

Neutronenbeugungsuntersuchungen an $(SE_{0.5}U_{0.5})O_2$ (SE = Y, La, Nd, Ho, und Lu)

H. WEITZEL

Fachgebiet Strukturforchung der Technischen Hochschule D 61 Darmstadt

UND

C. KELLER

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum D 75 Karlsruhe

Received March 18, 1974

Neutron diffraction studies of $(RE_{0.5}U_{0.5})O_{2.00}$ (RE = Y, La, Nd, Ho, Lu) and $(La_{0.67}U_{0.33})O_{2.00}$ ternary oxides have proved that these ternary oxides crystallize in the fluorite structure.

The oxygen atoms are located on the normal anion sites of the fluorite structure, thus excluding a covalent UO_2^+ group. In these ternary oxides the lanthanide atoms as well as U(V) and U(VI) have a nondistorted cubic environment (coordination No. 8), for U(VI) such a coordination is reported for the first time. The mean vibration amplitude of the oxygen atoms $(u_{50}^2)^{1/2}$ and the lattice constant increases with the mean ionic radius of the metal atoms in the $(RE_{0.5}U_{0.5})O_{2.00}$ phases.

1. Einleitung

In Mischoxiden aus Seltenen Erden SE_2O_3 und Uran bilden sich bei einem Verhältnis SE:U = 1:1 und einem O:Me-Verhältnis von 2.00 homogene Mischkristalle der Zusammensetzung $(SE_{0.5}U_{0.5})O_2$. Diese Mischkristalle kristallisieren in der Flußspatstruktur mit statistischer Verteilung der Kationen (1, 2). Im ternären System $UO_2-UO_3-LaO_{1.5}$ konnte ein erheblicher Stabilitätsbereich der Flußspatstruktur sowohl für variables SE: (U + SE)-Verhältnis als auch für variablen Sauerstoffgehalt gefunden werden (3). So existieren bei 1250°C stöchiometrische Fluorite zwischen den Grenzzusammensetzungen UO_2 und $(La_{0.67}U_{0.33})O_2$, zwischen die auch der Mischkristall $(La_{0.5}U_{0.5})O_2$ fällt. Die Wertigkeit des Urans verändert sich dabei von 4+ bis auf 6+; im $(La_{0.5}U_{0.5})O_2$ ist das Uran 5-wertig (4).

Nichtstöchiometrische Phasen mit Flußspatstruktur finden sich noch für O:Me-Verhältnisse, die bei $UO_{2.25}$ und $(La_{0.36}U_{0.64})O_{2.25}$ bis an O:Me = 2.25 herangehen und beim $(La_{0.82}U_{0.18})O_{1.60}$ bis O:Me = 1.60 herabreichen können. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in den Systemen $UO_2-UO_3-NdO_{1.5}$ (5, 6), $UO_2-UO_3-LuO_{1.5}$ (6), $UO_2-UO_3-EuO_{1.5}$ (6) und $UO_2-UO_3-HoO_{1.5}$ (6) gefunden. Entsprechende $(Me_{0.5}, SE_{0.5})O_{2.00}$ -Phasen sind auch für Me = Pa(V) und Np(V) beschrieben worden (7).

Der Nachweis der Homogenität der Fluoritphase geschieht dabei vor allem mit Hilfe von Röntgenbeugungspulverdiagrammen. Infolge der stark streuenden Schwermetallionen kann aus Röntgenbeugungsaufnahmen jedoch nichts über die Lage der Sauerstoffionen ausgesagt werden, so daß sich die oben geschilderten Aussagen über die Kristallstrukturen streng genommen nur auf das Kationengitter

beschränken müßten. Auf der anderen Seite ergeben nämlich Reflexionsspektren einiger solcher Mischoxide Bandenlagen, die sich nicht mit einer würfelförmigen Sauerstoffkoordination erklären lassen, wohl aber mit Uranyl(V)-Gruppen (8). Damit ist die Flußspatstruktur aller Mischoxide $(SE_{0.5}U_{0.5})O_2$ in Frage gestellt, was die Lage der Sauerstoffionen betrifft. Es bietet sich die Aufnahme von Neutronenbeugungspulverdiagrammen an, um eine endgültige Bestimmung der Sauerstofflagen vornehmen zu können.

2. Darstellung der Substanzen

Die $(SE_{0.5}U_{0.5})O_2$ -Proben mit $SE = La$ und Nd wurden durch Festkörperreaktionen von durch intensives Pulverisieren homogenisierten Gemischen aus $U_3O_8 + UO_2 + SE_2O_3$ in Vakuumampullen (Pt-Tiegel) bei $1250^\circ C$ (Reaktionsdauer 30 d) hergestellt. Die entsprechenden Präparate mit $SE = Ho, Lu$ und Y wurden durch Tempern von Mischhydroxidfällungen aus $U(VI) + SE(III)$ im Sauerstoffstrom bei $1250^\circ C$ erhalten (Reaktionsdauer 5 d). Die Proben wurden jeweils von den hohen Temperaturen abgeschreckt und damit die bei den hohen Temperaturen vorliegenden Phasengleichgewichte eingefroren, was besonders für das nur oberhalb $1130^\circ C$ stabile $(La_{0.50}U_{0.50})O_{2.00}$ von Bedeutung ist. Das cerimetrisch ermittelte $O:(U + SE)$ -Verhältnis aller Proben betrug 2.00 ± 0.01 . $(U_{0.333}La_{0.667})O_2$ wurde ebenfalls über eine Mischhydroxidfällung präpariert, (Reaktion bei $1250^\circ C$ im Sauerstoffstrom für 3 d). Das $O:(U + La)$ -Verhältnis lag hier bei 1.995 ± 0.005 .

3. Neutronenbeugungsexperimente

(a) $(SE_{0.5}U_{0.5})O_2$

An einem Karlsruher Neutronenbeugungsdiffraktometer ($\lambda = 1.069 \text{ \AA}$) wurden von den Verbindungen $(SE_{0.5}U_{0.5})O_2$ mit $SE = Y, La, Nd, Ho,$ und Lu sowie von $(La_{0.67}U_{0.33})O_2$ Pulverdiagramme aufgenommen und mit dem PERNOD Programm (9) ausgewertet. Bei der Verfeinerung wurden als freie Parameter die Temperaturfaktoren und die Gitterkonstanten

eingetragen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, aus der auch die benutzten Streuamplituden (10) zu ersehen sind ($b_0 = 0.577$). Die Gitterkonstanten sind nur relativ zueinander mit der angegebenen Genauigkeit ermittelt worden. Wegen des verhältnismäßig großen Fehlers, mit dem die Wellenlänge des Diffraktometers bekannt ist, ist bereits die dritte Stelle der Gitterkonstanten unsicher.

In Abb. 1 sind die Pulverdiagramme von $(Lu_{0.5}U_{0.5})O_2$ und $(La_{0.5}U_{0.5})O_2$ als charakteristische Beispiele dargestellt. Zu erwähnen bleibt, daß in keinem der Pulverdiagramme Reflexe einer Fremdschubstanz festgestellt wurden. Die in jedem Diagramm, also auch in dem des UO_2 , gefundenen Fremdreﬂexe ließen sich alle als $\lambda/2$ -Reflexe identifizieren und sind auch in Abb. 1 als solche gekennzeichnet. Bei der Substanz $(La_{0.5}U_{0.5})O_2$ wurde versucht, die Gütefaktoren durch Eingabe anharmonischer Beiträge zum Temperaturfaktor des Sauerstoffions zu verbessern, wie sie beim UO_2 mit Hilfe von Einkristalldaten nachgewiesen worden sind (11). Diese verbesserten das Ergebnis jedoch nicht.

(b) $(La_{0.5}U_{0.5})O_{2.05}$

Um den Einfluß von Punktdefekten auf die gefundenen Temperaturfaktoren zu untersuchen, wurde ein Neutronenbeugungsdiagramm von der Verbindung $(La_{0.5}U_{0.5})O_{2.05}$ aufgenommen, die überschüssigen Sauerstoff enthält. Dieser ist in Form einer Defektstruktur im Gitter untergebracht, bei der drei verschiedene Sorten von Punktdefekten zu einem Cluster untereinander gekoppelt sind (12, 13). Zwei benachbarte Sauerstoffionen werden in solchen WILLIS-Clustern von ihrem Gitterplatz $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ in $\langle 111 \rangle$ -Richtung voneinander weggeschoben, und zwar in die vier $\langle 111 \rangle$ -Richtungen, die auf die nicht mit Kationen besetzten Sauerstoffwürfellocher zeigen. Dadurch gewinnt man Platz für zwei Sauerstoffionen, die zwischen den beiden so erzeugten Leerstellen als Paar untergebracht sind. Dieses zusätzliche Sauerstoffpaar hat seine in der Mitte zwischen den beiden Leerstellen liegende Verbindungsachse in $\langle 110 \rangle$ -Richtung ausgerichtet, wobei die Sauerstoffionen in zwei weiteren, bislang noch unbesetzten Würfellocher liegen. Insgesamt

TABELLE I
 STRUKTURDATEN VON UO_2 , $(\text{SE}_{0.3}\text{U}_{0.3})\text{O}_2$ UND $(\text{La}_{0.67}\text{U}_{0.33})\text{O}_2$ AUS PULVERDIAGRAMMEN

	$(\text{SE}_{0.3}\text{U}_{0.3})\text{O}_2$; SE=										UO_2 (14)	
	UO_2	Lu	Ho	Y	Nd	La	$\text{La}_{0.67}\text{U}_{0.33}\text{O}_2$	20°C	1087°C			
b_{Me} [10^{-12} cm]	0.840	0.785	0.845	0.815	0.780	0.835	0.837					
B_{Me}^2 [Å^2]	0.41 (5)	0.46 (4)	0.53 (2)	0.76 (5)	0.50 (4)	0.87 (5)	0.72 (3)			0.31 (4)	1.21 (5)	
B_0^2 [Å^2]	0.53 (4)	0.70 (3)	0.89 (2)	1.12 (5)	1.68 (5)	2.34 (7)	3.00 (5)			0.49 (8)	2.09 (10)	
$(d_{\text{SO}}^2)^{1/2}$ [Å]	0.082	0.094	0.106	0.119	0.146	0.172	0.195					
a [Å]	5.4638 (2)	5.2926 (4)	5.3370 (1)	5.3436 (3)	5.4414 (2)	5.5067 (2)	5.5572 (4)					
R	0.028	0.027	0.014	0.036	0.026	0.039	0.024					
R_p	0.066	0.077	0.090	0.088	0.086	0.110	0.078					
r_{SE} [Å]	—	0.848 (15)	0.894 (15)	0.910 (16)	0.995 (15)	1.061 (15)	1.061 (15)					
r [Å]	0.93	0.869	0.892	0.900	0.943	0.976	0.984					

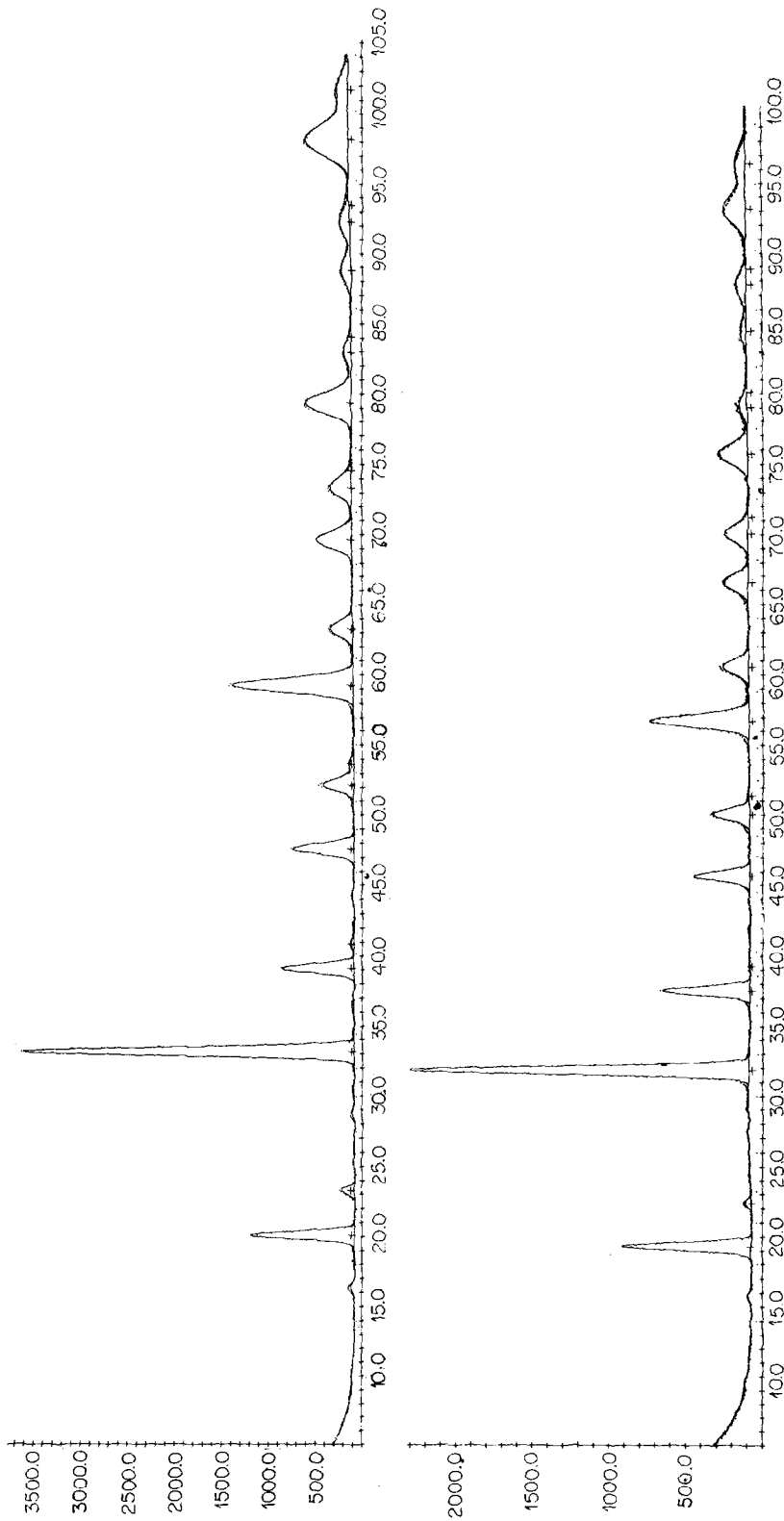


Abb. 1. Neutronenbeugungspulverdiagramme von $(\text{La}_{0.5}\text{U}_{0.5})\text{O}_2$ (oben) und $(\text{La}_{0.5}\text{U}_{0.5})\text{O}_2$ (unten). Die Punkte stellen die Meßwerte, die durchgezogene Linie das berechnete Profil dar. Die untere durchgezogene Linie stellt den Untergrund zuzüglich von $\lambda/2$ -Reflexen dar. In der Beschriftung entsprechen Kreuze den Reflexen, Punkte den Reflexgruppen.

besteht das beschriebene Cluster aus zwei Leerstellen O, zwei Zwischengitteratomen O' und zwei verschobenen Sauerstoffatomen O". Neben solchen 2:2:2-Clustern gibt es auch größere Cluster, z.B. 3:4:2-Cluster, bei dem drei Leerstellen hintereinander gekoppelt sind. In der Verbindung (Ca/Y)F_{2.06} fand man solche 2:2:2-Cluster, in (Ca/Y)F_{2.10} und (Ca/Y)F_{2.15} dagegen die 3:4:2-Cluster (13). Von den UO_{2+x}-Verbindungen wurde bislang nur UO_{2.12} untersucht, bei dem sich eine Gitterplatzbesetzung entsprechend einem 3,3:2:4-Cluster ergab (12). Solch ein Cluster ist nicht möglich, da nicht mehr verschobene Atome existieren können als Leerstellen. Man wird die Ergebnisse daher als 2:1:2-Cluster zu deuten haben, bei dem nur ein Zwischengitterplatz der beiden besetzbaren besetzt ist.

Eigene Experimente wurden an (La_{0.5}U_{0.5})O_{2.05} durchgeführt, das noch in den Bereich der homogenen Fluoritphase fällt. Es wurden dazu Berechnungen der Clustermodelle 2:2:2, 3:4:2, 3:2:4 und 2:1:2 angestellt. Wegen der zu vielen freien Parameter, nämlich $B_{La/U}$, B_O , $y_{O'}$ und $x_{O'}$ ist eine Unterscheidung zwischen den vier Modellen aufgrund dieser Pulvermessung nicht möglich. Das Modell mit dem 2:1:2-Cluster ergibt zwar die besten Ergebnisse, doch sind das 2:2:2- und das 3:2:4-Clustermodell nur geringfügig schlechter. Nur das 3:4:2-Clustermodell zeigt deutlich schlechtere Ergebnisse. Für das 2:1:2-Clustermodell lauten die Ergebnisse $B_{La/U} = 0.65(5)$; $B_O = 2.44(8)$; $y_{O'} = 0.38(2)$; $x_{O'} = 0.38(2)$; $R = 0.038$ und $R_p = 0.077$. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Resultaten vom UO_{2.12}, die ebenfalls als ein 2:1:2-Cluster zu deuten sind. Bemerkenswert ist ferner, daß die Temperaturfaktoren mit der Zahl der Defekte nicht zugenommen haben, wie ein Vergleich mit den Werten von (La_{0.5}U_{0.5})O₂ zeigt.

4. Diskussion

Aufgrund der Neutronenbeugungsdiagramme kann an der Fluoritstruktur der Phasen (SE_{0.5}U_{0.5})O₂ und (La_{0.67}U_{0.33})O₂ nicht mehr gezweifelt werden, so daß die würfelförmigen Koordinationen des U⁵⁺ und U⁶⁺-Ions nachgewiesen sind. Möglicherweise existieren jedoch auch in den stöchiomet-

rischen Verbindungen bereits Punktdefekte, die die Reflexionsspektren beeinflussen. Die gefundenen Temperaturfaktoren des Sauerstoffions schwanken von Verbindung zu Verbindung und nehmen zum Teil beträchtliche Werte an. Sie bleiben jedoch noch im Rahmen der Werte, die vom UO₂ her zwischen 20°C und 1087°C bekannt sind (vgl. Tabelle I) (14). Es zeigt sich, daß die Temperaturfaktoren wie auch die Gitterkonstanten, mit wachsendem Ionenradius des Kations ansteigen. Dabei wurden mittlere Ionenradien $\bar{r} = xr_{SE} + (1-x)r_U$ ($0 \leq x \leq 1$) berücksichtigt. Verwendete Ionenradien r (15, 16) und mittlere Ionenradien \bar{r} sind in Tabelle I mit aufgeführt. Für Uran in den verschiedenen Wertigkeitsstufen wurden dabei die folgenden Ionenradien verwendet: $r_{U^{4+}} = 0.93 \text{ \AA}$, $r_{U^{5+}} = 0.89 \text{ \AA}$ und $r_{U^{6+}} = 0.83 \text{ \AA}$ (7).

Die Bestimmung von Temperaturfaktoren aus Pulverdiagrammen ist wegen der Unsicherheiten bei der Festlegung des Untergrundes schwierig. Trotzdem scheint es, daß eine lineare Abhängigkeit der mittleren Schwingungsamplitude des Sauerstoffions $(\overline{u_{S_O}^2})^{1/2}$ vom mittleren Ionenradius \bar{r} gefunden wurde. Die mittlere Schwingungsamplitude ist dabei definiert als

$$(\overline{u_{S_O}^2})^{1/2} = (B_O/8\pi^2)^{1/2}.$$

In Abb. 2 sind die mittlere Schwingungsamplitude des Sauerstoffions und die Gitterkonstante a als Funktion des mittleren Kationenradius \bar{r} dargestellt. Eine entsprechende Abhängigkeit konnte für die Kationen nicht gefunden werden. Der Grund dafür mag sein, daß die Streuamplituden der Seltenen Erden noch nicht alle genau genug bekannt sind.

Weiter fällt auf, daß der Gütefaktor für das Profil R_p mit steigenden Temperaturfaktoren schlechter wird. Der Grund liegt, wie Abb. 1 zeigt, in Abweichungen der Reflexprofile von einer Gaußverteilung. Insbesondere bei den starken Reflexen erkennt man "Füße" als zusätzliche gemessene Intensität, die sich nicht durch Gaußkurven annähern lassen. Die Ursache dieses Effekts ist in thermisch diffuser Streuung zu suchen, die Beiträge zu den Braggreflexen liefert. Diese Streuung

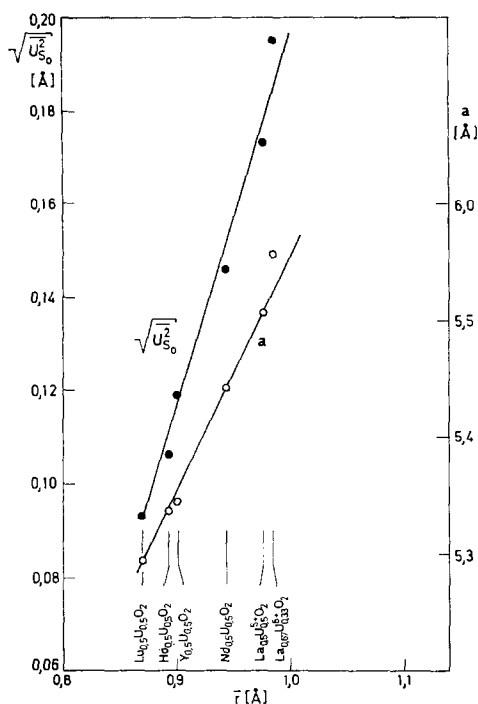


ABB. 2. Mittlere Schwingungsamplitude des Sauerstoffs und Gitterkonstante a als Funktion des mittleren Kationenradius \bar{r} .

gehört einer Lorentzverteilung und ragt daher über die Braggreflexe in Form der beobachteten FüÙe hinaus. Ein Vergleich der Messungen am $(\text{Lu}_{0,5}\text{U}_{0,5})\text{O}_2$ und am $(\text{La}_{0,5}\text{U}_{0,5})\text{O}_2$ zeigt, daß die thermisch diffuse Streuung mit zunehmenden Temperaturfaktoren stärker wird, was sich auch in einer Verschlechterung des Profilgütefaktors bemerkbar macht. Eine genaue Bestimmung der Temperaturfaktoren mit Hilfe von Braggreflexen kann daher nur nach Abtrennung der thermisch diffusen Streuung von den beobach-

teten Reflexen erfolgen. Die Temperaturfaktoren würden dann mit zunehmendem mittleren Kationenradius noch stärker ansteigen.

Dank

Herrn U. Berndt danken wir für die Darstellung der Substanzen, der Abteilung RBT der GfK für die Bereitstellung eines Strahlrohres am FR2. Weiter danken wir (H.W.) dem BMFT für Sachmittel.

Literatur

1. W. RÜDORFF, H. ERFURTH, UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **354**, 273 (1967).
2. C. KELLER, H. ENGERER, L. LEITNER, UND U. SRIYOTHA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 965 (1969).
3. H. G. DIEHL UND C. KELLER, *J. Solid State Chem.* **3**, 621 (1971).
4. S. KEMMLER-SACK, E. STUMPP, W. RÜDORFF, UND H. ERFURTH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **354**, 287 (1967).
5. C. KELLER UND A. BOROUJERDI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 1187 (1972).
6. C. KELLER, U. WICHMANN, UND P. TANAMAS, unveröffentlichte Ergebnisse.
7. C. KELLER, "The Chemistry of the Transuranium Elements", Verlag Chemie, Weinheim, 1971.
8. S. KEMMLER-SACK UND W. RÜDORFF, *Z. Naturforsch.* **25b**, 905 (1970).
9. S. KLEIN UND H. WEITZEL, *J. Appl. Cryst.* **7** (1974) im Druck.
10. NEUTRON DIFFRACTION COMMISSION, *Acta Cryst.* **A25**, 391 (1969).
11. K. D. ROUSE, B. T. M. WILLIS, UND A. W. PRYOR, *Acta Cryst.* **B24**, 117 (1968).
12. B. T. M. WILLIS, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **1**, 9 (1964).
13. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, UND M. J. COOPER, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 3107 (1971).
14. B. T. M. WILLIS, *Proc. Roy. Soc. A274*, 134 (1963).
15. D. H. TEMPLETON UND C. H. DAUBEN, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5237 (1954).
16. R. S. ROTH UND S. J. SCHNEIDER, *J. Research NBS* **64A**, 309 (1960).