1-x}O_x$ では酸素濃度の増加にもかかわらず、ゼーベック係数は、ほとんど変化せずUCのそれとほぼ同様な挙動をする。 $UC_{1-x}N_x$ ではチツ素量の増加とともにゼーベック係数の値は変化するのが認められた(第3.16図)。ゼーベック係数も電気抵抗と同じように試料の素性に影響するであろうが、 $UC_{1-x}O_x$ と $UC_{1-x}N_x$ で全く挙動を異にするのは興味深い。

第三項 熱拡散率

第4.8図に室温から約800°Kまでの熱拡散率の結果を示した。図に示された値は、Eucken-Maxwellの式

$$\alpha_M = \alpha_T \frac{1 - P}{1 - \frac{P}{2}} \quad (4-3)$$

を用いて理論密度に補正されたものである。熱拡散率 α は次の式により熱伝導度 K と関連づけられる。

$$K = d C_p \alpha \quad (4-4)$$

d , C はそれぞれ密度, 比熱である。

$UC_{1-x}O_x$ の比熱の測定例は無いが、酸素濃度によりUCのそれとあまり変化しないと仮定して、Godfrey et al.⁽⁷⁴⁾のUCの値を使用して、熱伝導度を計算した。その結果を第4.9図に示す。

$UC_{1-x}O_x$ の熱伝導度は酸素濃度の増加とともに減少する。また比較的UCに近い $UC_{0.99}O_{0.06}$, $UC_{0.86}O_{0.12}$ では熱伝導度は約500°Kまでは温度とともに減少し、それ以上の温度ではあまり温度に関係しないようになる。

しかし、 $UC_{0.80}O_{0.18}$, $UC_{0.72}O_{0.24}$ などでは最初からあまり温度に依存しない。

なお、 $UC_{1-x}O_x$ の熱拡散率の測定はBates⁽⁷²⁾によって行われているが、著者の結果はそれと定性的に良く一致している。

第三節 考 察

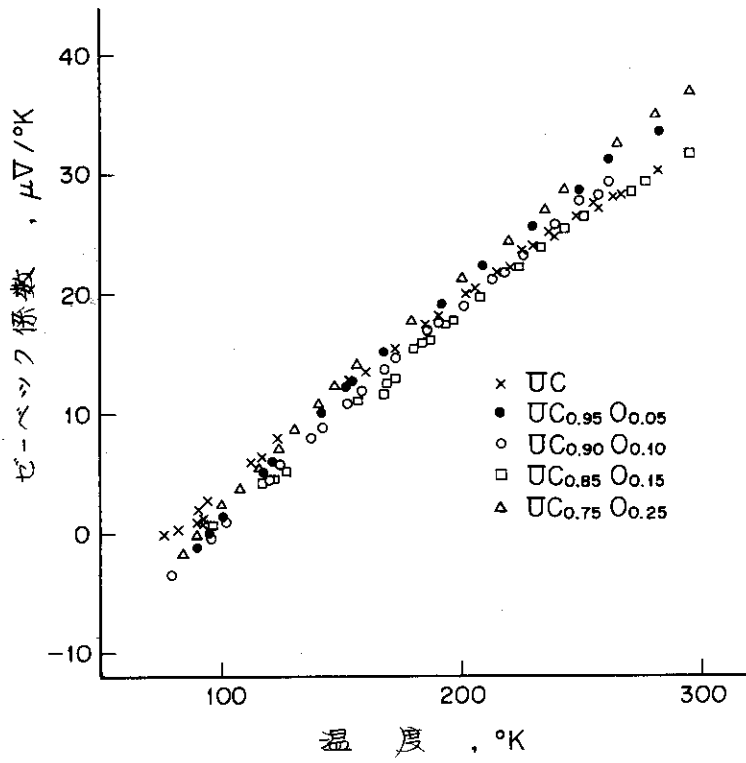
第一項 帯磁率の組成依存性

第4.5図に示した $UC_{1-x}N_x$ の帯磁率の組成依存性は常磁性 $UC_{1-x}N_x$ の場合と同様に、フェルミ単位での状態密度の大きさに依存するパウリの常磁性を使って説明することが可能である。

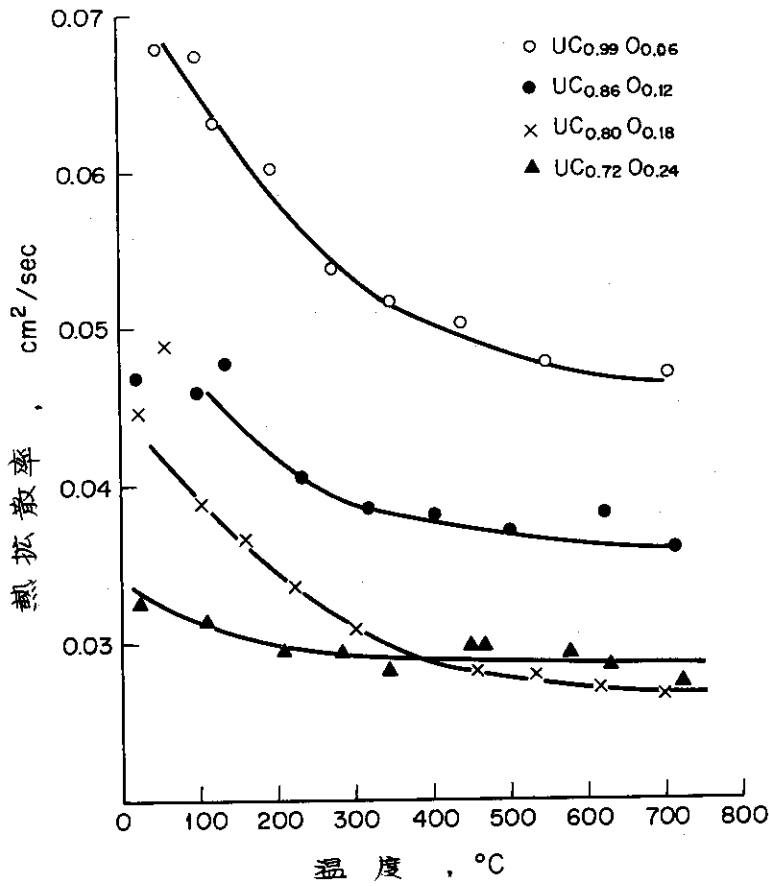
UCのバンド構造の特徴については第一章、第二章で述べた通り、6dと7s, およびわずかの5f電子が関与している。また、その状態密度-エネルギー曲線は放物線の挙動を示した。

パウリの常磁性帯磁率 χ_p は(2-18)式に従って、

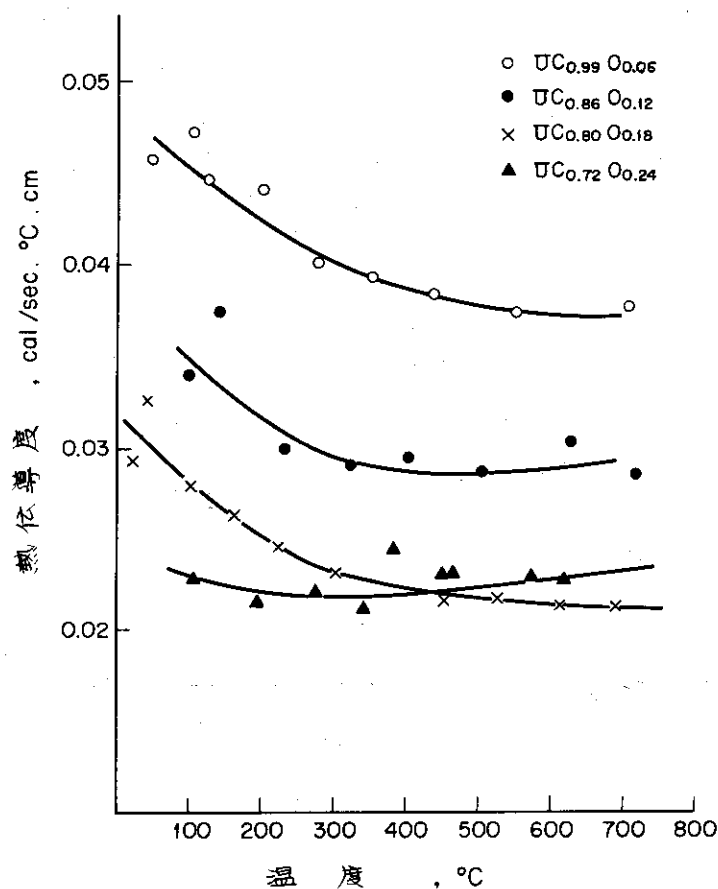
$$\chi_p = 2 \mu_B^2 N(E_F) \quad (2-18)$$



第 4.7
 $UC_{1-x}O_x$ のゼーベック係数の温度依存性



第 4.8 図
 $UC_{1-x}O_x$ の熱拡散率の温度依存性



第 4.9 図 $UC_{1-x}O_x$ の熱伝導度の温度依存性

となる。また、フェルミ準位 E_F は簡単な自由電子模型により、

$$E_F \propto \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4-5)$$

の関係にある。ここで N/V は現在の場合、単位体積あたりの 6d および 5f 電子の数である。

チッ素、あるいは酸素を UC の炭素と置換して行くと、系の電子の数は増加して E_F は増加するように見える。しかし、(4-5) 式から E_F は分子量 V にも依存するため、 V からの効果は格子定数が減少するか、増加するかによって、正、あるいは負の依存性を示すようになる。 $UC_{1-x}N_x$ ではその格子定数は大体ベガードの法則に従い、チッ素の置換とともに格子定数は減少して行くから、 E_F を増加させるように働く。すなわち、 $UC_{1-x}N_x$ は電子の数の増加とともに常に E_F は相対的に高いエネルギー側にずれることになる。一方、 $UC_{1-x}O_x$ の場合にはその格子定数の変化は第 4.1 図に見られるように、約 5 モル% UO で最大値をとる。すな

わち、分子容の効果によりUCから約5モル%UOまでは E_F は減少する。これを別な観点からいいかえると、原子間距離が増加すると一般的にバンドの巾が狭くなる。6dバンドはもともと広がったバンドであるから、その影響は小さいであろうが、狭い5fバンドへの影響は大きいであろう。すなわち、原子間距離の増加により5fバンドは狭まり、そのエネルギーの下端は相対的に高いエネルギー側にずれる。その結果、フェルミ準位での5fバンドからの小さくなるであろう。電子の数と分子容の関係からUCから約5モル%UOまでの領域では、互いの相反する方向への効果が相殺されて、効果的にフェルミ準位はあまり動かないことが予想される。しかし、この組成を超えると、 E_F はチッ素の置換の場合と同様に、酸素量が増加するにしたがい高いエネルギーの方に移動する。

前にも議論したように、現在考えているようなバンドでは状態密度では状態密度のエネルギー微分 dN/dE_F は正である。このような時、 $UC_{1-x}N_x$ ではチッ素量の増加により、余分の電子は5fバンドに入り、フェルミ準位の状態密度は増えて行ったが、一方、 $UC_{1-x}O_x$ の場合には格子定数が酸素量の増加とともに増加するような組成ではフェルミ準位での状態密度は増加しない。しかし、これを超えると一個の酸素の置換は二個のチッ素の置換に相当して、その余分の電子は空いたバンドを満たして行く。このようにして $UC_{1-x}O_x$ の帯磁率の変化は $UC_{1-x}N_x$ の結果と対比させて、格子定数の変化で説明することが出来るわけである。

何度も述べるように U_{VI} 化合物は強磁性体であることが知られている。また、その磁気転移温度、すなわちキューリー温度 T_C と同周期の U_V 化合物のネール温度 T_N とを比較して見ると常に $T_C > T_N$ である。UNのネール温度は $52^\circ K$ であるから、他の周期の T_C と T_N の大きさの程度からUOがもし安定に存在していたら、約 $100^\circ K$ キューリー点をもつ強磁性体であることが推測できる。しかし、25モル%UOまでの固溶体ではなんら異常は認めることが出来ない。しかしUOの濃度の小さい領域ではUCのパウリ常磁性のため、UOの交換相互作用は弱められているであろうから、著者の帯磁率の測定結果が直ちにUOの磁性体としての性質を否定することにはならないであろう。実際、 $UC_{1-x}O_x$ の帯磁率はほとんどパウリの常磁性的で、その温度依存性は小さいが、酸素量が増えるにしたがって負の温度依存性が徐々に現れて来て、第4.4図に示したようにキューリー・バイスの法則のような温度依存性を示す。すなわち、酸素量が増えてくると磁気能率が現れてくる。このことはUOがなんらかの磁性をもっていることを暗に示していると思われる。

第二項 電気抵抗とゼーベック係数

電気抵抗は酸素量とともに増加するが、その増加の仕方は著者の結果では $UC_{1-x}N_x$ のチッ素の増加による変化と比較してそれほど顕著でなかった。また、ゼーベック係数は酸素量の増加によりほとんど変化しなかった。ゼーベック係数は第二章にも述べた通り、フェルミ準位での状態密度のエネルギー微分に関する量である。逆にフェルミ準位の位置が相対的に変化しないとすれば説明のつくことである。帯磁率の考察においても低い酸素量ではフェルミ準位は動かないという結果を得た。帯磁率の結果からはそれが起るのは大体5モル%までの組成であり、熱起電能の結果とはそれが起る組成において異なるが、ともかくUCにチッ素を固溶させて行くということと、酸素を固溶させていくということは異なった効果として現れてくることは事実である。

第三項 格子定数の変化

今までの議論では $UC_{1-x}O_x$ の格子定数が約5モル%近辺で最大値をとり、ペガードの法則から大きくずれることを根拠にして $UC_{1-x}O_x$ の磁氣的、電氣的性質の説明したが、しかし、 $UC_{1-x}O_x$ ではなぜこのような格子定数の組成変化が起るのかを考えない限り、根本的な解決とはなり得ない。

NaCl型ウラン化合物のうち、 U_V 化合物と U_{VI} 化合物とを同周期内で比較すると格子定数は常に U_V 化合物の方が大きいという関係がある。しかし、UNとUOとでは必ずしもその関係は当てはまらないようである。UOの格子定数は安定な固体としてそれが存在しないためにはっきり定めることは出来ないが、 $UC_{1-x}O_x$ の格子定数の変化をUOに延長すると大体4.91~4.92 Åであると推定出来る。UNの格子定数は4.889 ÅであるからUOの格子定数はUNのそれよりも大きい。

Pauling⁽⁷⁸⁾によれば、ウランの原子半径は、1.56 Åである。これと非金属原子の共有結合半径から得た結合距離、およびPaulingのウランイオン半径 (U^{IV} : 0.93 Å U^{VI} : 1.03 Å) と非金属イオン半径とから求めた結合距離を第4.2表に示す。実測値は常に共有結合を仮定した時の結合距離とイオン結合を仮定した時の結合距離の間にある。 U_{IV} , U_V , U_{VI} 化合物と進むに従って、イオン結合の性格が強まってくる様であるが、少くともUCでは、その実測値は共有結合を仮定した場合の値に近い。

このような共有結合性の強いUCの中に酸素原子が固溶していく時、酸素は O^{-2} の型をとると仮定して見る。 O^{-2} イオンのイオン半径は1.40 Åであり、これが共有結合をとると仮定した時の酸素の共有結合半径0.77 Åと比較すると著るしく大きく、UCに酸素が入って行く時、最初は格子定数が増加する事実からみてもこの仮定は妥当なものである。

このような時、溶融酸素がもたらした余分の電荷は局部的にその原子の近くにとどまって、マトリックス中に拡散して行かないことが考えられる。すなわち、空間的に遮蔽効果が起って O^{-2} イオンはマトリックスと同化せず、局所的に孤立している。

第4.2表 NaCl型ウラン化合物のU-非金属原子結合距離

	U-X間の距離 (Å)		
	実測値	共有結合	イオン結合
UC	2.48	2.33	3.52
UN	2.45	2.26	2.70
UP	2.79	2.66	3.15
UAs	2.89	2.74	3.25
USb	3.10	2.92	3.48
US	2.74	2.60	2.77
USe	2.87	2.70	3.01
UTe	3.08	2.88	3.14

体積的效果を考えると、UCマトリックスの中に結合半径の大きい O^{2-} イオンを考えると、その格子定数は両者の平均的な算術和として表わされ、酸素量とともに格子定数は増加する。しかし、酸素量がさらに増加すると、マトリックスから遮蔽されている O^{2-} イオンが相互作用を持つようになり、また、それとともにその原子の周辺に孤立していた電荷はマトリックスを拡散するようになり、もともと共有結合的性質の強いマトリックスと同化する。酸素の共有結合半径は0.66 Åであり炭素のそれよりも小さいから格子定数は酸素量の増加とともに減少して行く。このようにして $UC_{1-x}O_x$ の格子定数の最大値を説明することが可能である。また、UOの推定された格子定数がUNのそれよりも大きいのは、UCが溶け込む初期の影響のためであり、またUSやUSeなどの化合物よりUOの方がイオン性が強いことによるのであろう。

UCにUOが固溶する時に上のようなことが起り、格子定数に最大が出来るなら、UCにUNが固溶した時にも同様なことが起っても良さそうである。実際、 $UC_{1-x}N_x$ の格子定数は大体ベガードの法則に合致するが、UCに近い領域ではややベガードの法則から正の方向にずれることが報告されている。UCにチッ素が固溶しはじめる時、チッ素は N^{3-} をとると仮定すれば N^{3-} イオンの半径は1.71 Åであるので、こうして格子定数の挙動を説明することは可能である。しかし、チッ素と酸素とを比較するとそのバレンスはチッ素の方がより炭素のそれに近い。このことは仮に N^{3-} イオンが周囲から遮蔽されるということがあっても O^{2-} イオンに比べるとその効果も小さく、マトリックスへの同化は早く起ってしまうだろう。

イオンのマトリックスの電子はその量が小さい間はマトリックスに拡散せず、その電子の存在は周囲から検知されないから、伝導機構においては溶けこんだイオンに孤立している電子はバルクな固体としての伝導機構にはなんら影響を及ぼさない。 $UC_{1-x}O_x$ におけるゼーベック係数がUCのそれからあまり変化しないこと、電気抵抗が酸素量とともにそれほど著るしく変化しないこと等がこのうらづけになる。

この節の第一、二項では $UC_{1-x}O_x$ のxの小さい領域ではフェルミ準位が体積膨張の結果、あまり動かないという展開から磁氣的、電氣的性質を説明してきたが、それはここでの遮蔽効果を考慮に入れた議論となんら矛盾するものではない。イオンの近くに閉込められた電子がマトリックスの電子とたがいに感じあわないということは結局、全体の電子状態も変わらず、フェルミ準位も変わらないことになるからである。

以上のように、定性的ではあるが $UC_{1-x}O_x$ の物性を $UC_{1-x}N_x$ のそれと対比させながら説明した。

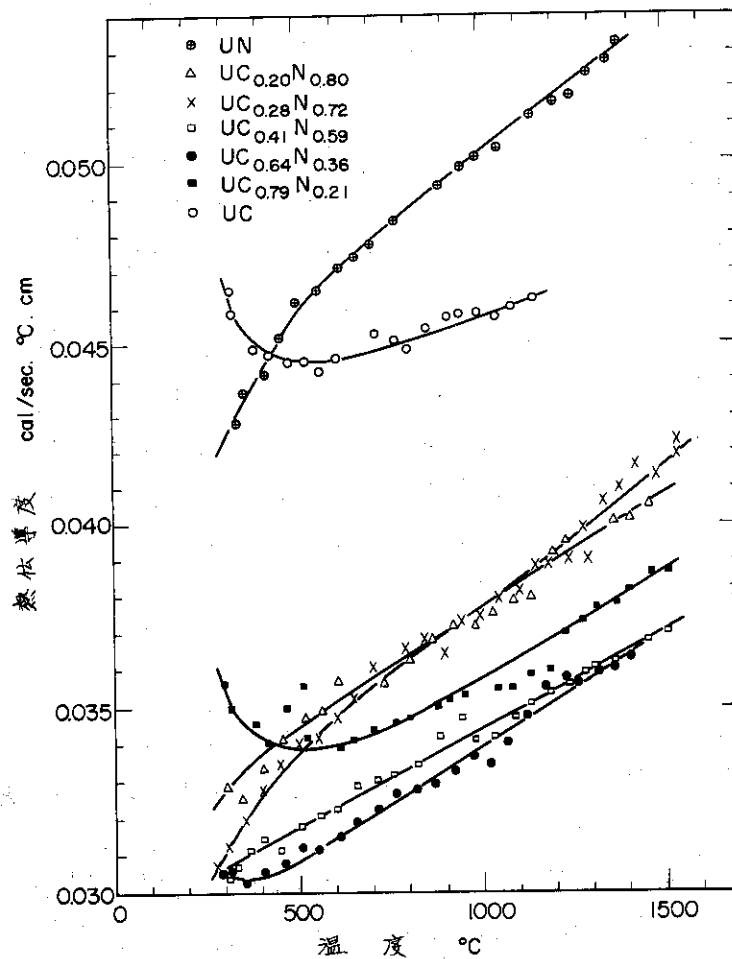
第四項 熱伝導度

最後に核燃料としてもっとも重要な物性の一つである熱伝導度を考察する。一般に金属の熱伝導度は電子による熱伝導と格子振動による熱伝導に区分して、その和ととして表わすことが出来る。高温では前者はほとんど温度に依存しない挙動を示すが、後者は温度の逆数とともに変化する。第4.9図で比較的UCに近い組成での500°K以下の熱伝導度は温度とともに減少するが、これはおそらく格子による熱伝導の温度依存性を示しているのであろう。一方、酸素量が大きくなってくると、熱伝導度は温度にあまり依存しないから電子による熱伝導の挙動を示していると思われる。 $UC_{1-x}O_x$ の熱伝導度は酸素量とともに減少するが、これは上のようなことから主として格子による熱伝導の減少、すなわち、固溶体生成により格子の規則性が悪

くなり、フォノン-フォノン散乱が増えたことによる。 $UC_{1-x}O_x$ の電気抵抗の値はそれほど顕著に酸素量とともに増加しないから、Widemann-Franzの法則から電子による熱伝導はあまり変化しないと考えられる。

Nasu et al.⁽⁷⁹⁾は $UC_{1-x}N_x$ の試料でレーザーを用いたフラッシュ法で熱伝導度の測定を行っている。その結果を第4.10図に引用した。UCにチッ素を加えて行くと熱伝導度は $UC_{1-x}O_x$ の場合と同じような挙動をとり、熱伝導度の値自身も減少して行く。UN側では炭素量を増加させて行くと、やはり熱伝導度は減少して行き、結局UC-UNの間あたりで最少値を示すようになる。著者の電気抵抗の結果ではUNからUCにかけて電気抵抗は連続して減少して行くから、Widemann-Franzの法則から熱伝導度はUNからUCにかけて増加するはずである。UC-UNの間あたりで熱伝導度に最小値が出来るのは $UC_{1-x}O_x$ の場合と同様に、固溶体生成にもなりフォノン-フォノン散乱の増大による格子熱伝導の減少ということで説明されよう。

$UC_{1-x}N_x$ 、 $UC_{1-x}O_x$ の両方の場合で、固溶体生成にもない熱伝導度は減少して実用的には必ずしも有利なことではないが、 UO_2 に比べればまだ格段と秀れているのである。



第4.10図 $UC_{1-x}N_x$ の熱伝導度の温度依存性 (Nasu et al.⁽¹⁹⁾)

総 括

将来の高速炉用燃料として比較的近い位置にあるUCとUN, および $UC_{1-x}N_x$ を電子物性的立場から眺めてきた。すなわち, 第一章では $UC_{1-x}N_x$ の磁氣的性質として帯磁率を4~1100°Kの温度範囲で測定した。その結果, $UC_{1-x}N_x$ は炭素量とチッ素量との比によってUNから $UC_{0.6}N_{0.4}$ までの組成の化合物とそれを越えるUCに至るまでの組成の化合物との二種に分けられた。前者はUNの反強磁性スピン配列が残っているが, 後者ではもはや残っていない, 帯磁率はUCの様な温度に依存しないパウリの常磁性を示した。反強磁性体 $UC_{1-x}N_x$ では, 帯磁率から得られた磁気定数について議論するとともに, 磁性の出現の機構にも触れた。すなわち, 伝導電子(7s)を介しての磁気電子(5f)の相互作用を考え, 反強磁性体 $UC_{1-x}N_x$ では5f電子が存在するが, 炭素量の増加とともに系の電子の数は減少して5f電子は無くなり, ついにパウリの常磁性だけが残るようになることを示した。

第二章では, 前章の結果を念頭に置きながら, $UC_{1-x}N_x$ の電気抵抗, ゼーベック係数の測定を行った。UNの電気抵抗は磁性体特有の温度依存性を示した。反強磁性 $UC_{1-x}N_x$ でも同様な挙動が見られ, $d\rho/dT-T$ 曲線での最大値を示す温度は前章で定められたネール温度に対応した。また, 磁気スピンによる電気抵抗 ρ_m を導き, その組成依存性を議論した。ゼーベック係数の温度係数から得られた状態密度-エネルギーの関係から $UC_{1-x}N_x$ のバンドを提案した。このバンドは $UC_{1-x}N_x$ の電気抵抗の結果, および帯磁率の結果とも矛盾しないものであった。

第三章では, UC-UO系についての帯磁率, 電気抵抗, ゼーベック係数および熱拡散率の測定を行い, UCにUNを固溶させた場合との比較を行った。両者の挙動には差異が見られ, O一個の置換はN二個の置換と相当するという単純なVECモデルには従わなかった。これをUC-UO系の格子定数がベガードの法則に従わないことに原因を求め, 原子間距離の変化にもなりバンドの歪みを考慮すると第二章で提案したバンドが適用出来る事を示した。また, UC-UO系の格子定数のベガードの法則からのずれについても考察した。

以上のように, UC, UN周辺を一つの道すじにそって, 電子論的立場から研究を進めてきたわけで, そこでの現象を, 全体的に見ればまだ定性的であるが理解出来た。

UCやUNを理解することはNaCl型ウラン化合物の理解に通じることはしばしば述べてきたが, 結局, UN(磁性を示す他のNaCl型ウラン化合物を含めて)は5f電子をもつが, UCでは5f電子をもっていないという事が本質的にUCを他の化合物と区別する原因であることを提案した。さらに, UCのフェルミ準位は5fバンドの下端に非常に近い所に位置していることを示唆したが, UC中の異種原子の挿入, 格子欠陥の存在等のために, ある場合にはフェルミ準位が5fバンドに関与したり, ある場合には関与しなかったりすることが起ってくるであろう。その例を一部, UC-UO系の中で見たが, いわゆる電子物性的性質以外の物性にも上のようなUCのバンド構造が何か影響を及ぼさないであろうか。

実際の燃料にとって重要なのは照射下における物性と燃料自体の健全性等である。これらの複雑な現象を理解したり, 予測したりするには, 本論文から得られる知識はやや遠いことは当然である。しかし, 実際の燃料の複雑な現象を握え, それを理解し, 場合によっては改良を加

えようとする者にとっては、燃料を基礎的な形で「物質」として把握しておくことは重要なことである。

熱伝導は高出力を目指すための燃料としては最も重要な物性量であるが、 $UC_{1-x}N_x$ 、 $UC_{1-x}O_x$ の固溶体においても、 UC や UN に比べるとやや熱伝導度は低くなるが、 UO_2 に比べればまだ格段と秀れていることを示した。また、その物質の化学的安定性、特に大気中におけるそれは燃料製造の経済性に大きくひびいてくる。定量的データがほとんどないため明言は困難としても、 UC にチッ素が入ってくると安定性は急激に増すように見える。これはおそらく化合物における結合状態や酸素の固溶などに関連したことと思われる。こうして見ると $UC_{1-x}N_x$ の核燃料としての期待は益々大きく、そしてその中で、本研究の意義があるならば幸いである。

本研究は当研究所に於て昭和40年から45年にわたり行ったものであるが、研究の端緒に当り、種々の御助言と御理解を与えられた上田隆三東海研究所副所長に感謝するとともに、本研究において終始、直接の御指導と御助言をいただいた燃料工学部燃料物性研菊池武雄室長、那須昭一氏には心から感謝致します。また、著者のホットラボ管理室在籍中、本研究への理解から種々御便宜をいただいた材料試験炉部八剣達男部長、ホットラボ管理室本間俊二室長に御礼申し上げます。また、本稿をまとめるに当っては貴重な御意見、御援助をいただいた高温融体材料研古川和男室長に御礼申し上げます。

さらに所外においては本研究についてたびたび、御指導と御提言を賜った大阪大学佐野忠雄教授、井本正介教授に感謝の意を表します。また本研究への関心から種々御教示いただいた大阪大学足立裕彦氏に深く感謝致します。

参 考 文 献

- (1) Rundle, R. E., Baenziger, N. C., Wilson, A. S., McDonald, R. A.:
J. Am. Chem. Soc., 70 99 (1948)
- (2) Benz, R., Bowman, M. G.: J. Am. Chem. Soc., 88 264 (1966)
- (3) Henry, J. L., Blickensderfer, R.: J. Amer. Cera. Soc., 52 534 (1969)
- (4) Henry, J. L., Blickensderfer, R., Thomson, G. G.: J. Amer. Cera. Soc.,
51 617 (1968)
- (5) Austin, A. E., Gerds, A. F.: BMI-1272 (1958)
- (6) Henry, J., Hill, A., Livey, D. T.: Trans. Brit. Cera. Soc., 62 955
(1963)
- (7) Sano, T., Imoto, S., Namba, S., Katsura, M.: "New Nucl. Mater.
Including Non-Metal. Fuels, Proc. Conf." Prague, I P.429 (1963)
- (8) Onderacek, G., Petzew, G.: J. Nucl. Mat., 25 132 (1968)
- (9) Benz, R.: J. Nucl. Mat., 31 93 (1969)
- (10) Katsura, M., Imoto, S., Sano, T.: J. Nucl. Sci. Technol. 1 22 (1964)
- (11) Naoumidis, A.: Jul-472-RW (1967)
- (12) Sano, T., Katsura, M., Kai, H.: "Thermodynamics of Nuclear Materials,
1967" P.301 IAEA (1968)
- (13) Williams, J., Sambell, R.A.J.: J. Less. Common Metals, 1 217 (1959)
- (14) Anselin, F.: CEA-R-2988 (1966)
- (15) Lorenzelli, R.: CEA-R-3536 (1968)
- (16) Kai, H., Katsura, M., Sano, T.: J. Nucl. Sci. Technol., 5 43 (1968)

- (18) Trzebiatowski, W., Trzc, R., Leciejewicz, J.: Bull. Acad. Poln. Sci. Ser. Sci. Chim., 10 395 (1962)
- (19) Bates, L. F., Unstead, P. B.: Brit. J. Appl. Phys., 15 543 (1964)
- (20) Lam, D. J., Nevitt, M. V., Roses, J. M., et al.: "Proc. 3rd Int. Conf. Plutonium, Plutonium 1965" P.274 (1967)
- (21) Didchenko, R., Gortsema, F. P.: Inorg. Chem., 2 1079 (1963)
- (22) Allbutt, M., Junkison, A. R., Dell, R. M.: "Proc. Int. Symp. on Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology" P.83 (1964)
- (23) Rachel, G., de Novion, Ch.: Solid State Commu., 7 791 (1969)
- (24) Curry, N. A.: Proc. Phys. Soc., 86 1193 (1965)
- (25) Westrum, Jr, E. F., Barber, C. M.: J. Chem. Phys., 45 635 (1966)
- (26) Counsell, J. F., Dell, R. M., Martin, J. F.: Trans. Faraday Soc., 62 1736 (1966)
- (27) Harness, J. B., Matthews, J. C., Molton, N.: Brit. J. Appl. Phys., 15 963 (1964)
- (28) Westrum, E. F., Suits, E., Lonsdale, H. K.: "Advance of Thermophys. Properties of Extrem Temp. and Pressures" P.156 (1965)
- (29) Andon, R. J. L., Counsell, J. F., Martin, J. F., Hedger, H. J.: Trans. Faraday Soc., 60 1030 (1964)
- (30) Costa, P., Lallment, R., Anselin, F., Rossignol, D.: "Proc. Int. Symp. on Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology" P.65 (1964)
- (31) Moor, J. P., Fulkerson, W., McElroy, D. L.: Bull. Am. Ceram. Soc., 47 417 (1968): Moor, J. P., Fulkerson, W., McElroy, D. L.: J. Am. Cera. Soc., 53 76 (1970)

- (32) de Novion, Ch., Costa, P.: C. R. Acad. Sci. (Paris), B270 1415 (1970)
- (33) Pascard, P.: "Int. Symp. on Plutonium Fuels Technology, Arizona, 1967" Nuclear Metallurgy Vol. 13 P.345 (1968)
- (34) Nelson, J. B., Riley, D. P.: Proc. Phys. Soc., 57 160 (1945)
- (35) Kuznietz, M.: Phys. Rev., 180 477 (1969)
- (36) Kuznietz, M.: J. Nucl. Sci. Technol., 8 51 (1971)
- (37) Scarbrough, J. O., Davis, H. L., Fulkerson, W., et al: Phys. Rev., 176 666 (1968)
- (38) Candela, G. A., Hutchison, C. A., Lewis, W. B.: J. Chem. Phys., 30 246 (1959)
- (39) 那須昭一:私信
- (40) Ruderman, M. A., Kittel, C.: Phys. Rev., 96 99 (1954)
- (41) Yoshida, K.: Phys. Rev., 106 893 (1957)
- (42) Kasuya, T.: in Magnetism edited by G. T. Rado and H. Suhl (Academic Press Inc.) New York, 1966) Vol IIB
- (43) Grunzuweig-Genossar, J., Kuznietz, M., Frieman, F.: Phys. Rev., 173 562 (1968)
- (44) Adachi, H., Imoto, S.: J. Nucl. Sci. Technol., 7 322 (1970)
- (45) Adachi, H., Imoto, S.: J. Nucl. Sci. Technol., 6 371 (1969)
- (46) Griffith: AERE-1049 (1962)
- (47) 足立裕彦: "アクチナイドリン化合物の生成とその電子構造に関する研究." (大阪大学工学部) (1969)
- (48) Stoner, E. C.: Proc. Roy. Soc., A154 956 (1936)

- (49) Costa, P., Lallment, R.: Phys. Letter, 7 21 (1963)
- (50) Costa, P., Lallment, R.: J. Phys. Chem. Solids, 25 559 (1964)
- (51) Kanter, M. A.: Bull. Am. Phys. Soc., 13 125 (1958)
- (52) Carniglia, S. C.: "Carbide in Nuclear Energy" (Macmillan, New York, 1964)
Vol. 1 P.407
- (53) Sobon, J. A., Miller, A. D., DeCrescente, M. A.: CNLM-5621 (1964)
- (54) Krupka, M. C.: Bull. Am. Cera. Soc., 48 1133 (1969)
- (55) Méudez-Penalosa, R., Taylor, R. E.: J. Am. Ceram. Soc., 47 101 (1964)
- (56) Kompter, C. P., J. Less-Common Metals, 10 294 (1966)
- (57) Endekrrock, F., Foster, E. L., Jr., Keller, D. L.: BMI-1633 (1963)
- (58) Kollie, T. G., McElory, D. L., Graves, R. S., Fulkerson, W.: "Proc.
Int. Symp. on Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology"
P.651 (1964)
- (59) Matson, L. K., Mood, J. W., Himes, R. C.: J. Inorg. Nucl. Chem., 25
795 (1963)
- (60) Kazmierowicz: ANL-6831 (1963)
- (61) Trzebiatowski, W., Suski, W.: Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.,
12 277 (1964)
- (62) Trzebiatowski, W., Suski, W.: Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.,
10 399 (1962)
- (63) Rad, V. U. S., Wallace, W. E.: Phy. Rev. B11 4613 (1970)
- (64) Tetenbaum, M.: J. Appl. Phys., 35 2468 (1964)

- (65) Mott, N. F., Jones, H., "The Theory of the Properties of Metals and Alloys" Dover, New York, (1958)
- (66) Domenicali, C. A.: Phys. Rev., 117 986 (1960)
- (67) Magnier, P., Trouve, J., Accary, A.: "Carbides in Nuclear Energy", (Macmillan, New York, 1964) Vol.1, P.22
- (68) Anselin, F. Dean, G., Lorenzelli, R. Pascard, R.: ibid, Vol.1, P.113
- (69) Brett, N. H., Harper, E. A., Hedger, H. J., Pattinger, J. S.: ibid, Vol.1, P.162
- (70) Stoops, R. F., Hamme, J. V.: J. Am. Ceram. Soc., 47 59 (1964)
- (71) Boncoeur, M., Accary, A.: J. Nucl. Mat., 25 271 (1968)
- (72) Namba, S., Imoto, S., Sano, T.: Tech. Reports, Osaka Univ., 12 529 (1962)
- (73) Chiotti, S., Robinson, W. C., Kanno, M.: J. Less-Common Metal. 10 273 (1966)
- (74) Bazin, J., Accary, A.: Proc. Brit. Cera. Soc., 8 175 (1967)
- (75) Bates, J. L.: BNWL-SA-1494 (1967), BNWL-989 (1969)
- (76) 小林清志, 熊田俊明: 日本原子力学会誌, 9 58 (1967)
- (77) Godfrey, T. G., Woolley, J. A., Leitoneiker, J. M.: ORNL-TM-1596 (1966)
- (78) Pauling, L.: "The Nature of the Chemical Bond" Cornell Univ. Press, New York
- (79) Nasu, S., Takahashi, T., Hemmi, Y., Kikuchi, T.: JAERI-memo 3541 (1969)