

KfK 2854
EUR 6403 d
September 1979

Das thermoelektrische Potential in UO_2 und $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$ und sein Einfluß auf den Sauerstofftransport im Temperaturgradienten

F. D'Annunci
Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

KfK 2854

EUR 6403d

Das thermoelektrische Potential in UO_2 und $(U,Pu)O_2$ und sein
Einfluß auf den Sauerstofftransport im Temperaturgradienten

F. D'Annucci ⁺

Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität
Karlsruhe (T.H.) genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe, GmbH., Karlsruhe

⁺Euratom-Stipendiat beim Europäischen Institut für Transurane

Gründungsbericht des Karlsruher Instituts für Technologie

1927 bis 1929

1927

1929

Das Karlsruher Institut für Technologie ist eine der größten Hochschulen in Deutschland und ist in den Bereichen Informatik, Ingenieurwissenschaften und Naturwissenschaften weltweit führend.

Das Institut für Technologie ist ein führender Anbieter von Ingenieurwissenschaften und Informatik in Europa und weltweit.

1927

Das Institut für Technologie ist ein führender Anbieter von Ingenieurwissenschaften und Informatik in Europa und weltweit.

Das Institut für Technologie ist ein führender Anbieter von Ingenieurwissenschaften und Informatik in Europa und weltweit.

Das Institut für Technologie ist ein führender Anbieter von Ingenieurwissenschaften und Informatik in Europa und weltweit.

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

© 2009 Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

ISSN 0303-4003

A b s t r a c t

D'ANNUCCI, FILIPPO:

DAS THERMOELEKTRISCHE POTENTIAL IN UO_2 UND $(U, Pu)O_2$ UND SEIN EINFLUSS AUF DEN SAUERSTOFFTRANSPORT IM TEMPERATURGRADIENTEN

Messungen der thermoelektrischen Kraft werden in Proben von Uranoxid und Uran-Plutonium-Mischoxiden bis 1800 K durchgeführt. Für die thermische Behandlung der Proben wird ein induktiv beheizte Anlage benutzt. Die Temperaturen und das thermoelektrische Potential werden durch zwei Thermolemente gemessen, die sich in zwei Löchern im unteren Teil der Probe befinden. Zwischen den zwei Meßpunkten entsteht eine Temperaturdifferenz von 80 K. Aus den Meßwerten der thermoelektrischen Kraft wird der Seebeck-Koeffizient als Funktion der Temperatur und des O/M Verhältnisses berechnet. Es ergibt sich, daß die elektrischen Eigenschaften dieser Oxide die eines typischen Halbleiters sind. Die Leitfähigkeit ist vom p-Typ bis zu einer bestimmten, von der Stöchiometrie abhängigen Temperatur, dann vom n-Typ. Die Seebeck-Koeffizienten werden durch eine bestimmte Aktivierungsenergie charakterisiert, die in unterstöchiometrischen und überstöchiometrischen Oxiden unabhängig von der Stöchiometrie ist.

Die thermoelektrischen Kräfte zusammen mit den Gitterkräften wirken auf die Sauerstoffionen. Beide Kräfte können durch die Überführungswärme von Sauerstoffionen beschrieben werden, die aus einer thermoelektrischen und einer thermischen Komponente besteht. Der Anteil der Überführungswärme, der auf den thermoelektrischen Kräften beruht, wird mit den experimentell bestimmten Werten des Seebeck-Koeffizienten berechnet und sein Beitrag an der gesamten Überführungswärme diskutiert.

Thermoelectric potential in UO_2 and $(U,Pu)O_2$ and its influence on oxygen migration in presence of a temperature gradient

Abstract

Measurements of the thermoelectric power have been carried out in sintered pellets of uranium-oxide and uranium-plutonium mixed oxides up to 1800 K. For the thermal treatment an induction furnace is used. The temperatures and the thermoelectric potential are measured with two thermocouples which are contained in two holes in the lower end of the pellet. During the experiments a temperature difference of 80 K is maintained between the two measuring points. The Seebeck coefficients are calculated from the EMF measurements as a function of temperature and of the O/M ratio. The results show that these oxides have the typical electric properties of a classic semiconductor. The conductivity is of p-type up to a defined temperature which is a function of the stoichiometry. The Seebeck coefficients are characterized by a defined energy of activation which is independent from the stoichiometry in the regions of hypo- and hyperstoichiometric oxides.

The thermoelectric forces and the lattice forces drive ions along the temperature gradients. Both forces can be described by the heat of transport of oxygen ions which contains a thermoelectric and a thermal part. The thermoelectric part of the heat of transport is calculated with the values of the Seebeck coefficients and the contribution to the total heat of transport is discussed.

I n h a l t

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	
2.1 Diskussion des Seebeck-Effekts	
2.1.1 Begriffsbestimmung des Seebeck-Effekts	3
2.1.2 Band-Theorie und Fermi-Statistik	4
2.1.3 Seebeck-Koeffizient in Halbleitern	6
2.2 Diskussion der Sauerstoffumverteilung	
2.2.1 Sauerstoff-Transport in UO_2 und $(U,Pu)_2O_7$	12
2.2.2 Thermodiffusion	14
2.2.3 Sauerstoffumverteilung	15
3. Bisherige Ergebnisse der Messung von Seebeck-Koeffizienten	18
4. Messprinzip	26
5. Beschreibung der Anlage	29
6. Durchführung der Experimente	
6.1 Vorbereitung der Proben	35
6.2 Durchführung der thermischen Behandlung	38
6.3 Bestimmung der O/M Verhältnisse	39
6.4 Bestimmung des Einflusses einer Potentialdifferenz auf den Sauerstoff-Transport	43
7. Ergebnisse	45
8. Diskussion der experimentellen Ergebnisse	
8.1 Diskussion des Seebeck-Koeffizienten in UO_2 und $(U,Pu)_2O_7$	50
8.1.1 Seebeck-Koeffizient von UO_2	53
8.1.2 Seebeck-Koeffizient von $(U_{0.8},Pu_{0.2})_{2-y}O_7$	55
8.1.3 Seebeck-Koeffizient von $(U_{0.8},Pu_{0.2})_{2+y}O_7$	60
8.2 Einfluß des Seebeck-Effekts auf den Sauerstoff-Transport in UO_2 und $(U,Pu)_2O_7$	64
9. Schlußfolgerungen	73
10. Zusammenfassung	76

1. Einleitung

Uranoxid und Uran-Plutonium-Mischoxid sind die am häufigsten eingesetzten Brennstoffe für Kernreaktoren, da sie weitgehend phasenstabil und hoch temperaturbeständig sind. Strukturuntersuchungen haben gezeigt, daß diese Oxide ein Gitter vom Fluorittyp besitzen. Die Bindungsart ist überwiegend ionisch mit Sauerstoff-Leerstellen in unterstöchiometrischem Oxid und Sauerstoff-Zwischengitteratomen in überstöchiometrischem Oxid. Diese Gitterfehler verursachen Defekte in den Energie-Bändern des Kristalls. Im Temperaturgradienten treten elektrische Potential-Differenzen auf, die durch temperaturbedingte Konzentrationsunterschiede von Elektronen im Leitfähigkeitsband oder von Leerstellen im Valenzband hervorgerufen werden. Die Kräfte des elektrischen Feldes verursachen einen Ionen-Strom, dessen Intensität von der Potential-Differenz und der Defekt-Konzentration abhängig ist. Daraus ergibt sich ein Einfluß auf den Sauerstofftransport im Temperaturgradienten.

Die Sauerstoffumverteilung im Temperaturgradienten ist eines der wichtigen Probleme, das bei der Bestrahlung des Oxidbrennstoffes im Reaktor auftritt. Die Sauerstoffkonzentration bestimmt oder beeinflusst eine Reihe der Vorgänge, die in einem Reaktorbrennstab während der Bestrahlung ablaufen, wie z. B. Brennstoff-Hüllrohrreaktionen, Kriechen, Umstrukturierung des Brennstoffes und Diffusionsvorgänge. Es ist daher wichtig, das Sauerstoffkonzentrationsprofil im Brennstab zu kennen und den Sauerstofftransport-Mechanismus zu studieren.

Ein oxidischer Brennstab ist im Reaktor wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit des Oxidbrennstoffes steilen Temperaturgradienten in radialer Richtung ausgesetzt. Diese Gradienten sind so groß, daß die Diffusion der Sauerstoff-Ionen im Brennstoff aufgrund der veränderten Gitterkräfte erhebliche Entmischungen verursacht.

Die Oberführungswärme Q^* ist die grundsätzliche Größe, die das Phänomen der Thermodiffusion und damit die Entmischung des Sauerstoffs bestimmt /1/. Entsprechend den beiden Kräften, die auf die Sauerstoff-Ionen im Temperaturgradienten wirken, kann man sich die Oberführungswärme aus zwei Teilgrößen zusammengesetzt denken. Damit ergibt sich

$$Q^* = Q_G^* + Q_S^* ,$$

wobei Q_G^* der Anteil ist, der auf den Differenzen in den Gitterkräften beruht, während Q_S^* seine Ursache in den thermoelektrischen Kräften hat /2/.

Der Seebeck-Koeffizient wurde als Funktion der Temperatur und des O/M Verhältnisses in UO_2 bereits von mehreren Autoren bis 1400 K bestimmt, dagegen sind die Daten für Uran-Plutonium-Mischoxid nicht ausreichend, um ein Verständnis des Leitfähigkeits-Mechanismus und die Bestimmung von Q_S^* zu erlauben. Die Werte von Q^* sind bekannt, aber Messungen von Q_G^* und Q_S^* wurden noch nicht durchgeführt.

In dieser Arbeit wird das thermoelektrische Potential in UO_2 und $(U,Pu)O_2$ untersucht und sein Anteil an der Überführungswärme und damit der Einfluß auf die Sauerstoffumverteilung diskutiert. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen für den Seebeck-Effekt und die Sauerstoffumverteilung behandelt und dann die Experimente beschrieben, die im Temperaturgradienten an UO_2 und $(U,Pu)O_2$ durchgeführt wurden. Anhand der Ergebnisse wird dann der Leitfähigkeits-Mechanismus in diesen Oxiden besprochen und zuletzt der Einfluß der thermoelektrischen Potentiale auf die Überführungswärme des Sauerstoffs behandelt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Diskussion des Seebeck-Effekts

2.1.1. Begriffsbestimmung des Seebeck-Effekts

Zwischen zwei Orten eines Materials, die verschiedene Temperaturen haben, entsteht eine elektrische Potentialdifferenz, die von dem Material, der Temperatur und der Temperaturdifferenz zwischen den zwei Orten abhängig ist. Dieses Phänomen wird thermoelektrischer Effekt oder auch Seebeck-Effekt genannt.

Der Seebeck-Effekt wird durch Differenzen an der Konzentration der Ladungsträger (Ionen, Elektronen oder Leerstellen) in den betreffenden Orten verursacht, zwischen denen ein Temperaturgradient besteht. Dieser Effekt ist groß, wenn die Ladungsträger-Konzentration klein ist, wie im Falle der Isolatoren, und klein in Metallen mit großer Ladungsträger-Konzentration. In den Halbleitern werden die Ladungen durch die Leerstellen im Valenzband oder die Elektronen im Leitfähigkeitsband getragen. Wenn die Temperatur zunimmt, wird die Konzentration dieser Ladungsträger immer größer und damit der Seebeck-Effekt kleiner.

Betrachtet man einen Zylinder eines gegebenen Materials c , in dem die Temperatur an zwei beliebigen Punkten 1 und 2 des Zylinders $T_0 - \Delta T/2$ und $T_0 + \Delta T/2$ ist, entsteht zwischen den Punkten 1 und 2 eine Potentialdifferenz $\Delta V_{1,2}$. Man definiert den absoluten Seebeck-Koeffizient des Materials c bei der Temperatur T_0 als //:

$$\alpha_c(T_0) = \frac{\partial V_{1,2}}{\partial T} \quad (1)$$

Im allgemeinen wird der Seebeck-Koeffizient in $\mu\text{V/K}$ gegeben und man betrachtet $\alpha_c(T_0)$ als positiv, wenn die Potentialdifferenz zwischen den Punkten 1 und 2

$$\Delta V_{1,2} = \int_{T_0 - \Delta T/2}^{T_0 + \Delta T/2} \alpha_c(T_0) dT \quad (2)$$

einen Strom vom kalten zum warmen Ende hervorruft //.

Das Gesetz von Magnus /3/ sagt aus, daß der Seebeck-Koeffizient von der Verteilung der Temperatur in einem homogenen, isotropen Material unabhängig und nur eine Funktion der Temperaturdifferenz zwischen den Meßpunkten ist. Benedicks und andere /4/ haben festgestellt, daß dieses Gesetz keine Gültigkeit mehr hat, wenn das Material chemisch und physikalisch nicht homogen ist. Experimente /5/ haben gezeigt, daß die Änderung des Seebeck-Koeffizienten, wenn das Gesetz von Magnus keine Gültigkeit hat, so klein (einige $\mu\text{V/K}$) ist, daß er in dieser Betrachtung vernachlässigt werden kann. Der Seebeck-Koeffizient wird im allgemeinen in bezug auf den thermoelektrischen Koeffizient eines Referenzmaterials gegeben. Der relative Seebeck-Koeffizient α_{cr} ist durch folgende Gleichung definiert:

$$\alpha_{cr} = \alpha_c - \alpha_r \quad (3)$$

α_c = absoluter Koeffizient des Materials c,

α_r = absoluter Koeffizient des Materials r.

2.1.2. Band-Theorie und Fermi-Statistik

Nach den Gesetzen der Quantenphysik kann ein in einem Kristall gebundenes Elektron nicht jede Energie annehmen. Vielmehr sind die zulässigen Energien auf eine Reihe von Energieintervallen beschränkt, die als erlaubte Energiebänder bezeichnet werden. Zwischen zwei benachbarten erlaubten Bändern liegt jeweils ein verbotenes Energieband, in dem kein zulässiger Elektronenenergiewert liegt. Mit steigender Elektronenenergie folgt auf das erste erlaubte Band (Valenzband) das erste verbotene Band und danach das zweite erlaubte Band (Leitfähigkeitsband). Ein Elektron des Valenzbandes hat eine niedrige Energie, ist an ein bestimmtes Ion gebunden und besitzt dadurch eine geringe Bewegungsfreiheit. Ein Elektron des Leitfähigkeitsbandes hat eine höhere Energie und eine größere Beweglichkeit. Die Abbildung 1 zeigt die verschiedenen Energie-Bänder, in denen sich die Elektronen befinden können. E_c stellt den niedrigsten Energiewert des Elektrons im Leitfähigkeitsband dar, und E_v den höchsten Energiewert des Elektrons im Valenzband.

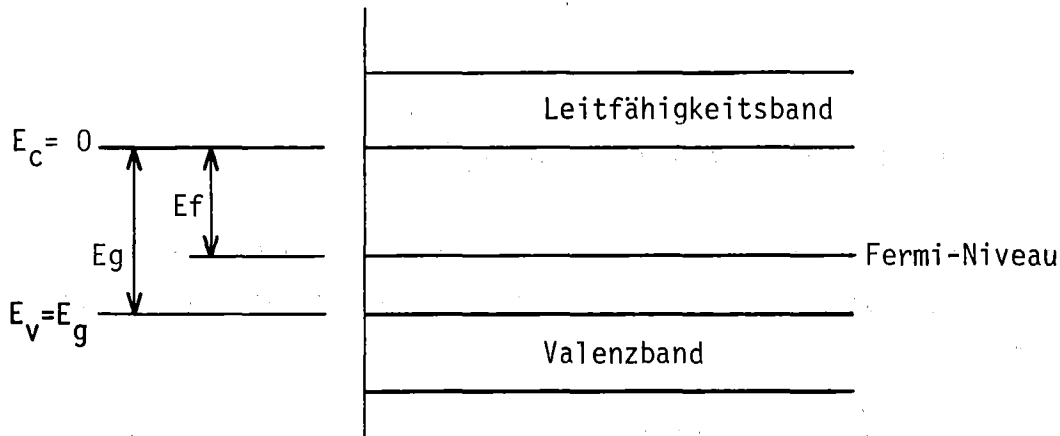


Abbildung 1 Bänderschema eines Kristalls

Die Ausgangsenergie liegt unterhalb des Leitfähigkeitsverbandes, so daß $E_C=0$ und $E_V=-E_g$ ist. Darin ist E_g die Energie-Lücke des verbotenen Bandes. Nach der Fermi-Statistik lautet die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron einen Energiezustand E besetzt /6/:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_f}{kT}\right]} \quad (4)$$

E = Energie des Elektrons,

E_f = Fermi-Energie auch Fermi-Niveau genannt,

k = Boltzmann Konstante,

T = absolute Temperatur.

Bei $T = 0$ ist $f(E)=1$ für $E < E_f$ und $f(E)=0$ für $E > E_f$, das heißt, die Zustände mit Energie kleiner als E_f sind besetzt bzw. die Zustände mit Energien größer als E_f sind leer. Für eine Energie größer als die Fermi-Energie, $(E-E_f) \gg kT$, ergibt sich:

$$f(E) = \exp\left(-\frac{E - E_f}{kT}\right) \quad (5)$$

Die Elektronendichte für eine Energie E ist

$$n(E) = N(E) \cdot f(E) \quad (6)$$

wo $N(E)$ die Elektronenzustandsdichte für Elektronen mit einer Energie zwischen E und $E+dE$ ist. Für $N(E)$ gilt die Gleichung /6/:

$$N(E) = 2 \cdot (2\pi) \cdot (2m/h^2)^{3/2} \cdot (E - E_c)^{1/2}, \quad (7)$$

wo m die effektive Elektronenmasse und h die Plank-Konstante ist:
Mit den Gleichungen (6) und (7) ist die Elektronendichte in dem Leitfähigkeitsband:

$$n = \int_0^{\infty} N(E) \cdot f(E) \cdot dE \quad (8)$$

Die Berechnung des Integrals in Gleichung (8) ergibt mit $E_c=0$ /6/:

$$n = N_c \cdot e^{-E_f/kT}, \quad (9)$$

wo $N_c = 2 \cdot (2\pi) \cdot (m \cdot \frac{kT}{h^2})^{3/2}$ die Zustandsdichte der Elektronen für alle Energien darstellt.

2.1.3. Seebeck-Koeffizient in Halbleitern

Wenn Fremdatome in einem Halbleiter-Kristall anwesend sind, bilden sie im Kristall neue Energiezustände für die Elektronen. Als Beispiel soll die Einsetzung eines As-Atoms in das Gitter eines Ge-Kristalls betrachtet werden, in dem die vier Valenzelektronen der Ge-Atome das Valenzband des Kristalls füllen. Das As-Atom hat aber fünf Valenzelektronen und nur vier werden zur Bildung der Elektronenbrücken zu den nächsten Nachbarn benötigt. Das fünfte Valenzelektron ist lediglich durch Coulomb-Anziehung in einem Energie-Niveau unter dem Leitfähigkeitsband gebunden. Dieses Energie-Niveau wird Donatoren-Niveau und das As-Atom Donator genannt. Die Energie des Donatoren-Niveaus ist kleiner als die Leitfähigkeitsenergie aber größer als die Fermi-Energie. Ebenso betrachtet man die Einsetzung eines Ga-Atoms an Stelle eines Ge-Atoms. Das Ga-Atom hat drei Valenzelektronen. Somit fehlt ein Elektron, um das Valenzband des Kristalls zu füllen. Wenn es keinen Donator im Kristall gibt, wird dieses Elektron aus dem Valenzband genommen und es bildet sich ein Loch. Man kann es so betrachten, daß sich ein neues Niveau über dem Valenzband aber unter dem Fermi-Niveau gebildet hat, das Akzeptoren-Niveau genannt wird. Wenn die Temperatur

zunimmt, werden die Elektronen vom Donatoren-Niveau zum Leitfähigkeitsband gehoben, und in gleicher Weise ein Loch vom Akzeptoren-Niveau zum Valenzband. Im allgemeinen befinden sich Donatoren und Akzeptoren gleichzeitig in einem Halbleiter. Leerstellen und Zwischengitteratome können wie Fremdatome auch Donatoren- bzw. Akzeptoren-Niveaus in einem Kristall bilden.

Die Leitfähigkeit wird also in einem Halbleiter durch Transport der Elektronen im Leitfähigkeitsband oder der Löcher im Valenzband verursacht.

In Gleichung (9) stellt n die Elektronendichte im Leitfähigkeitsband dar. In gleicher Weise gilt für die Löcherdichte im Valenzband

$$p = N_V \cdot e^{-(E_g - E_f)/kT} \quad (10)$$

wo $N_V = 2 \cdot (2\pi m k T / h^2)^{3/2}$ die Zustandsdichte der Löcher darstellt.

Betrachtet man einen Halbleiter von n-Typ bei einem positiven Temperaturgradienten in Richtung z , so ist der Fluß der Elektronen, die eine Energie E haben, in positiver Richtung:

$$J_e = -D(E) \cdot \left[\frac{dn(E)}{dz} \right] \quad (11)$$

wo $D(E)$ der Diffusions-Koeffizient für Elektronen mit der Energie E ist. Der gesamte Elektronenfluß entspricht /7/:

$$J_e = - \int_0^{\infty} D(E) \cdot \left[\frac{dn(E)}{dz} \right] \cdot dE = - \left(\frac{dT}{dz} \right) \cdot \int_0^{\infty} \left[\frac{dn(E)}{dT} \right] \cdot D(E) \cdot dE \quad (12)$$

Aus den Gleichungen (5), (6) und (7) ergibt sich

$$\frac{dn(E)}{dT} = 4\pi \cdot \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot e^{E_f/kT} \cdot E^{1/2} \cdot \left[\frac{E - E_f}{kT^2} + \frac{1}{kT} \cdot \frac{\partial E_f}{\partial T} \right] \cdot e^{-E/kT} \quad (13)$$

Es gibt also zwei Glieder in Gleichung (13), die eine Änderung der Ladungsträger beschreiben: das erste, $(E - E_f)/kT^2$, gibt den Anteil der von dem spreading-

out der Fermi-Verteilung in Bezug auf die Temperatur hervorgeht; das zweite $\frac{\partial E_f}{\partial T}/kT$ ist proportional zur Fermi-Energie-Veränderung in Bezug auf die Temperatur. Die Berechnung des Integrals, die in /7/ näher ausgeführt ist, liefert für den Elektronenfluß:

$$J = -eJ_e = n \cdot b \cdot k \cdot \left(\frac{dT}{dz} \right) \cdot \left[\frac{E_t - E_f}{kT} + \left(\frac{\partial E_f}{\partial T} \right) \cdot \frac{1}{k} \right] \quad (14)$$

b = Beweglichkeit der Elektronen,

E_t = mittlerer Wert der Energie der transportierten Elektronen,

n wird durch die Gleichung (9) definiert.

Der Strom, der durch die Gleichung (14) gegeben wird, verändert die Elektronen-Konzentration der Probe. Die Konzentrationsdifferenzen und das entstehende elektrische Feld, verursachen einen Strom in der entgegengesetzten Richtung von J.

Im stationären Zustand gleicht der Strom, der durch die Konzentrationsunterschiede bedingt ist, dem Strom, der durch die Energiedifferenzen der Elektronen entsteht, aus.

$$n \cdot e \cdot b \cdot \mathcal{E} + J = 0 \quad (15)$$

e = Ladung des Elektrons,

\mathcal{E} = elektrische Feldstärke.

Für die elektrische Feldstärke kann mit Gleichungen (14) und (15) geschrieben werden:

$$\mathcal{E} = A \cdot \left(\frac{dT}{dz} \right) \quad (16)$$

$$A = -\frac{k}{e} \cdot \left[\frac{E_t - E_f}{kT} + \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{\partial E_f}{\partial T} \right) \right] \quad (17)$$

Nun soll ein Meßkreis, bestehend aus zwei Materialien a und c zur Bestimmung der thermoelektrischen Kraft (Abb.2) betrachtet werden.

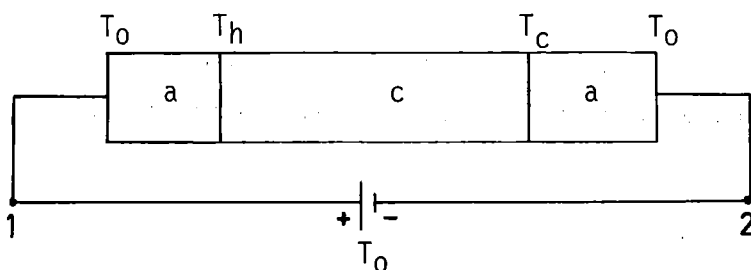


Abbildung 2 Meßkreis zur Bestimmung der thermoelektrischen Kraft

Die Potentialdifferenz zwischen zwei beliebigen Punkten f und g des Messkreises ist:

$$\int_f^g d\phi = - \int_f^g \mathcal{E} \cdot dz = - \int_{T_f}^{T_g} A \cdot dT \quad (18)$$

wo ϕ das elektrische Potential darstellt.

Die Potentialdifferenz zwischen den Punkten 1 und 2 des Messkreises in Abb. 2 ist also:

$$V_{1,2} = - \int_1^2 d\phi = \int_{T_0}^{T_h} A_a \cdot dT + (\phi_a - \phi_c)_{T_h} + \int_{T_h}^{T_c} A_c \cdot dT + (\phi_c - \phi_a)_{T_c} + \int_{T_c}^{T_0} A_a \cdot dT \quad (19)$$

Um die Differenzen $(\phi_a - \phi_c)_{T_h}$ und $(\phi_c - \phi_a)_{T_c}$ zu berechnen, soll das elektrochemische Potential betrachtet werden.

Das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}$ ist auf der Grenze zweier Materialien kontinuierlich.

Dieses Potential besteht aus einem elektrischen, $-e\phi$, und einem nicht-elektrischen Teil, μ .

$$\tilde{\mu} = \mu - e\phi \quad (20)$$

wobei μ das chemische Potential ist.

Im Bändermodell stellt die Differenz, $\tilde{\mu} - \mu$ die Fermi-Energie E_f dar /8/ und daraus folgt

$$(\phi_a - \phi_c)_T = \left(\frac{1}{e}\right) \cdot [E_{fa}(T) - E_{fc}(T)] \quad (21)$$

wo $E_{fa}(T)$ und $E_{fc}(T)$ die Fermi-Energie des Materials a bzw. c bei der Temperatur T sind.

Aus Gleichungen (17), (19) und (21) ergibt sich:

$$V_{1,2} = - \frac{k}{e} \cdot \int_{T_0}^{T_h} \frac{E_{ta} - E_{fa}}{kT} \cdot dT - \frac{1}{e} \cdot \left(\int_{T_0}^{T_h} dE_{fa} + \frac{1}{e} \cdot E_{fa}(T_h) - \frac{1}{e} \cdot E_{fc}(T_h) \right) + \quad (22)$$

$$- \frac{k}{e} \cdot \left(\int_{T_h}^{T_c} \frac{E_{tc} - E_{fc}}{kT} \cdot dT - \frac{1}{e} \cdot \left(\int_{T_h}^{T_c} dE_{fc} + \frac{1}{e} \cdot E_{fc}(T_c) - \frac{1}{e} \cdot E_{fa}(T_c) \right) - \frac{k}{e} \cdot \left(\int_{T_c}^{T_0} \frac{E_{ta} - E_{fa}}{kT} \cdot dT + \frac{1}{e} \cdot \left(\int_{T_c}^{T_0} dE_{fa} \right) \right) \right)$$

E_f verläuft kontinuierlich in den Materialien a und c und daher ist:

$$\int_{T_0}^{T_h} dE_{fa} = E_{fa}(T_h) - E_{fa}(T_0) \quad ; \quad \int_{T_h}^{T_c} dE_{fc} = E_{fc}(T_c) - E_{fc}(T_h) \quad ; \quad (23)$$

$$\int_{T_c}^{T_0} dE_{fa} = E_{fa}(T_0) - E_{fa}(T_c).$$

Aus Gleichungen (22) und (23) folgt:

$$V_{1,2} = - \frac{\kappa}{e} \cdot \left[\int_{T_0}^{T_h} \frac{E_{ta} - E_{fa}}{\kappa T} \cdot dT + \int_{T_h}^{T_c} \frac{E_{tc} - E_{fc}}{\kappa T} \cdot dT + \int_{T_c}^{T_0} \frac{E_{ta} - E_{fa}}{\kappa T} \cdot dT \right]. \quad (24)$$

Wenn man betrachtet, daß

$$\int_{T_0}^{T_h} \frac{E_{ta} - E_{fa}}{\kappa T} \cdot dT + \int_{T_c}^{T_0} \frac{E_{ta} - E_{fa}}{\kappa T} \cdot dT = - \int_{T_h}^{T_c} \frac{E_{ta} - E_{fa}}{\kappa T} \cdot dT, \quad (25)$$

kann die Gleichung (24) geschrieben werden als

$$V_{1,2} = - \frac{\kappa}{e} \cdot \int_{T_h}^{T_c} \frac{E_{tc} - E_{fc} - E_{ta} + E_{fa}}{\kappa T} \cdot dT. \quad (26)$$

Der Seebeck-Koeffizient $\alpha_{ca}(T)$ ist gegeben durch /7/

$$\alpha_{ca}(T) = \frac{dV_{1,2}}{dT}. \quad (27)$$

Aus den Gleichungen (26) und (27) ergibt sich:

$$\alpha_{ca}(T) = - \frac{\kappa}{e} \cdot \left(\frac{E_{tc} - E_{fc} - E_{ta} + E_{fa}}{\kappa T} \right). \quad (28)$$

$\alpha_{ca}(T)$ stellt den relativen Seebeck-Koeffizient von c in bezug auf das Material a dar. Nach Gleichung (3) ist der absolute Seebeck-Koeffizient von c bei der Temperatur T:

$$\alpha_c(T) = - \frac{\kappa}{e} \cdot \left(\frac{E_{tc} - E_{fc}}{\kappa T} \right). \quad (29)$$

Die Differenz $E_{tc} - E_{fc}$ ist die Aktivierungsenergie des Seebeck-Koeffizienten. Die Energie E_{tc} und E_{fc} sind mit dem Ausgangszustand $E_c = 0$ berechnet. Dann stellt die Aktivierungsenergie die Energie des Elektrons relativ zum Fermi-Niveau dar.

Die thermoelektrische Spannung wird durch die Elektronen verursacht, die mit Steigerung der Temperatur in das Leitfähigkeitsband gehoben werden. Bei höherer Temperatur besitzen die Elektronen eine höhere Energie als bei niedrigerer Temperatur. Die Elektronen bei höherer Temperatur diffundieren zur kälteren Seite und diese Bewegung verursacht eine Elektronen-Konzentrationsdifferenz zwischen der kälteren und wärmeren Seite. Diese Elektronen-Konzentrationsdifferenz schafft ein elektrisches Feld und daher fließt ein Strom durch das Material, bis der stationäre Zustand erreicht ist, bei dem der Nettostrom gleich Null wird. Die Potentialdifferenz zwischen der kälteren und wärmeren Seite in diesem Zustand wird thermoelektrische Spannung genannt. Mit steigender Temperatur wird die Leitfähigkeit größer, das bedeutet, daß die Konzentrationsdifferenzen stärker abgebaut und die Potentialdifferenzen geringer werden.

2.2. Diskussion der Sauerstoffumverteilung

2.2.1. Sauerstoff-Transport in UO₂ und (U,Pu)O₂

Versuche zur Bestimmung der Sauerstoffumverteilung in einem Temperaturgradienten wurden von verschiedenen Autoren /9 bis 15/ durchgeführt. Die Messungen von Christensen /9/ und Jeffs /10/ wurden an bestrahlten Brennstäben gemacht, die anderen an Proben von Uranoxid und Uran-Plutoniumoxid in out-of-pile Versuchen.

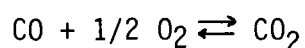
Die Messungen des Sauerstoff-Transportes zeigen, daß der Sauerstoff in dem Temperatur-Gebiet dieser Experimente in unterstöchiometrischen Oxiden zu den Brennstoffzonen mit niedrigen Temperaturen und in überstöchiometrischem Brennstoff in die umgekehrte Richtung wandert. Die Werte von in-pile und out-of-pile Messungen an Uranoxid und Uran-Plutoniumoxid unterscheiden sich nicht wesentlich.

Rand und Markin /16/ schlagen einen Sauerstoff-Transport in der Gas-Phase vor. Sie beobachteten, daß UO₂ und (U,Pu)O₂ einige ppm Kohlenstoff enthalten. Dieser Kohlenstoff kann als CO₂ und CO bei den hohen Temperaturen verflüchtigen und sich mit den anderen im Brennstoff anwesenden Gasen vermischen (vor allem mit den Spaltprodukten Xenon und Krypton).

Die Mischung dieser Gase füllt die Risse und die Poren des Brennstoffes und der Sauerstoff wird in diesem Falle durch Counterdiffusion von CO₂ und CO übertragen.

Betrachten wir z.B., was in einem überstöchiometrischen Brennstoff geschieht.

Das CO₂ diffundiert über die Gasphase von der kalten zu der warmen Brennstoffzone, wo es den Sauerstoff dem Festkörper überlässt. Das CO₂ wird in diesem Prozess zu CO reduziert und diffundiert dann zur kalten Brennstoffzone. Hier nimmt das CO den Sauerstoff vom Brennstoff und verändert sich hierbei in CO₂ nach folgender Reaktion:



Dieser Kreislauf von CO und CO₂ lässt keinen Kohlenstoff-Transport zu und bereichert nur solange die warme Brennstoffzone mit O₂, bis der stationäre Zustand erreicht ist. Die Rolle des CO₂ und CO kann in diesem Mechanismus auch von anderen Mischungen, z.B. H₂O-H₂ übernommen werden, die beim Sinterprozeß in den Brennstoff gelangen.

Das Rand und Markin-Modell der Sauerstoffumverteilung stützt sich auf die Annahme, daß die Mischungen $\text{CO}_2\text{-CO}$ oder $\text{H}_2\text{O-H}_2$ die O_2 -Träger sind. Aber dieser Prozeß ist nur in einem überstöchiometrischen Brennstoff effektiv. Wenn die Partialdrücke von CO_2 und H_2O sehr niedrig sind, wie im Falle eines unterstöchiometrischen Brennstoffes, spielt dieser Prozeß eine untergeordnete Rolle.

Aitken /17/ betrachtet neben der Sauerstoff-Diffusion in der Gas-Phase auch die Diffusion im Festkörper.

Der Parameter y in $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-y}$ ändert sich nach seinem Modell mit der Temperatur durch:

$$\ln y = \frac{Q^*}{RT} + \text{Konst.} \quad (30)$$

Q^* = Überführungswärme

R = Gas-Konstante

Der Wert von Q^* setzt sich aus Größen, welche die Thermodiffusion im Festkörper und den Sauerstofftransport in der Gasphase bestimmen, zusammen. Der Transport in der Gasphase überwiegt in den Brennstoffzonen, wo Risse und Kanäle zahlreich sind, in den dichten Zonen dagegen die Sauerstoff-Diffusion in Festkörpern.

Das Modell von Bober-Schumacher /2/ stützt sich auf die Diffusion in Festkörpern. Sie beobachten, daß der Sauerstoff auch in sehr dichten überstöchiometrischen Uran-Plutoniumoxiden wandert. Wenn es keine Risse und Kanäle entlang des Temperaturgradienten gibt, ist die Sauerstoffumverteilung über die Gasphase unmöglich. Es wird von ihnen festgestellt, daß der Sauerstoff-Transport durch Thermodiffusion in der festen Phase über Leerstellen und Zwischengitterplätzen geschieht. Außerdem wird angenommen, daß die Sauerstoffumverteilung von den thermoelektrischen Kräfte beeinflusst wird.

Durch Messungen für die Bestimmung der Sauerstoffumverteilung haben Sari und Schumacher /11/ festgestellt, daß Sauerstoff auch in Proben mit hoher Dichte (bis 96% der theoretischen Dichte) transportiert wird. Kanäle und Risse werden bei hohen Temperaturen in sehr kurzer Zeit gefüllt und der Sauerstofftransport ist nur durch die Festkörperphase möglich. Deshalb wird in dieser Arbeit das Modell von Bober und Schumacher betrachtet.

2.2.2. Thermodiffusion

In einem homogenen System, das verschiedene Komponenten enthält, findet im Temperaturgradienten eine Entmischung der Komponenten statt, die ihre Ursache in der Thermodiffusion hat. Sie wird durch Kräfte hervorgerufen, die eine Verschiebung der Komponenten in Richtung des Temperaturgradienten oder entgegen dieser Richtung bewirken. Diese Kräfte werden charakterisiert durch die bei gerichteter Diffusion einer Komponente transportierte Energie, die Überführungswärme genannt wird. Der Substanztransport erfolgt stets so, daß die Überführungswärme von Orten höherer Temperatur nach Orten tieferer Temperatur strömt /1/.

Eine generelle Beschreibung der Thermodiffusion kann durch die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse erreicht werden. Diese Prozesse können durch lineare Beziehungen zwischen den Kräften und Flüssen, beschrieben werden /18/:

$$\begin{aligned} J_K &= \sum_{J=1}^n a_{KJ} \cdot X_J + a_{Kq} \cdot X_q, \\ J_q &= \sum_{J=1}^n a_{qJ} \cdot X_J + a_{qq} \cdot X_q, \end{aligned} \quad (\kappa = 1, 2, \dots, n) \quad (31)$$

J_K und J_q = Materie- und Wärmeflüsse,
 X_J und X_q = thermodynamische Kräfte,
 a_{KJ} , a_{Kq} , a_{qJ} , a_{qq} = phänomenologische Koeffizienten.

Die Kräfte X_J und X_q können wie folgt definiert werden:

$$\begin{aligned} X_J &= - \nabla \tilde{\mu}_J \\ X_q &= - \frac{\nabla T}{T} \end{aligned} \quad (32)$$

wo $\tilde{\mu}_J$ das elektrochemische Potential pro Mol ist, das durch die Gleichung (20) definiert wird.

Eine vollständige Beschreibung der Thermodiffusion auf der Basis der irreversiblen Thermodynamik kann man in den Abhandlungen von de Groot /27/ und de Groot-Mazur /19/ finden.

2.2.3. Sauerstoffumverteilung

Uranoxid und Uran-Plutonium-Mischoxid sind ionische Kristalle, in denen positiv geladene Metallionen von Uran oder Plutonium und negativ geladene Sauerstoffionen durch die Coulombanziehung zusammen gehalten werden. Die Einheitszelle der Kristalle von UO_2 und $(U,Pu)O_2$ ist die des Fluoritgitters und besteht aus einem kubischen Sauerstoff-Untergitter, das von einem kubisch-flächenzentriertem Metallgitter umgeben ist. (Abb.3).

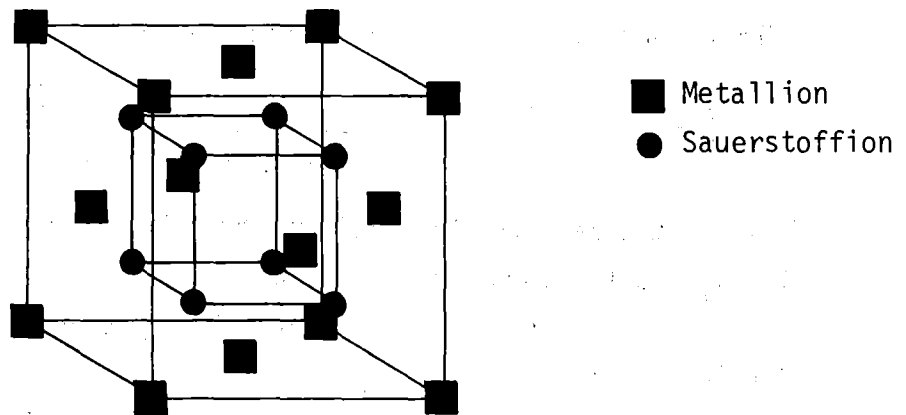


Abbildung 3 Einheitszelle des Fluoritgitters

Im idealen ungestörten Kristall enthält eine Einheitszelle 8 Sauerstoffionen und 4 Metallionen, so daß der ideale Kristall die Zusammensetzung $(U,Pu)O_2$ hat. Ein idealer ungestörter Kristall ist nur am absoluten Nullpunkt thermodynamisch stabil, bei allen Temperaturen oberhalb von 0 K treten spontan Gitterfehler auf. In UO_2 und $(U,Pu)O_2$ stellen die Zwischengitterionen und die Leerstellen von Sauerstoff die Gitterfehler dar.

Für exakt stöchiometrisches Oxid sind die Konzentrationen von Sauerstoff-leerstellen und Sauerstoffzwischengitterionen etwa gleich groß. In überstöchiometrischem UO_{2+y} und $(U,Pu)O_{2+y}$ ($y =$ Stöchiometrieabweichung) sind die Zwischengitter-Sauerstoffionen die dominierende Defektart, in unterstöchiometrischem $(U,Pu)O_{2-y}$ sind die Sauerstoffleerstellen die überwiegende Defektart.

Die Gleichungen (31) sind benützt worden, um Thermodiffusion der Sauerstoffleerstellen und der Zwischengitter-Sauerstoffionen zu beschreiben /2/. Bober u. Schumacher /2/ haben die Verteilung der Gitterdefekte in einem Temperaturgradienten für den stationären Zustand aus dem Sauerstoffleerstellenfluß im Sauerstoff-Untergitter von $(U,Pu)O_{2-y}$ berechnet.

$$J_v = -N^* \cdot D_v \left[\nabla x_v + \frac{(1-x_v) \cdot x_v}{1 + (\partial \ln \gamma_v / \partial \ln x_v)} \cdot \frac{Q_v^*}{RT^2} \cdot \nabla T \right], \quad (33)$$

während der Fluß der Zwischengitter-Sauerstoffionen in UO_{2+y} und $(U,Pu)O_{2+y}$ ist:

$$J_i = -N^* \cdot D_i \cdot \left[\nabla x_i + \frac{x_i}{1 + (\partial \ln \gamma_i / \partial \ln x_i)} \cdot \frac{Q_i^*}{RT^2} \cdot \nabla T \right] \quad (34)$$

N^* = gesamte Zahl der Gitterplätze bzw. Zwischengitterplätze im Einheitsvolumen,
 D_v, D_i = Diffusionskoeffizient der Sauerstoffleerstellen bzw. -Zwischengitterionen im Sauerstoff-Untergitter,

γ = Aktivitäts-Koeffizient,

Q_v, Q_i = molare Überführungswärme von Sauerstoff-Leerstellen bzw. -Zwischengitteratomen,

R = Gas-Konstante,

T = absolute Temperatur,

x_v, x_i = Molbruch der Sauerstoff-Leerstellen bzw. -Zwischengitterionen im Sauerstoff-Untergitter.

x_v und x_i sind mit der Stöchiometrieabweichung durch folgende Gleichungen verknüpft:

$$\begin{aligned} x_v &= -y/2 \\ x_i &= y \end{aligned} \quad (35)$$

Im stationären Zustand gilt:

$$\operatorname{div} J + \frac{\partial x}{\partial t} = 0 \quad (36)$$

Die Sauerstoffbeweglichkeit ist so groß, daß der stationäre Zustand nach einer kurzen Zeit erreicht wird; dann ist der Strom gleich Null und man erhält die Soret Koeffizienten, die die Verteilung der Leerstellen bzw. Zwischengitterionen für den stationären Zustand beschreiben.

Für die unterstöchiometrischen Oxide gilt damit

$$\frac{1}{y} \cdot \frac{\nabla y}{\nabla T} = \frac{1 - (y/2)}{1 + 2 \cdot (\partial \ln \gamma / \partial \ln y)} \cdot \frac{Q_v^*}{RT^2} \quad (37)$$

und für die überstöchiometrischen Oxide:

$$\frac{1}{y} \cdot \frac{\nabla y}{\nabla T} = \frac{1}{1 + (\partial \ln \gamma / \partial \ln y)} \cdot \frac{Q_i^*}{RT^2} \quad (38)$$

wobei x durch y entsprechend nach den Gleichungen (35) ersetzt ist.

Für eine verdünnte Lösung gilt:

$$\ln \frac{y_2}{y_1} = \frac{Q^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (39)$$

wo y_2 und y_1 die Stöchiometrieabweichung bei den Temperaturen T_2 bzw. T_1 sind und Q^* als konstant betrachtet wird.

Die Kraft, die auf den Sauerstoff bei der Thermodiffusion wirkt, hat zwei Komponenten, eine, deren Wirkung auf den Gitterkräften und eine zweite, deren Wirkung auf den thermoelektrischen Kräften beruht.

Daher besteht auch die Überführungswärme aus zwei Teilen /2/:

$$Q^* = Q_g^* - \frac{Z \cdot T \cdot \nabla \phi}{\nabla T} \quad (40)$$

Z = elektrische Ladung, die durch ein Mol von Sauerstoff-Leerstellen oder Zwischengitterionen transportiert wird

$\nabla \phi / \nabla T$ = Seebeck-Koeffizient.

Q_g^* stellt den Beitrag der Gitterkräfte dar, $Z \cdot T \cdot \nabla \phi / \nabla T$ den Beitrag der thermoelektrischen Kräfte.

3. Bisherige Ergebnisse der Messung von Seebeck-Koeffizienten

In diesem Kapitel werden nur die letzten Literatur-Ergebnisse über den Seebeck-Koeffizient von Uranoxid und Uran-Plutonium-Mischoxid betrachtet, weil die ersten Versuche über die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Materialien mit Stoffen erzielt wurden, deren Vorbereitung, Reinheit und Struktur unsicher waren.

Der Seebeck-Koeffizient als Funktion der Temperatur wurde in UO_2 von mehreren Autoren bestimmt und es ergibt sich ein gewisser Einklang zwischen den verschiedenen Ergebnissen /21-26/. Die Daten für $(U,Pu)O_2$ sind zu wenig und ungleich /27,28/. Außerdem kennt man für UO_2 diesen Koeffizienten bis ungefähr 1500 K. Für $(U,Pu)O_2$ liegen Messungen bis 1000 K vor. In Abbildung 4 sind die bekannten Seebeck-Koeffizienten von fast stöchiometrischem UO_{2+y} ($y < 0.001$) wiedergegeben. Diese Kurven zeigen die selben Eigenschaften:

- α nimmt bis ungefähr 800 K ab
- α bleibt konstant zwischen 800 K und 1100 K
- α nimmt oberhalb 1100 K ab
- es ist zu erwarten, daß α bei etwa 1400 K negativ wird.

Alle Autoren sind der gleichen Meinung, daß die elektrischen Eigenschaften von UO_2 typisch die eines Halbleiters sind. Bis 1400 K ist α positiv und darum ist die elektrische Leitfähigkeit vom p-Typ, aus den Kurvenverläufen von Abb. 4 ist zu erwarten, daß die elektrische Leitfähigkeit ab 1400 K vom n-Typ ist.

Aronson /21/ mißt α als Funktion der Temperatur und des O/M Verhältnisses in UO_{2+y} zwischen 800 K und 1400 K. Die Ergebnisse von Aronson werden in Abb. 4 und 5 gezeigt. Durch seine Ergebnisse beweist Aronson:

- 1) Die elektrische Leitfähigkeit in UO_{2+y} wird durch den Sprung eines Elektrons von einem Kation U^{4+} zu einem Kation U^{5+} oder den Sprung einer positiven Leerstelle in umgekehrter Richtung verursacht.

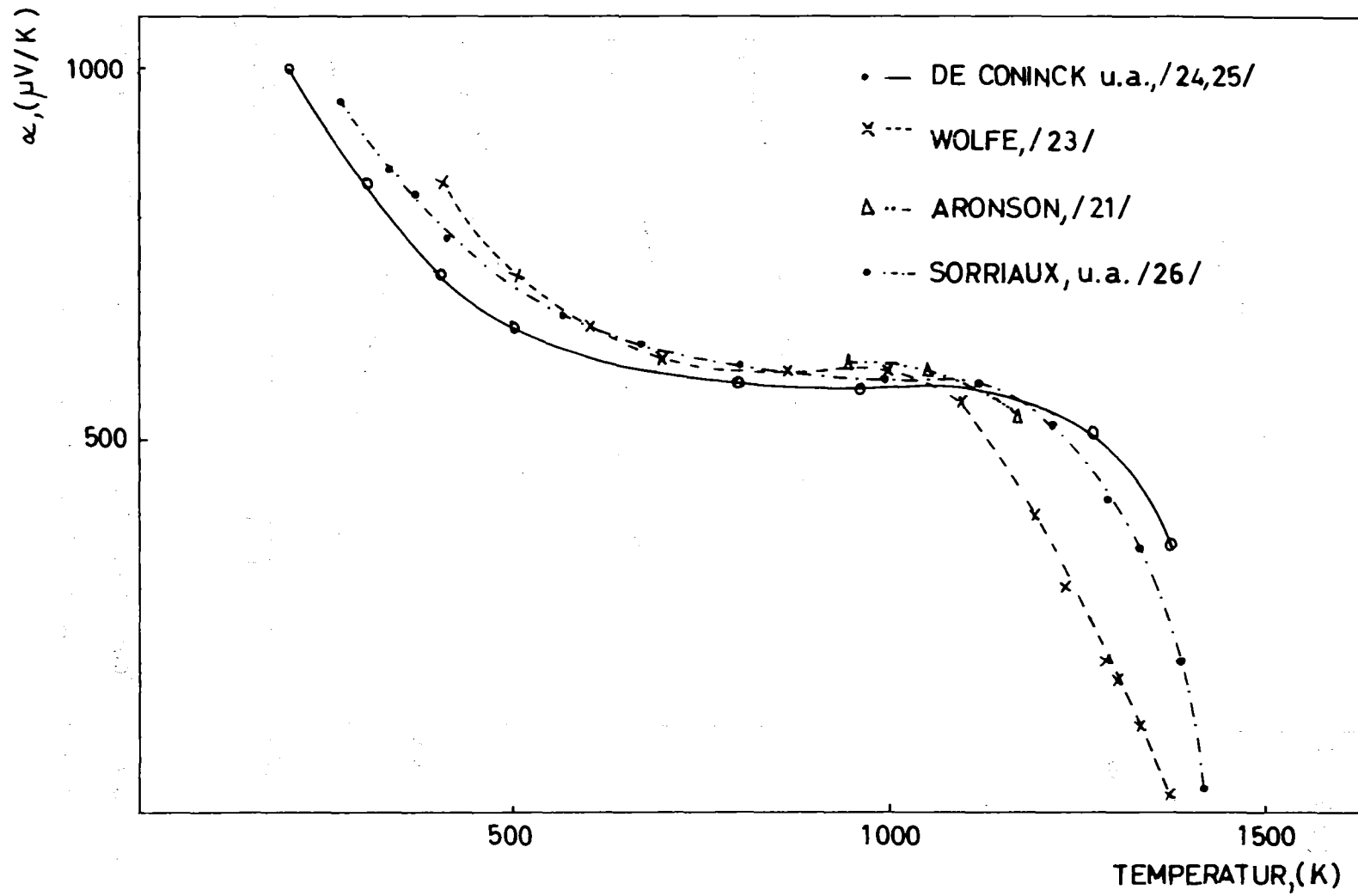


Abb. 4 Bisherige Ergebnisse des Seebeck-Koeffizienten in UO_{2+y} , ($y < 0.001$).

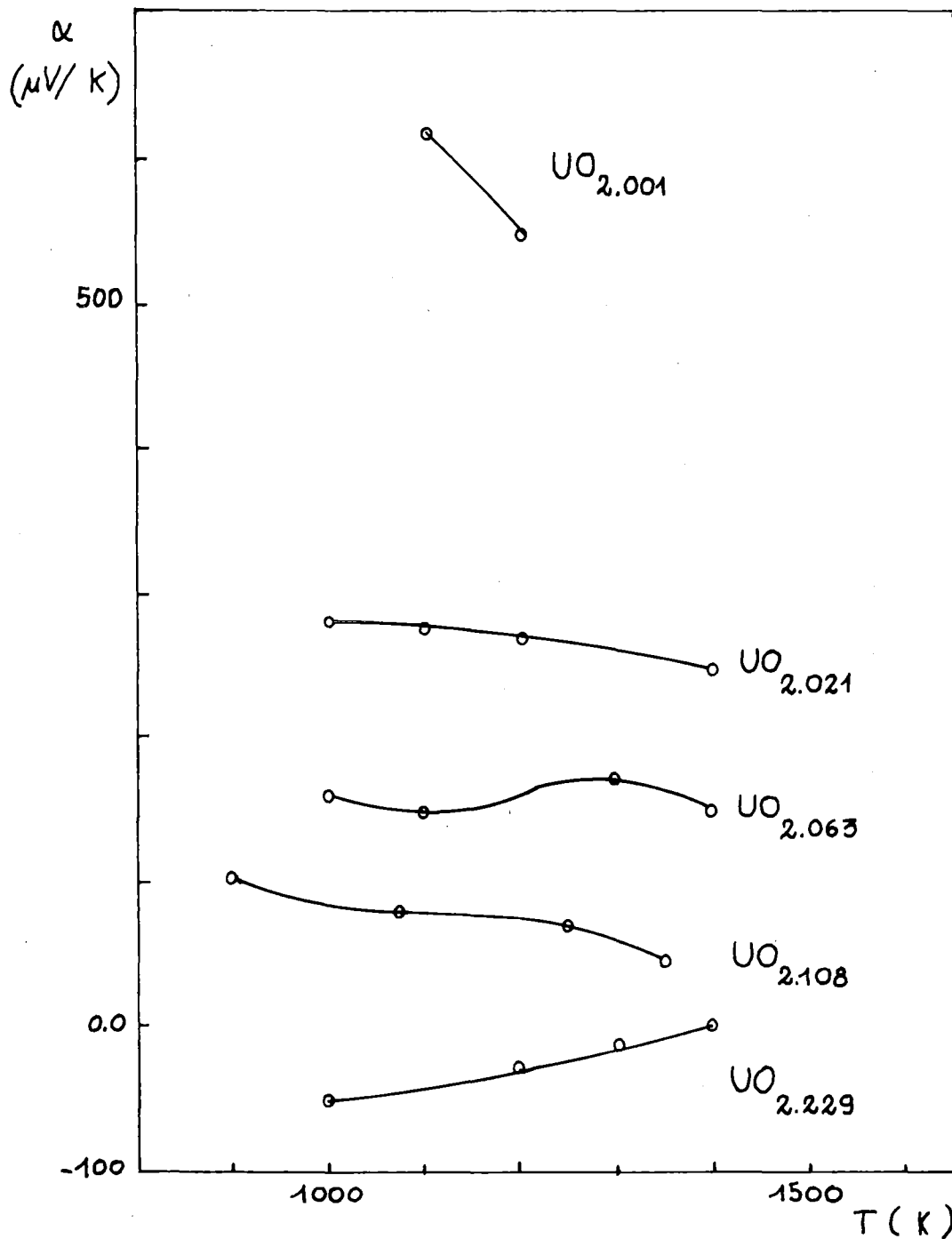


Abb.5 Seebeck-Koeffizient von UO_{2+y} als Funktion der Temperatur berechnet aus den Messwerte von Aronson / 21 /.

- 2) Die Anionen O^{2-} in den Zwischengitterstellen (wenn $O/U > 2$, d. h. $y > 0$ in UO_{2+y}) begünstigen das in Punkt 1 beschriebene Verhalten der Elektronen. Wie man aus den experimentellen Ergebnissen ersehen kann, nimmt α mit zunehmender Temperatur ab:

$$\alpha = \frac{k}{e} \cdot \log \left[\frac{1-2y}{2y} \right] , \quad (41)$$

k = Boltzmann Konstante,

e = Ladung des Elektrons,

y = Stöchiometrieabweichung.

- 3) Die ionische Leitfähigkeit, die von den Anionen O^{2-} herkommt, ist sehr schwach und daher vernachlässigbar. Der letzte Punkt ist darin begründet, daß die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit viel kleiner ist als die Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion der Sauerstoffatome und Uranatome.

Belle /22/ berechnet die ionische und elektronische Transportzahl und zeigt auf Grund der Messungen über die elektrische Leitfähigkeit von UO_2 , daß der ionische Beitrag bis 1300 K sehr klein ist.

Wolfe /23/ mißt die E.M.K. und die elektrische Leitfähigkeit zwischen 750 K und 1700 K und schließt sich auf Grund seiner Messungen den Aussagen Aronsons /21/ über den Leitfähigkeitsmechanismus an.

Devresse und andere /24,25/ bestimmen α in Einkristallen von UO_2 zwischen 150 K und 1000 K und finden, daß α abhängig von $1/T$ ist:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(A + \frac{E}{KT} \right) , \quad (42)$$

A = Konstante,

T = Temperatur in K,

E = Aktivierungs-Energie von Seebeck-Koeffizienten,

Devresse und andere nehmen an, daß die Energie E zum größten Teil aus der Aktivierungs-Energie für die Erzeugung freier Ladungsträger und außerdem derjenigen für den Transport der Ladungsträger besteht.

Sorriaux und Djerassi /26/, die den Seebeck-Koeffizienten zwischen 300 K und 1400 K gemessen haben, erhalten für α den Ausdruck

$$\alpha = \frac{\kappa}{e} \cdot \left[\frac{E_A}{2 \cdot kT} + \frac{3}{4} \text{Log } T + B \right] \quad (43)$$

worin B eine Konstante abhängig von der wirklichen Masse der Ladungsträger ist. Für die Energie des Akzeptoren-Niveaus erhalten die Autoren:

$$E_A = 0.34 \text{ eV. } \pm 0.02$$

Die Gleichung (41) zeigt die Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Stöchiometrieabweichung und die Gleichungen (42), (43) diejenige von der Temperatur.

In letzten Teil dieses Kapitels werden die Ergebnisse für das $(U,Pu)O_2$ diskutiert. Die ersten erschienen Daten kommen von Baily und Lyon /27/. Obwohl diese Messungen nur bei niedriger Temperatur (60°C) gemacht wurden, lassen sich die Größenordnung des Seebeck-Koeffizienten und seine Abhängigkeit vom O/M Verhältnis erkennen. In Abb 6a und 6b sind die Ergebnisse von Baily und Lyon /27/ wiedergegeben. Je größer die Konzentration von PuO_2 in $(U,Pu)O_2$ ist, desto kleiner wird α . Der Seebeck-Koeffizient wird negativ, wenn der Gehalt von PuO_2 etwa 70 % ist. Die Extrapolation der Daten von Abb 6a zeigt, daß für reines PuO_2 α negativ ist. Masayoshi-Kurihara /28/ messen die E.M.K. und die elektrische Leitfähigkeit in $(U,Pu)O_{2-y}$. Die Daten dieser Autoren sind in Abb 7 zu sehen. Man sieht, daß α sich für verschiedene Konzentrationen von PuO_2 in unterstöchiometrischem $(U,Pu)O_2$ mit steigender Temperatur nicht wesentlich ändert. Diese Ergebnisse sind unvereinbar mit denjenigen von Baily-Lyon. Für den Unterschied gibt es keine Erklärung, obwohl die von Masayoshi und Baily gegebenen Werte von α jeweils auf Platinum oder Nickel und Silber bezogen sind.

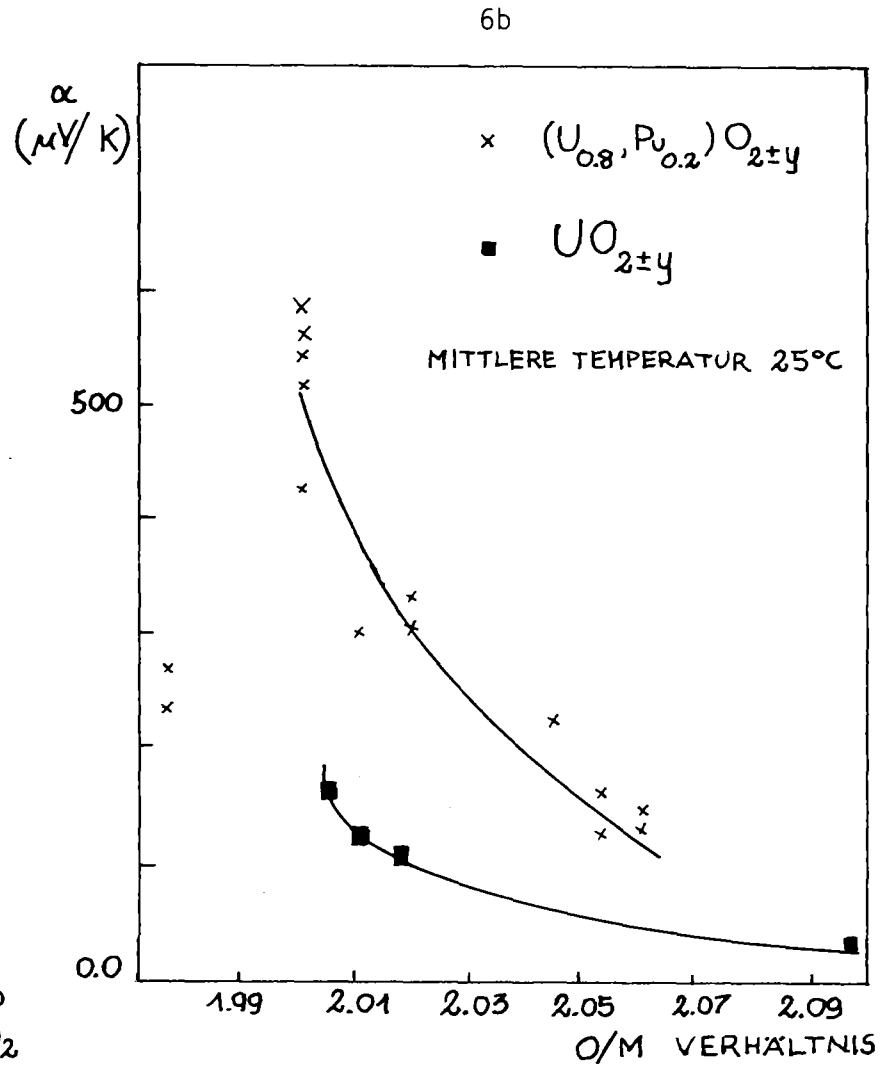
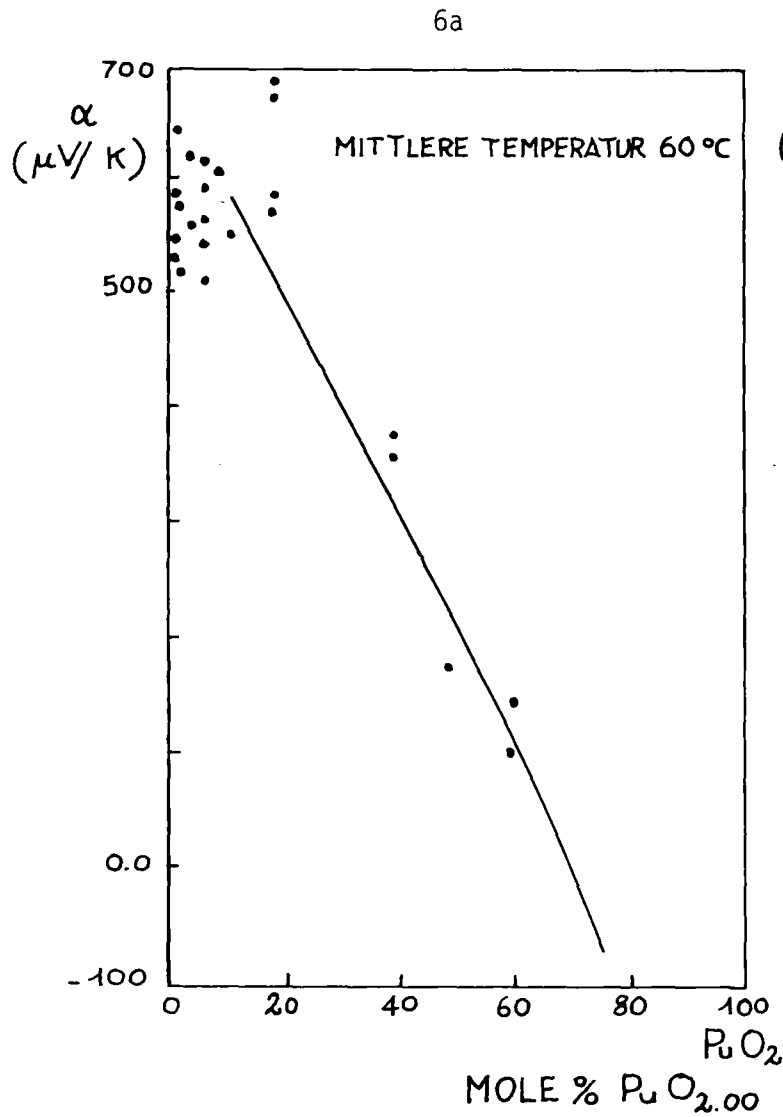


Abb. 6 Relativer Seebeck-Koeffizient von $(\text{U}_{1-x}, \text{Pu}_x)\text{O}_2$ als Funktion des Pu-Inhaltes a) und von UO_{2+y} , $(\text{U}_{0.8}, \text{Pu}_{0.2})\text{O}_{2\pm y}$ als Funktion des O/M Verhältnisses b) gemessen von Baily-Lyon /27/.

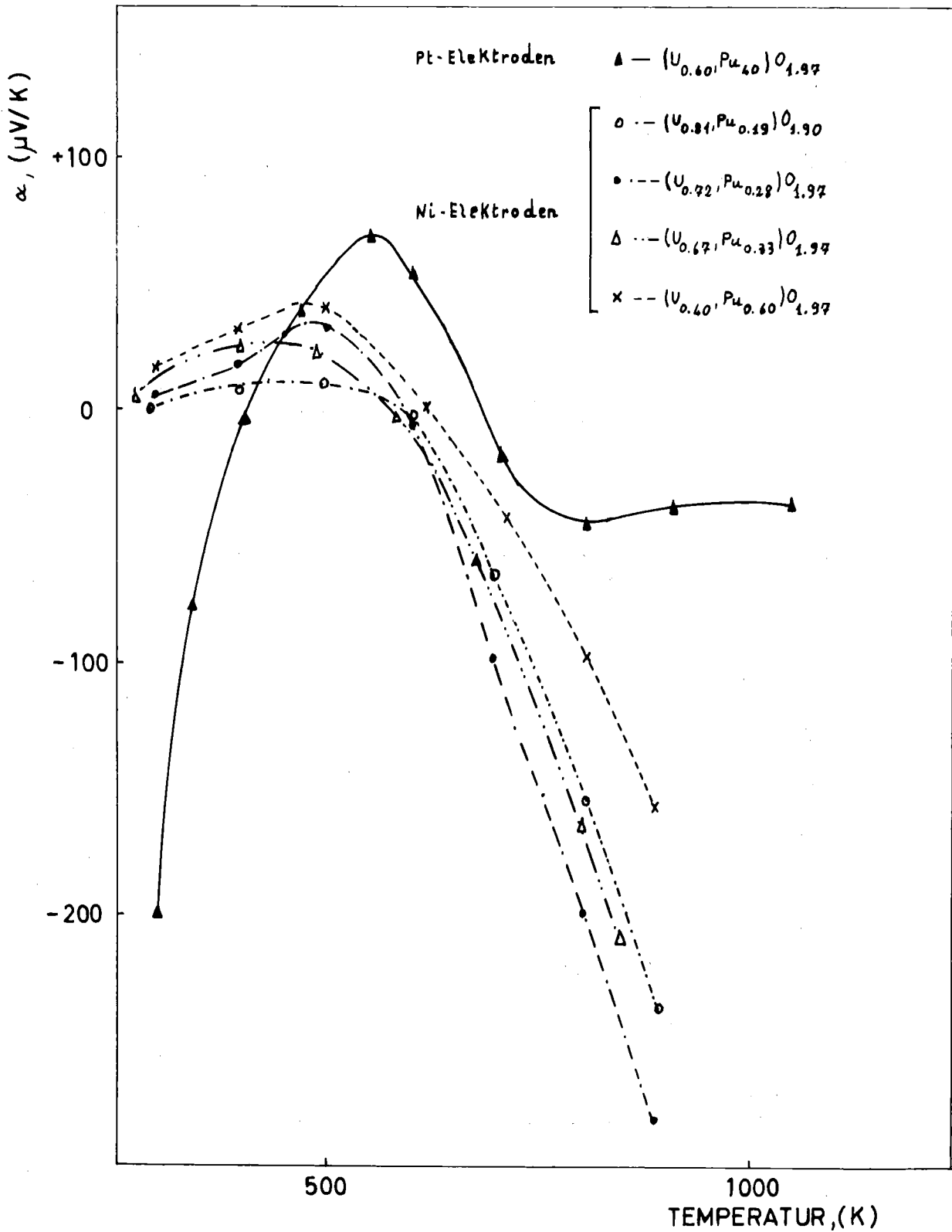


Abb. 7 Relativer Seebeck-Koeffizient von $(\text{U}_{1-x}, \text{Pu}_x)\text{O}_{2-y}$ als Funktion der Temperatur nach Messungen von Masayoshi-Kurihara /28/.

Die Kurven zeigen außerdem, daß die relativen Seebeck-Koeffizienten in bezug auf Pt und Ni für höhere Temperaturen stark voneinander abweichen, obwohl die absoluten Koeffizienten von Pt und Ni gering sind.

Aus Kapitel 2.1.1 ist bekannt, daß die absoluten und relativen Werte von α durch Gleichung (3) verbunden sind. Es ist:

$$\begin{cases} \alpha = \alpha'_{Ni} - \alpha_{Ni} \\ \alpha = \alpha'_{Pt} - \alpha_{Pt} \end{cases} \quad (44)$$

wo: α = absoluter Seebeck-Koeffizient von (U,Pu)O₂,
 $\alpha'_{Ni}, \alpha'_{Pt}$ = relative Seebeck-Koeffizienten von (U,Pu)O₂
in bezug auf Ni und Pt,
 α_{Ni}, α_{Pt} = absolute Seebeck-Koeffizienten von Ni und Pt.

Aus den Gleichungen (44) folgt:

$$\alpha_{Ni} - \alpha_{Pt} = \alpha'_{Ni} - \alpha'_{Pt} \quad (45)$$

Die Messungen von Masayoshi ergeben eine Differenz (45) von $\approx 200 \mu\text{V/K}$ in dem niedrigen Temperaturbereich, während diese nach den Daten von Nystrom (29) und Roeser-WenseI (30) ungefähr $15 \mu\text{V/K}$ ist. Ein solcher Unterschied ist nicht schwer zu erklären. Masayoshi gibt in seinem Bericht den Anfangs- (1.95) und End-Wert (1.99) des O/M Verhältnisses der Probe. Die Werte des Seebeck-Koeffizienten sind auf den mittleren O/M Wert für jede Temperatur bezogen. Außerdem steigt die Temperatur während der Messungen sehr langsam (1.2 bis 2.6 K/Minute). In diesem Fall mißt der Autor besonders bei hohen Temperaturen, außer dem Seebeck-Koeffizient auch noch die Umverteilung des Sauerstoffes durch Thermoeffusion. Das verringert den Meßwert.

4. Messprinzip

In Abbildung 9 ist das Schema für die Messungen der Temperaturen und der thermoelektrischen Spannung dargestellt.

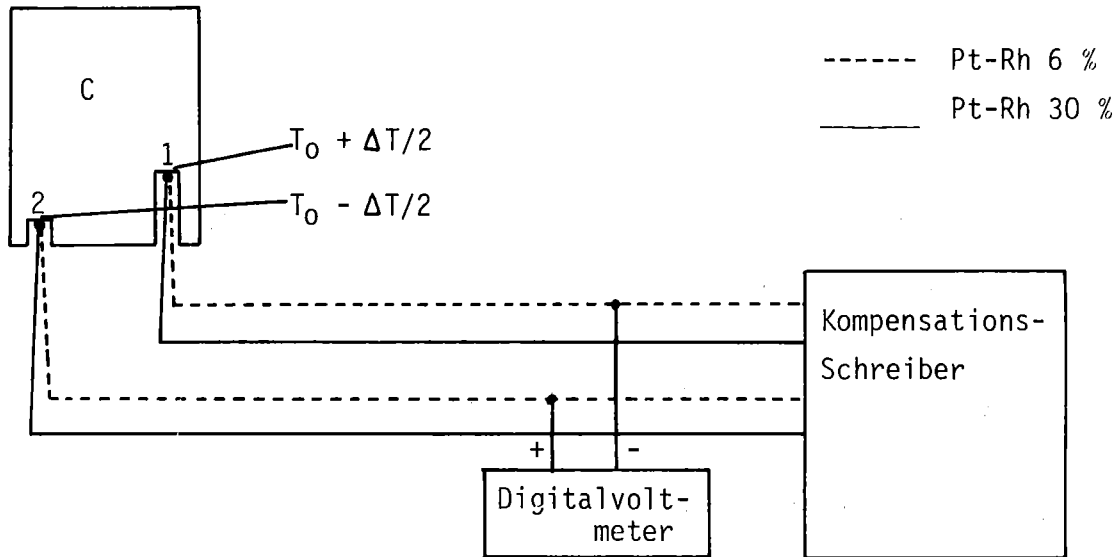


Abb. 8 Prinzip der Messung der thermoelektrischen Kraft und der Temperaturen in Proben aus UO_2 oder $(U,Pu)O_2$.

Für die Messungen werden zwei Thermoelemente EL 18 benützt, deren Grundwerte der Thermospannung bekannt sind. Ein Thermoelement EL 18 wird aus Schenkeln von Pt-Rh 6 % und Pt-Rh 30 % zusammengesetzt. Die Temperaturen an den Punkten 1 und 2 der Probe werden durch einen Kompensations-Schreiber registriert. Die thermoelektrische Kraft in der Probe C wird in bezug auf die Schenkel Pt-Rh 6 % (gestrichelte Linie in Abb.9) gemessen und durch ein Digitalvoltmeter angegeben.

Für den relativen Seebeck Koeffizienten von C, α_{cr} , bezüglich Pt-Rh 6 % gilt entsprechend Gleichung 1:

$$\alpha_{cr} = \frac{\Delta V_{1,2}}{\Delta T_{1,2}} \quad (46)$$

$\Delta V_{1,2}$ = Thermospannung, gemessen mit dem Digitalvoltmeter

$\Delta T_{1,2}$ = Temperaturdifferenz zwischen den Punkten 1 und 2.

Man ersetzt die Temperaturdifferenz durch die Thermospannungen V_w und V_k , die direkt mit dem Kompensations-Schreiber registriert werden.

$$\Delta T_{1,2} = \frac{V_w - V_k}{\alpha_{EL18}} \quad (47)$$

V_w, V_k = Thermospannungen, die die Temperaturen am warmen bzw. kalten Punkt darstellen,

$\alpha_{EL 18}$ = Seebeck-Koeffizient des Thermoelementes EL 18 bei der Temperatur T_0 .

Dann ergibt sich

$$\alpha_{cr} = \alpha_{EL 18} \cdot \frac{\Delta V_{1,2}}{V_w - V_k} \quad (48)$$

Es muß darauf geachtet werden, daß der Schenkel des Thermoelementes, das die Temperatur am kalten Punkt mißt, mit dem positiven Pol des Digitalvoltmeters verbunden wird, damit $\Delta V_{1,2}$ mit richtigem Vorzeichen gemessen wird. Der Fehler von α_{cr} kann durch das Fehlerfortpflanzungsgesetz bestimmt werden. Die Meßfehler, die auf die Ungenauigkeiten der Meßinstrumente zurückzuführen sind, betragen für V_w und V_k 0.5% bis 1% und für $\Delta V_{1,2}$ 1 % bis 1.5 %.

Aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich /31/, daß der relative mittlere Fehler der Größe α_{cr} durch die relativen mittleren Fehler der Größen V_w, V_k und $\Delta V_{1,2}$ dargestellt werden kann:

$$\mu_{\alpha} = \sqrt{(\mu_{V_w})^2 + (\mu_{V_k})^2 + (\mu_{\Delta V_{1,2}})^2} \quad (49)$$

μ_{α} = relativer mittlerer Fehler von α_{cr} ,

μ_{V_w}, μ_{V_k} = relativer mittlerer Fehler in der Messung von V_w bzw. V_k ,

$\mu_{\Delta V_{1,2}}$ = relativer mittlerer Fehler in der Messung von $\Delta V_{1,2}$

Der Meßfehler stellt den relativen mittleren Fehler für V_W , V_K und $\Delta V_{1,2}$ dar und daher haben μ_{VW} , μ_{VK} und $\mu_{\Delta V_{1,2}}$ einen maximalen Wert:

$$\mu_{VW} = \mu_{VK} = 0.01; \mu_{\Delta V_{1,2}} = 0.015 \quad (50)$$

Durch die Gleichungen (49) und (50) erhält man den höchsten Wert von μ :

$$\mu = \sqrt{2 (0.01)^2 + (0.015)^2} = 0.025 \quad (51)$$

Der maximale relative mittlere Fehler in der Messung des Seebeck-Koeffizienten ist also ± 2.5 %.

5. Beschreibung der Anlage

Die thermische Behandlung der Proben aus Uranoxid und Uran-Plutonium-Mischoxiden wird mit einer induktiv beheizten Anlage durchgeführt. Sie besteht aus einem speziellen Vakuum-Induktionsofen, der in einem Handschuhkasten eingebaut ist, und dem außerhalb stehenden HF-Generator (Abb. 9 und 10). Auf dem Tisch neben dem Handschuhkasten befinden sich die Geräte für die Messung der Temperaturen und der thermoelektrischen Kräfte und für die Kontrolle des Hochvakuumumpstands. Die Steuereinrichtung für den HF-Sender ist auf dem Pult links vom Handschuhkasten zu sehen.

Eine Prinzipskizze des Induktionsofens ist in Abb.11 wiedergegeben. Der Ofen befindet sich in einem wassergekühlten Hochvakuumrezipienten (1), dessen Grundplatte die Meßanordnung trägt. Die Anordnung enthält ein Zirkoniumoxidrohr (2), dessen äußerer und innerer Durchmesser 1,2 cm, bzw. 0.6 cm ist. Dieses Rohr ist in einer gekühlten Kupferspannzange (3) eingespannt und reicht mit seinem oberen Ende bis 0.5 cm unter die Induktionsspule (4). Auf dem Zirkoniumoxidrohr steht der Probenbehälter (5), auf dem ein Zylinder aus Zirkoniumoxid (6) sitzt.

Die Thermopaare drücken den Probenbehälter mit Federn nach oben und man verdreht die Schraube (7), um den Probenbehälter auf dem Zirkoniumoxidrohr wieder aufzusetzen. Mit Hilfe dieser Schraube kann man die Kraft regeln, welche das Zirkoniumoxidrohr und den Probenbehälter nach unten drückt.

Die Induktionsspule ist über die koaxiale Vakuumdurchführung (8) und den koaxialen Leiter (9) mit dem HF-Generator und einer Kühlwasserversorgung verbunden. Die Grundplatte des Rezipienten enthält einen Vakuumstutzen (10), der auch als Gaseintrittsöffnung dient.

Der Probenbehälter ist ein Zylinder aus Wolfram für die Behandlung der unterstöchiometrischen Proben. Das Wolfram hat einen sehr hohen Schmelzpunkt (3685 K) und reagiert nicht mit unterstöchiometrischem Uran-Plutoniumoxid bis 2100 K. Für die Behandlung von stöchiometrischem UO_2 und $(U,Pu)O_2$ und überstöchiometrischem Mischoxid wird ein Probenbehälter aus Iridium (Schmelzpunkt 2685 K) benützt, weil das Wolfram

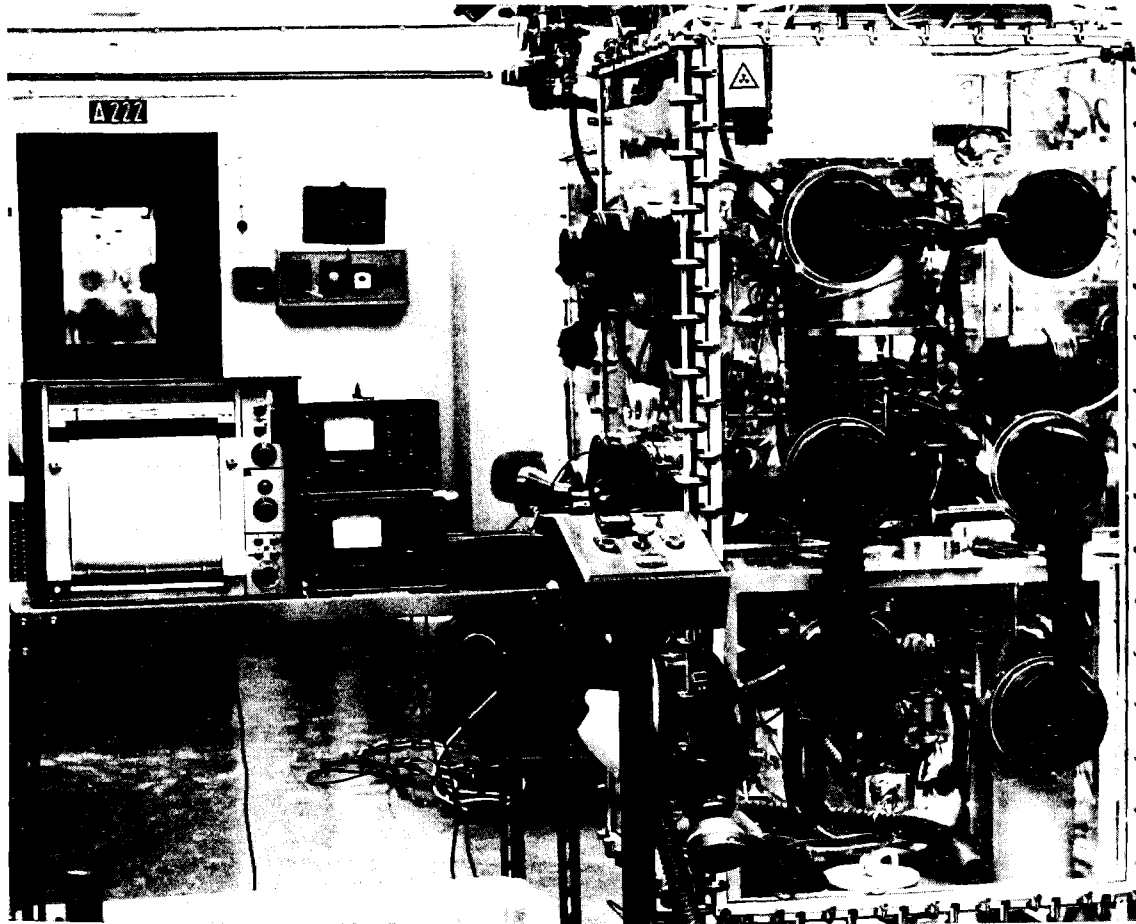


Abb. 9 Ansicht der Versuchsanlage und des Meßaufbaus

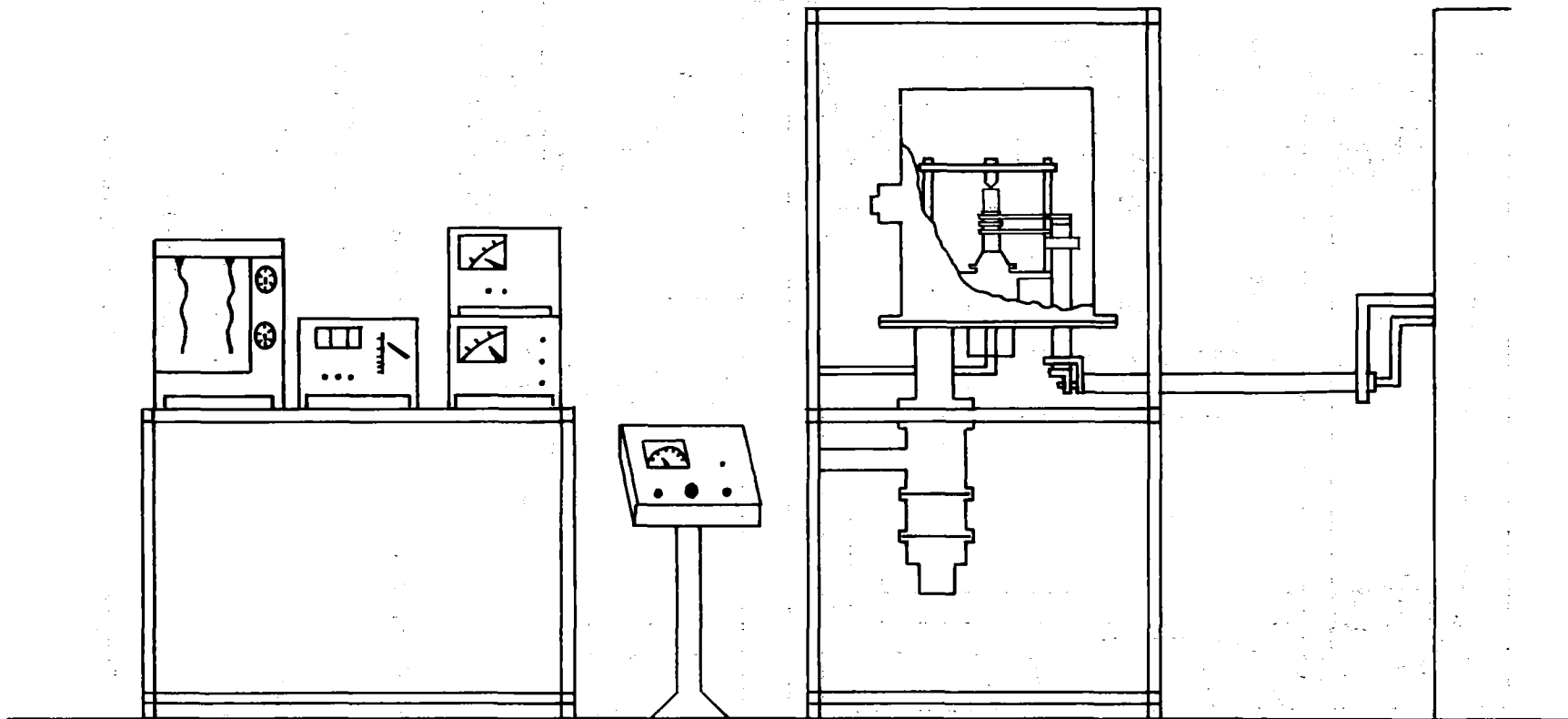
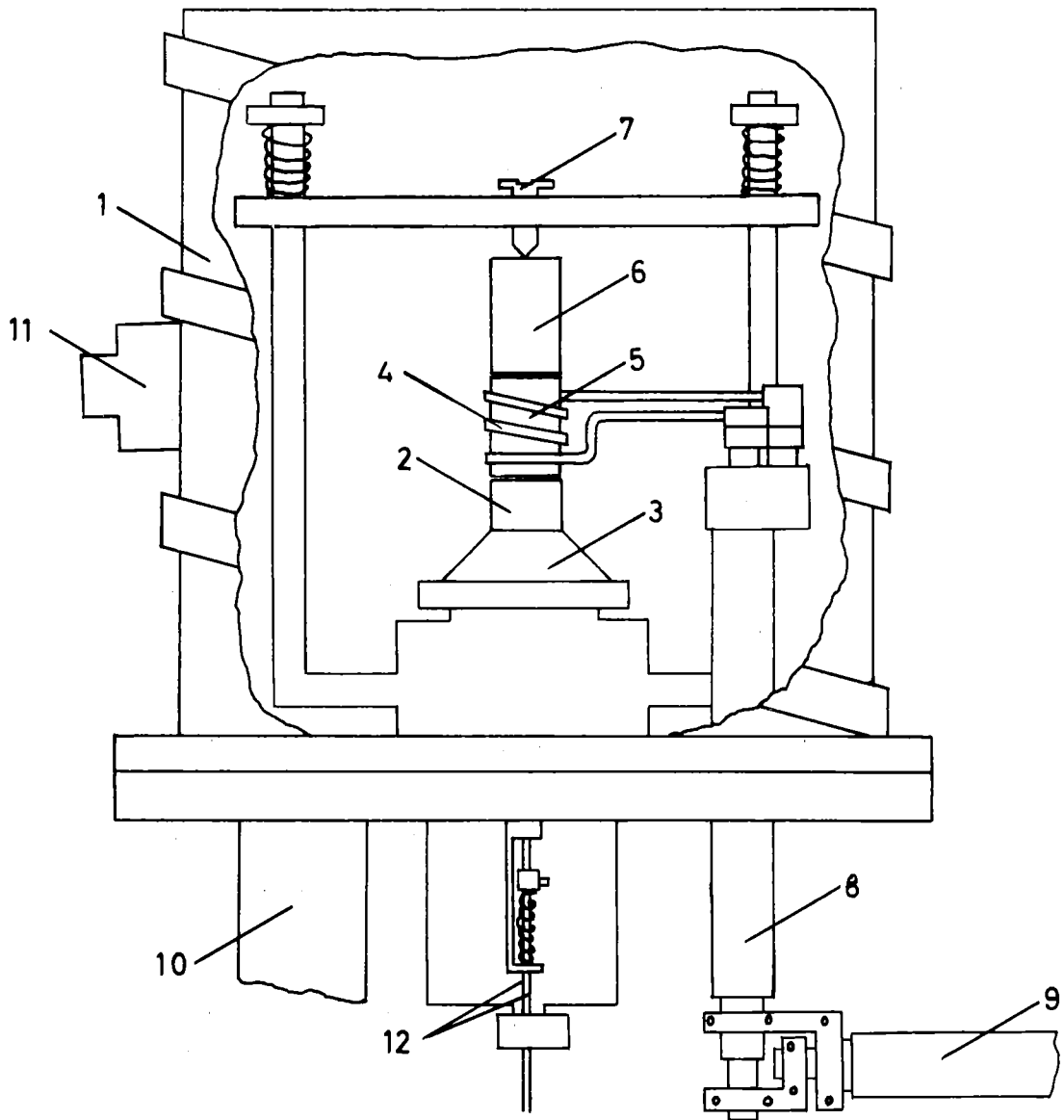


Abb. 10 Skizze der Versuchsanlage mit dem Messaufbau links und Handschuhkasten rechts.



1) Wassergekühlter Rezipient

2) Zirkoniumoxidrohr

3) Kupferspannzange

4) Induktionsspule

5) Probenbehälter

6) Zirkoniumoxidezylinder

7) Schraube

8) HF-Vakuumdurchführung

9) Koaxiale Leitung

10) Vakuumstutzen

11) Glasfenster

12) Thermoelemente

Abb.11 Prinzipskizze des Induktionsofens

mit der Probe auch bei niedriger Temperatur reagieren würde. Der Probenbehälter hat eine Gesamtlänge von 2.5 cm und einen Durchmesser von 1.2 cm. Auf der Stirnseite des Zylinders befindet sich eine kreisrunde Einsenkung mit einem Durchmesser von 0.6 cm und einer Tiefe von 0.5 cm. Darin sitzt die Probe während der Behandlung. Der Probenbehälter ragt in die Induktionsspule hinein, wo er induktiv erhitzt wird. Er sitzt auf dem Zirkoniumoxid-Zylinder, der am unteren Ende in einer Spannzange aus Kupfer sitzt. Dadurch erhält man beim Glühprozess einen axialen Temperaturgradienten im Probenbehälter. Die Probe sitzt in dem Probenbehälter direkt unterhalb der Induktionsspule, wo der Temperaturgradient wegen der Abstrahlung am größten ist.

In Abb. 12 ist die Anordnung zur Messung der Temperaturen und der thermoelektrischen Kräfte in vergrößertem Maßstab dargestellt. Im unteren Teil der Probe befinden sich zwei axiale Löcher, die die Thermopaare enthalten. Die Löcher haben einen Durchmesser von 0.15 cm und eine Tiefe von 0.25 und 0.35 cm. Die Thermopaare werden von zwei Spiralfedern an dem Isolierrohr nach oben gedrückt, um einen besseren thermischen Kontakt zwischen den Thermopaaren und der Probe zu haben. Die Thermospannung des Thermoelements im Probenbehälter wird über isolierte Vakuumdurchführungen in der Wand des Handschuhkastens zu einem außenstehenden Kompensations-Spannungsschreiber ("Gépérac", Sefram, Paris) geführt und dort registriert. Für die Messung der thermoelektrischen Kraft wird ein Digital-Multimeter ("Alfa 4000", Bentron) benutzt.

Der Induktionsofen wird durch einen HF-Generator (Type 12024I, Stel, Paris) betrieben. Für die Übertragung der HF-Energie zum Ofen wurden zwei koaxiale Leitungen (Abb.11) benutzt. Die HF-Vakuumdurchführung (8) übernimmt zugleich die Kühlwasserversorgung der Induktionsspule. Die Induktionsspule ist aus einem Kupferprofilrohr mit der äußeren Abmessung 0.4 x 0.4 cm angefertigt, der Innendurchmesser ist 1.8 cm und läßt nur einen Spalt von 3 mm zwischen Spule und Probenbehälter übrig. Die Spule hat drei Windungen und ist 2 cm hoch. Die Vakuumanlage besteht aus einer Vorpumpe (Leybold D41) und einer in der Box eingebauten Diffusionspumpe (Leybold DO 121).

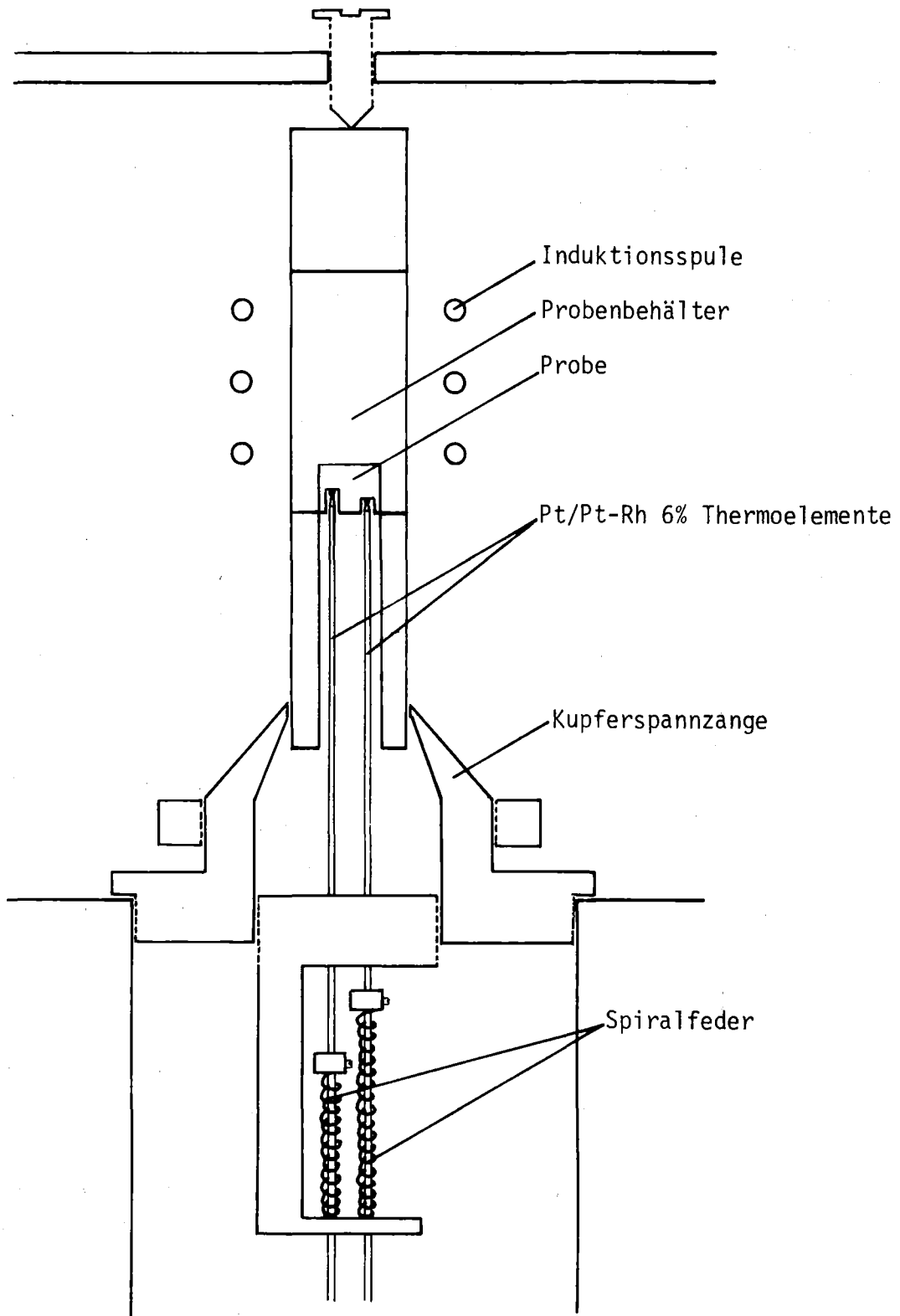


Abb.12 Schnitt durch die Messanordnung

6. Durchführung der Experimente

6.1 Vorbereitung der Proben

Die Probe sind kleine Zylinder, die aus Uranoxid und Uran-Plutonium-Mischoxid mit 20 Mol % Plutonium-Oxid bestehen.

Zur Herstellung der Proben wird ein sinterfähiges Pulver mit etwa 1 μm Korngröße verwendet, das durch gemeinsames kontrolliertes Ausfällen von Ammonium-Diuranat und Plutonium-Hydroxid aus einer Nitrat-Lösung hergestellt wird.*

Bei der Fabrikation der Probe wird das Pulver zunächst getrocknet, dann mit einem geringen Anteil Wachs in die gewünschte zylindrische Form gepresst und nach dem Ausdampfen des Wachses in einer Wasserstoff-Stickstoff-Atmosphäre mit etwa 5 Mol % Wasserstoff bei etwa 1900 K gesintert. Die Durchmesser können beim Sintern nicht genau eingehalten werden und schwanken deshalb bei den verwendeten Proben zwischen 0.589 cm und 0.593 cm. Entsprechendes gilt auch für die Dichte, die 95 ± 1 % des theoretischen Wertes beträgt. Das Längenmaß der Proben betrug 0.49 cm bis 0.51 cm.

Die Stirnflächen der gesinterten Proben sind poliert, um den thermischen Kontakt mit dem Probenbehälter zu verbessern. In die untere Stirnfläche jeder Probe werden zwei Löcher gebohrt, in welche die Thermoelemente während der thermischen Behandlung gesteckt werden. Der Durchmesser der Löcher ist 0.15 ± 0.01 cm, die Tiefe 0.25 ± 0.01 cm und 0.35 ± 0.01 cm.

Die so vorbereiteten Proben werden in einem Ofen in verschiedenen Atmosphären und bei konstanter Temperatur behandelt, damit sie bestimmte O/M Verhältnisse haben. In dieser Behandlung werden die Proben bis zu einer bestimmten Temperatur unter Argon geglüht. Wenn diese Temperatur erreicht ist, lässt man eine definierte Gasmischung statt Argon in den Ofen fließen und hält man die Temperatur konstant.

* Die Probe werden in TU hergestellt.

Die Gasmischung besteht aus CO und CO₂ mit verschiedenen Mischungsverhältnissen, um die Probe zu oxidieren, und aus H₂ und H₂O mit etwa 10⁻⁴ Mol% H₂O für die Reduktion der Probe.

Die Dauer der Behandlung ist eine Funktion der Temperatur. Um die Umverteilung des Sauerstoffs in der Probe während der Abkühlung zu vermeiden, wird die Probe unter reinem Argon sehr schnell abgekühlt.

Das O/M-Verhältnis wird durch das Gleichgewicht zwischen Gas und Probe bei der Temperatur der Glühung bestimmt. Diese Werte sind von Breitung /32/ ermittelt worden und in Abb. 13 dargestellt.

Es werden immer zwei Proben zusammen geglüht, sodaß sie nach der Behandlung dasselbe O/M-Verhältnis haben. Eine wird für die Messung der thermoelektrischen Kraft benutzt, die andere für die Bestimmung des O/M-Verhältnisses, wie es nachfolgend beschrieben wird. In Tabelle 1 sind die Daten der thermischen Behandlung zusammengefaßt. T und t bedeuten die Temperatur und die Dauer der Wärmebehandlung. O/M sind die gemessenen Atom-Verhältnisse von Sauerstoff zu Metall.

Tabelle 1: Bedingungen für die thermische Behandlung zur Einstellung definierter O/M-Verhältnisse.

Probe Nummer	Zusammensetzung	T(K)	t (Stunde)	Atmosphäre	O/M
1	UO ₂	1120	15	CO/CO ₂ =10	2.000
2,3	UO ₂	1400	5	CO/CO ₂ =10 ⁻²	2.030
4	(U _{0.8} ,Pu _{0.2})O ₂	1120	15	CO/CO ₂ =10	2.000
5	(U _{0.8} ,Pu _{0.2})O ₂	1730	4	CO/CO ₂ =10 ⁻¹	2.021
6	(U _{0.8} ,Pu _{0.2})O ₂	1790	4	CO/CO ₂ =10 ⁻²	2.108
7	(U _{0.8} ,Pu _{0.2})O ₂	1270	10	H ₂ /H ₂ O=10 ⁴	1.990
8	(U _{0.8} ,Pu _{0.2})O ₂	1510	4	H ₂ /H ₂ O=10 ⁴	1.974
9	(U _{0.8} ,Pu _{0.2})O ₂	1750	4	H ₂ /H ₂ O=10 ⁴	1.940

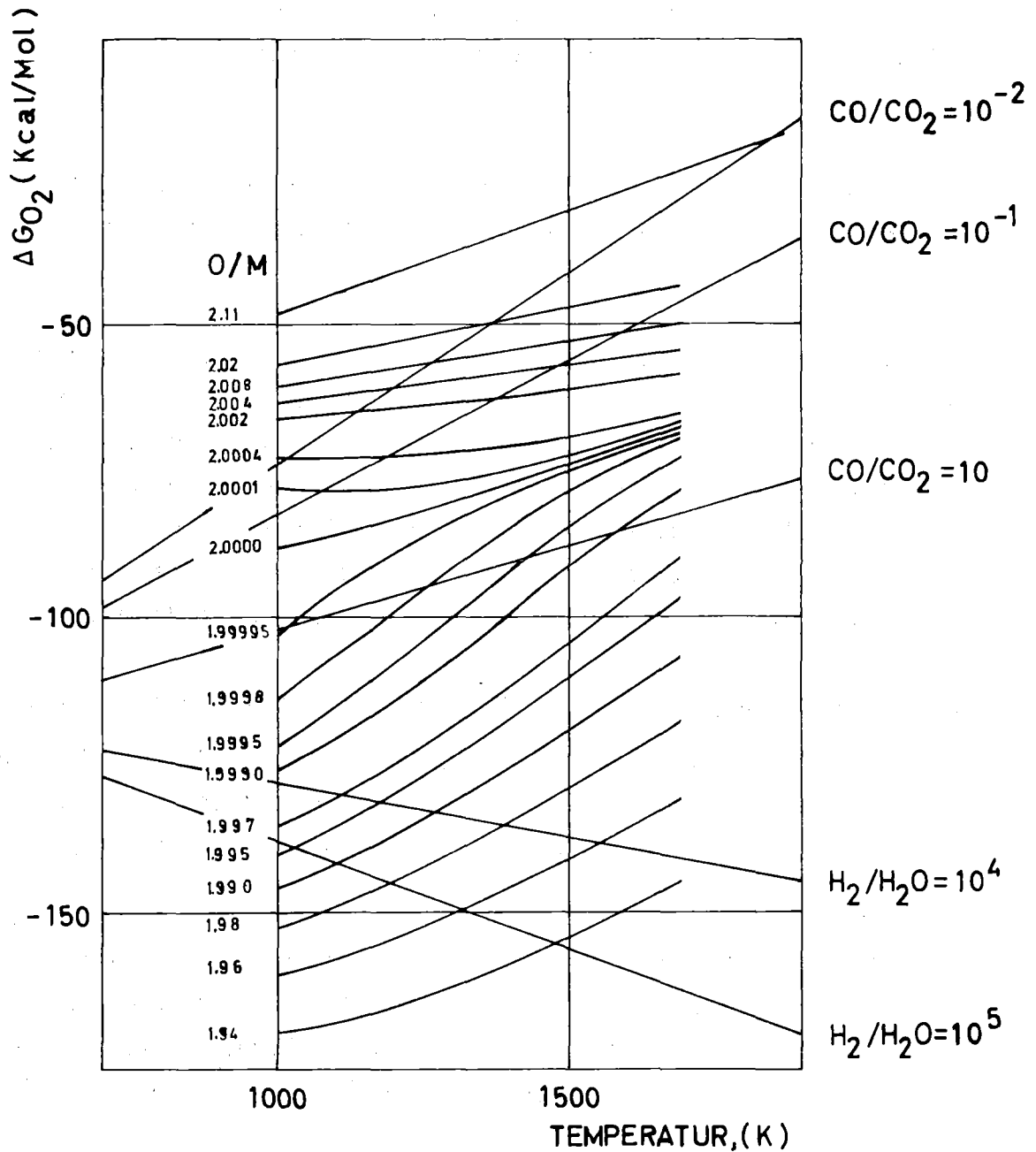


Abb. 13 Partielle freie molare Enthalpien des Sauerstoffs in $(U_{0.80}, Pu_{0.20})O_{2+y}$ für verschiedene O/M Verhältnisse als Funktion der Temperatur berechnet nach einem Modell von Breitung /32/.

6.2. Durchführung der thermischen Behandlung

Die Messungen der thermoelektrischen Kraft werden bis 1800 K durchgeführt. In einigen Fällen verhindert der Ausfall der Energieversorgung, hervorgerufen durch Schwankungen im elektrischen Netz sowie in der Wasserversorgung, daß einige Proben diese Temperatur erreichten.

Die Kühlwasserversorgung der Kupferklemme wird so reguliert, daß zwischen den zwei Messpunkten in der Probe eine Temperatur-Differenz von 80 ± 10 K während des Glühprozesses besteht.

Der Aufheizprozess wird in Stufen von jeweils etwa 100 K vorgenommen. Nach jedem Schritt wird die HF-Generator-Leistung zur Messung der Temperaturen und der thermoelektrischen Kraft konstant gehalten. Wenn die letzten Messungen bei 1800 K erledigt sind, wird der Hochfrequenzgenerator ausgeschaltet. Folglich nimmt die Temperatur der Probe sehr schnell ab und hat nach einigen Minuten schon 500 - 600 K erreicht. Eine schnelle Abkühlung ist erforderlich, um die Sauerstoffumverteilung in der Probe zu vermeiden.

Die Glühbehandlung wird in verschiedenen Atmosphären durchgeführt:

- 1) in $\text{CO}/\text{CO}_2=10$, die Messungen an stöchiometrischem UO_2 und $(\text{U}_{0.8}, \text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$,
- 2) in reinem Argon, die Messungen an überstöchiometrischem $(\text{U}_{0.8}, \text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$,
- 3) in Hochvakuum, die Messungen an unterstöchiometrischem $(\text{U}_{0.8}, \text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$.

In den Fällen 1) und 2) fließt das Gas mit einer Geschwindigkeit von 30 l/min. und hat einen Druck im Inneren des Ofens von etwa einer Atmosphäre. Dieser Druck wird durch ein Nadelventil konstant gehalten. Die in den Gasen enthaltenen Verunreinigungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Menge der in der Tabelle gezeigten Stoffe sind in v.p.m. (10^{-6} Volumenteile) angegeben.

Tabelle 2: Verunreinigungen in den benutzten Gasen in v.p.m.

Atmosphäre	O_2	H_2O	N_2	H_2	CO_2	CO
Verschiedene CO/CO_2 Mischungen	2	3	10	1		
Argon	2	3	5	-	0.1	0.1
Wasserstoff	2	~ 20	~ 50			

6.3. Bestimmung der O/M-Verhältnisse

Nachdem die Proben die Umgebungstemperatur erreicht haben, werden sie in einen anderen Handschuhkasten überführt, um das O/M-Verhältnis zu bestimmen.

Jede Probe wird gewogen und danach im Ofen einer Thermowaage (Dam, Type B60 Lyon) bis 1120 K in Argon-Atmosphäre geglüht. Bei dieser Temperatur lässt man die Mischung CO/CO₂=10 statt Argon in den Ofen fließen und hält die Temperatur konstant.

Der Austausch von Sauerstoff dauert so lange an, bis sich überall zwischen Gas und Festkörper ein Gleichgewicht eingestellt hat, das durch die Übereinstimmung zwischen den partiellen freien molaren Enthalpien des Sauerstoffs im Gas und im Festkörper charakterisiert ist:

$$\Delta G_{O_2}^T(CO_2/CO) = \Delta G_{O_2}^T [UO_2 \text{ oder } (U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2+y}] \quad (52)$$

$\Delta G_{O_2}^T(CO_2/CO)$ = freie molare Enthalpie des Sauerstoffs in CO₂/CO bei der Temperatur T und Normaldruck,

$\Delta G_{O_2}^T(UO_2 \text{ oder } (U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2+y})$ = partielle freie molare Enthalpie des Sauerstoffs in UO₂ und (U_{0.80}, Pu_{0.20})O_{2+y} bei der Temperatur T.

In diesem Versuch bleibt die Temperatur konstant (T = 1120 K) und das Gas fließt durch den Ofen; d.h. daß die ΔG_{O_2} der CO/CO₂-Mischung konstant bleibt. In Abb.13 sind die partiellen freien molaren Enthalpien ΔG von Sauerstoff für einige CO/CO₂- und H₂/H₂O-Zusammensetzungen und für mehrere O/M-Verhältnisse von (U_{0.80}, Pu_{0.20})O_{2+y} als Funktion der Temperatur dargestellt /32/.

Aus Abb.13 sieht man, daß ΔG_{O_2} gleicht etwa-98 Kcal/mole für die CO/CO₂=10 Mischung bei der Temperatur T = 1120 K ist. Dieser Wert entspricht nach den Modellrechnungen von Breitung /32/ dem O/M-Verhältnis von 1.99995. Wie Abb.14 erkennen lässt, ist es besser, einen solch leicht unterstöchiometrischen Wert anstelle von exakt 2.00 einzustellen, da bei Abweichungen

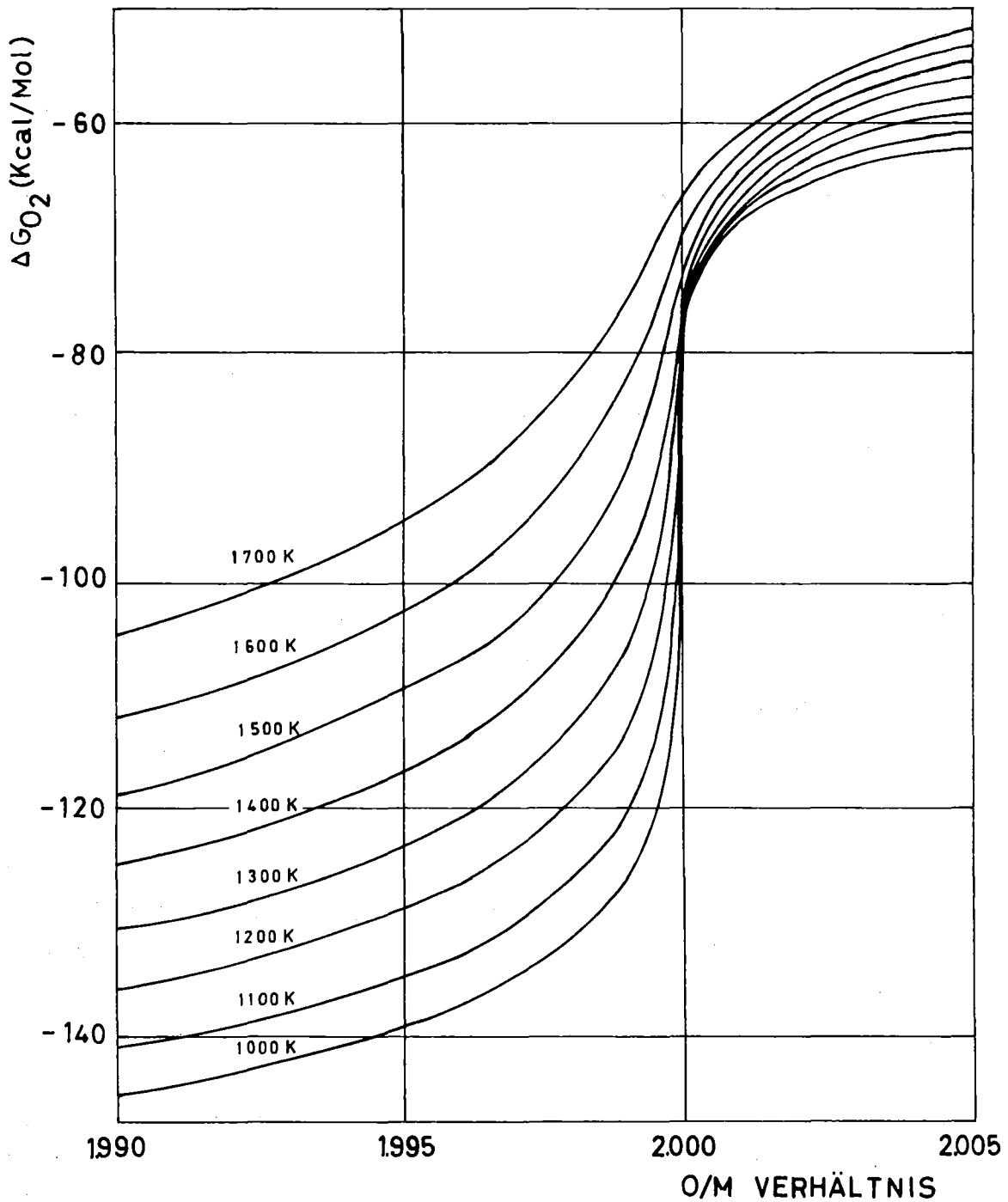


Abb.14 Sauerstoffpotential von $(U_{0.80}, Pu_{0.20})O_{2-y}$ als Funktion des O/M Verhältnisses berechnet nach einem Modell von Breitung /32/; Kurvenparameter ist die Temperatur. Die Valenzskala gilt nur für nicht zu nahestöchiometrische Mischoxide.

in den überstöchiometrischen Bereich hinein sofort größere O/M-Differenzen auftreten würden.

Das ursprüngliche O/M-Verhältnis der Probe zum Zeitpunkt vor dem Beginn der Meßprozedur durch thermische Behandlung ist:

$$O/M_I = \frac{m_{O_2}^I}{m_p^I} \cdot \frac{M_p}{M_O} \quad (53)$$

O/M_I = ursprünglicher O/M-Wert der Probe,

$m_{O_2}^I$ = Gewicht des in der Probe enthaltenen Sauerstoffes,

m_p^I = Gewicht des in der Probe enthaltenen Metalles und Sauerstoffes,

M_O = Atomgewicht des Sauerstoffs,

M_p = Molekulargewicht des Probenmaterials.

Nach der Behandlung in $CO/CO_2=10$ bei der Temperatur $T = 1120$ K geht die Probe in den stöchiometrischen Zustand ($O/M=2$) über,

$$O/M_F = \frac{m_{O_2}^F}{m_p^F} \cdot \frac{M_p}{M_O} \quad (54)$$

wobei $O/M_F = 2.00$ ist.

$m_{O_2}^F$, m_p^F ist das Gewicht des in der Probe enthaltenen Sauerstoffes bzw. Sauerstoffes + Metalls nach der thermischen Behandlung.

Das Gewicht des in der Probe enthaltenen Metalls bleibt während dieser Behandlung konstant. Das heißt, daß die Differenz der Gewichte der Probe vor und nach der Behandlung der Gewichtsänderung des Sauerstoffes in der Probe entspricht. Dieser Wert wird für die Berechnung des O/M Verhältnisses benützt. Das Gewicht der Probe und auch das Molekulargewicht ändert sich während der Behandlung so wenig, daß es für die Berechnung des O/M in der Folge als konstant betrachtet wird. Daher lautet die Differenz der Gleichung (54) und (53):

$$\Delta O/M = \frac{\Delta m_{O_2}}{m} \cdot \frac{M_p}{M_O} \quad (55)$$

mit:

$$\Delta m_{O_2} = m_{O_2}^F - m_{O_2}^I,$$
$$m = m_p^F = m_p^I$$

$$\Delta O/M = O/M_F - O/M_I.$$

$\Delta O/M$ ist in der Gleichung (55) positiv, wenn das Gewicht der Probe während der Behandlung abgenommen hat. Das ursprüngliche O/M -Verhältnis der Probe ist daher:

$$O/M_I = 2.00 + \Delta O/M \quad (56)$$

Die Genauigkeit, mit der das O/M -Verhältnis bestimmt werden kann, hängt vor allem vom Wägefehler und damit von der Menge der Analysensubstanz ab.

In der Berechnung des $\Delta O/M$ kann der mittlere Fehler durch das Fehlerfortpflanzungsgesetz bestimmt werden. Der Meßfehler in der Messung von Δm_{O_2} ist $5 \cdot 10^{-5}$ g. Dieser Wert stellt den Fehler $\mu_{\Delta m_{O_2}}$ dar. Der mittlere Fehler μ_m von g beträgt zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und $12 \cdot 10^{-3}$ g.

Die Werte von Δm_{O_2} betragen zwischen 0 und $12 \cdot 10^{-3}$ g. und der Wert von g ist für jede Probe etwa 2.0 g. Der mittlere Fehler in der Bestimmung von $\Delta O/M$ wird definiert durch /31/:

$$\mu_{\Delta O/M} = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta O/M}{\partial \Delta m_{O_2}} \cdot \mu_{\Delta m_{O_2}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta O/M}{\partial m} \cdot \mu_m \right)^2} \quad (57)$$

Weil das Verhältnis M_o/M_p praktisch konstant bleibt, ergibt sich

$$\mu_{\Delta O/M} = \sqrt{\left(\frac{M_o}{M_p} \cdot \frac{1}{m} \cdot \mu_{\Delta m_{O_2}} \right)^2 + \left[\frac{M_o}{M_p} \cdot \Delta m_{O_2} \cdot \left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{m^2} \right) \cdot \mu_m \right]^2} \quad (58)$$

Die Rechnung von $\mu_{\Delta O/M}$ gibt einen maximalen mittleren Fehler von

$$\mu_{\Delta O/M} = 2.7 \cdot 10^{-3} \quad (59)$$

Der maximale mittlere Fehler in der Messung des O/M -Verhältnisses ist also ± 0.0027 .

6.4 Bestimmung des Einflusses einer Potentialdifferenz auf den Sauerstoff-Transport

Die Abb. 15 zeigt die Anordnung für die Messung der Sauerstoffumverteilung in einer $UO_{2.030}$ Probe unter dem Einfluß einer elektrischen Potentialdifferenz. Die verwendete Probe ist 9.9 mm lang, der Durchmesser beträgt 5.9 mm. Als Probenbehälter wird ein Aluminiumoxidrohr benützt, das eine Gesamtlänge von 25.0 mm und einen inneren Durchmesser von 6.0 mm hat. Die Probe wird in die Mitte des Probenbehälters eingebracht. Die Temperaturen an den Stirnflächen der Probe werden mit zwei Pt/Pt-Rh 10 % Thermoelementen gemessen und durch einen Kompensationsschreiber registriert. Als Kontakt an den Stirnflächen der Probe dienen 2 Platinplättchen, an die die Thermoelemente angepunktet sind. Die Pt-Schenkel der Thermoelemente werden benützt, um die Potentialdifferenz an die Stirnflächen der Probe anzulegen. Der Probenbehälter und die Thermoelemente werden in ein Glasrohr eingebracht, das sich in einem Röhrenofen befindet. Das Glasrohr hat eine Länge von 500 mm und einen inneren Durchmesser von 25 mm. An die Außenfläche des Glasrohres wird ein Vakuumstutzen angesetzt, der auch als Gaseingang benützt wird.

Vor der Heizung der Probe wird das Glasrohr evakuiert und dann reines Argon eingeleitet. Während der Behandlung bleibt der Druck des Argons im Glasrohr höher als eine Atmosphäre, damit die Luft nicht ins Glasrohr eintreten kann. Die Kontrolle erfolgt mit einem angeschlossenen Luftballon. Die Probe wird auf eine Temperatur von 1163 K gebracht und das Glasrohr im Ofen soweit verschoben, daß die zwei Thermoelemente an den Stirnflächen der Probe die gleiche Temperatur besitzen. Bei 1163 K wird eine elektrische Potentialdifferenz von $\Delta V = 50$ mV zwischen den Stirnflächen der Probe angelegt. Der Strom, der durch die Probe fließt, wird registriert. Wegen der Sauerstoffumverteilung in der Probe, bleibt der Strom nicht konstant. Im stationären Zustand wird die Potentialdifferenz zwischen den Stirnflächen der Probe $\Delta V = 45.3$ mV. Diese Differenz entspricht im Temperaturgradienten der Potentialdifferenz auf Grund des Seebeck-Effekts zwischen zwei Punkten einer $UO_{2.030}$ Probe mit den Temperaturen 1260K und 1060K. Im stationären Zustand, wenn die Stromänderung mit der Zeit gleich null ist, wird die Probe schnell abgekühlt. Nach dem Experiment wird die Probe in acht Scheiben von 1.1 mm Dicke in radialer Richtung getrennt und in jeder Scheibe das O/M Verhältnis bestimmt.

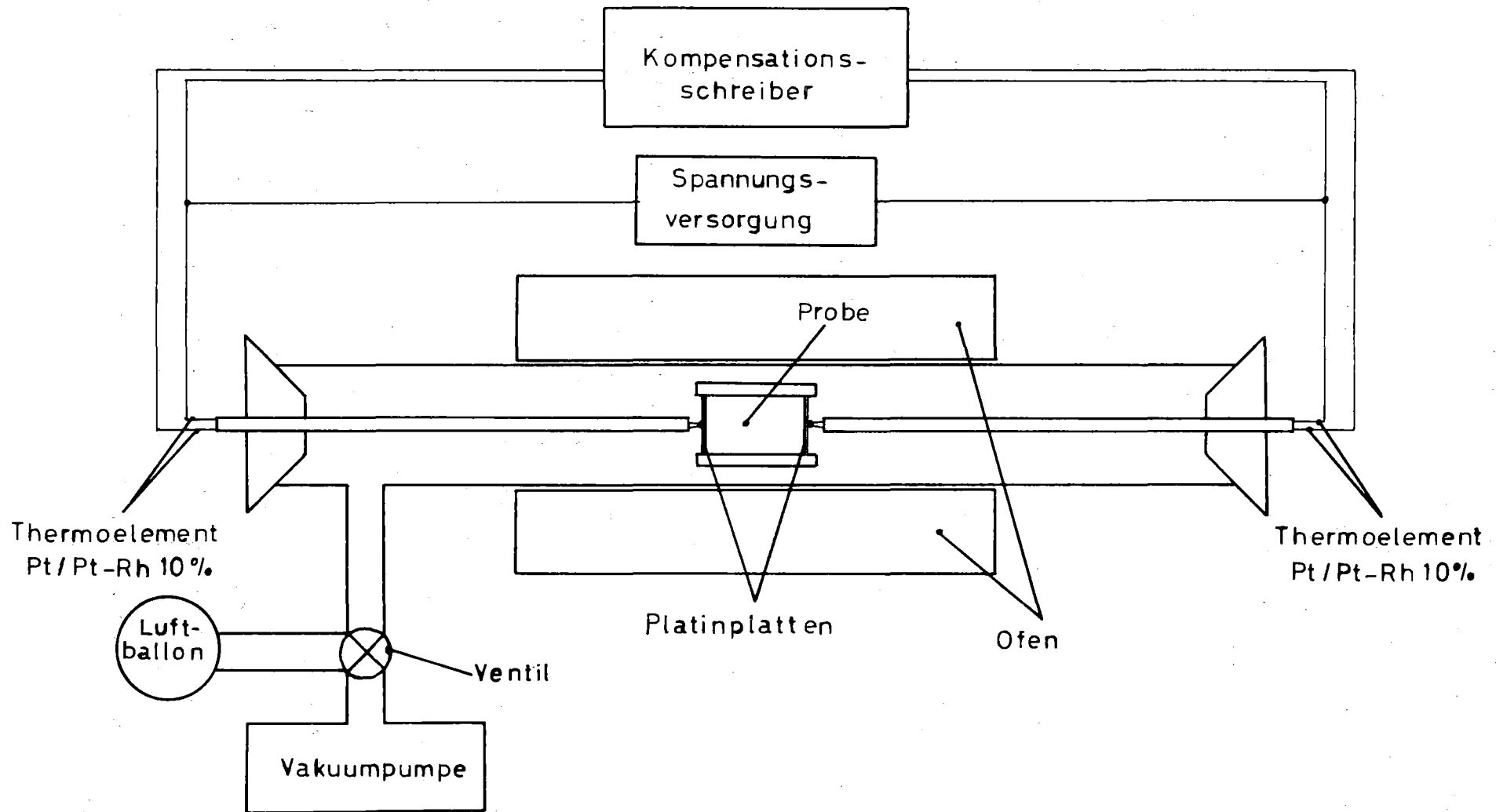


Abb. 15. Schema der Anlage für die Bestimmung der Sauerstoffumverteilung in einer $UO_{2.030}$ Probe.

7. Ergebnisse

Aus den Meßwerten für die thermoelektrischen Kräfte in den Proben werden die Werte der relativen Seebeck-Koeffizienten bei den gemessenen Temperaturen ausgerechnet, wie es im Kapitel 4 beschrieben wurde. Die berechneten Werte von α_R für Uranoxid sind in Tabelle 3a wiedergegeben, diejenigen für überstöchiometrische Uran-Plutoniumoxide in Tabelle 3b und 3c und die für stöchiometrische und unterstöchiometrische Uran-Plutoniumoxide in Tabelle 4. In den Tabellen stellt O/M das Sauerstoff zu Metall Verhältnis der Probe dar, α_R den relativen Seebeck-Koeffizienten von UO_2 oder $(U,Pu)O_{2+y}$ in Bezug auf Pt-Rh 6 % und T die mittlere Temperatur der zwei Punkte, an denen die thermoelektrische Kraft gemessen wird.

An allen Proben werden Sauerstoffanalysen nach den Experimenten unternommen. Der Anteil des Sauerstoffs in den Analysenproben wird aus der Gewichtszunahme bzw. -Abnahme bei der Oxidation oder Reduktion zu stöchiometrischem UO_2 und $(U,Pu)O_2$ in einem CO/CO₂-Gasgemisch mit 9.1 Mol % CO₂ bei etwa 1120 K errechnet, wie es in Kapitel 6 beschrieben wurde. In Tabelle 5 sind die Werte dieser Analysen gezeigt, O/M_G stellt das nach dem Experiment ermittelte O/M-Verhältnis dar. In dieser Tabelle werden auch die Werte des O/M-Verhältnisses der Probe O/M_I) bei Beginn der Untersuchung des Seebeck-Koeffizienten gezeigt. Für jede Probe ist die Differenz O/M_G-O/M_I kleiner als 0.0027, dieser Wert entspricht den maximalen Fehlern in der Bestimmung des O/M-Verhältnisses für diese Proben.

Probe Nr. 1, UO_2
O/M = 2.000

T(K)	α_R
555	720
647	675
745	639
926	577
1188	531
1261	406
1337	311
1392	176
1468	37
1515	4
1567	- 33
1637	- 41
1748	- 42
1809	- 45

a

Probe Nr. 5, $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_2$
O/M = 2.021

T(K)	α_R
644	270
742	230
816	194
880	175
931	156
1058	131
1205	107
1295	96
1397	85
1542	74
1680	65

b

Probe Nr. 6, $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_2$
O/M = 2.108

T(K)	α_R
746	147
871	107
1010	73
1188	63
1345	20
1513	5
1665	- 7
1801	- 17

c

Tabelle 3: relative Seebeck-Koeffizienten von Uranoxid (a) und überstöchiometrisches Uran-Plutoniumoxid (b,c) für verschiedene Temperaturen.

Probe Nr. 4, $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ O/M = 2.000		Probe Nr. 7, $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ O/M = 1.990		Probe Nr. 8, $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ O/M = 1.974		Probe Nr. 9, $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ O/M = 1.940	
T(K)	α_R	T(K)	α_R	T(K)	α_R	T(K)	α_R
950	363	889	325	608	553	661	420
1101	282	1058	234	813	337	705	394
1218	228	1173	186	893	270	781	305
1289	202	1303	145	943	250	868	237
1375	192	1378	129	1097	171	917	196
1449	166	1483	96	1203	128	984	173
1490	151	1563	89	1366	76	1082	114
1574	125	1603	79	1470	58	1159	90
1626	118	1558	86	1563	38	1244	58
				1643	24	1341	38
				1758	26	1376	23
						1470	12

Tabelle 4: relative Seebeck-Koeffizienten von stöchiometrischem (a) und unterstöchiometrischem (b,c und d) Uran-Plutoniumoxid.

Tabelle 5: Ergebnisse der Sauerstoffanalysen

Probe Nr.	1	4	5	6	7	8	9
O/M _G	2.000	2.000	2.020	2.105	1.990	1.973	1.942
O/M _I	2.000	2.000	2.021	2.107	1.990	1.974	1.940

In Abb. 16 werden die Daten des Seebeck-Koeffizienten von Pt-Rh 6% in Bezug auf Platinum (gestrichelte Linie) gezeigt. Die ununterbrochene Linie in Abb. 16 stellt den absoluten Seebeck-Koeffizienten von Pt-Rh 6 % dar, der nach der Gleichung (3) berechnet wird: α_c ist der absolute Seebeck-Koeffizient von Pt-Rh 6 %, α_{cr} der gemessene relative Koeffizient von Pt-Rh 6 % in Bezug auf Platinum und α_r der absolute Seebeck-Koeffizient von Platinum /29/.

Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse des Experiments über den Einfluß einer elektrischen Potentialdifferenz auf die Sauerstoffumverteilung in einer UO_{2.030} Probe. Darin ist l_0 die gesamte Länge der Probe und l läuft von 0 bis l_0 . Bei $l/l_0 = 0$ liegt die Stirnfläche, an der der negative Pol hängt. O/M gibt den mittleren Wert der Stöchiometrie in der jeweiligen Probenscheibe an, deren mittlerer Abstand von der Stirnfläche durch den entsprechenden Wert von l/l_0 beschrieben ist.

Tab. 6: Ergebnisse der Messungen der Sauerstoffumverteilung in einer UO_{2.030} Probe

l/l_0	0.058	0.174	0.296	0.417	0.535	0.656	0.778	0.916
O/M	2.030	2.0236	2.0261	2.0276	2.0285	2.0314	2.0338	2.0406

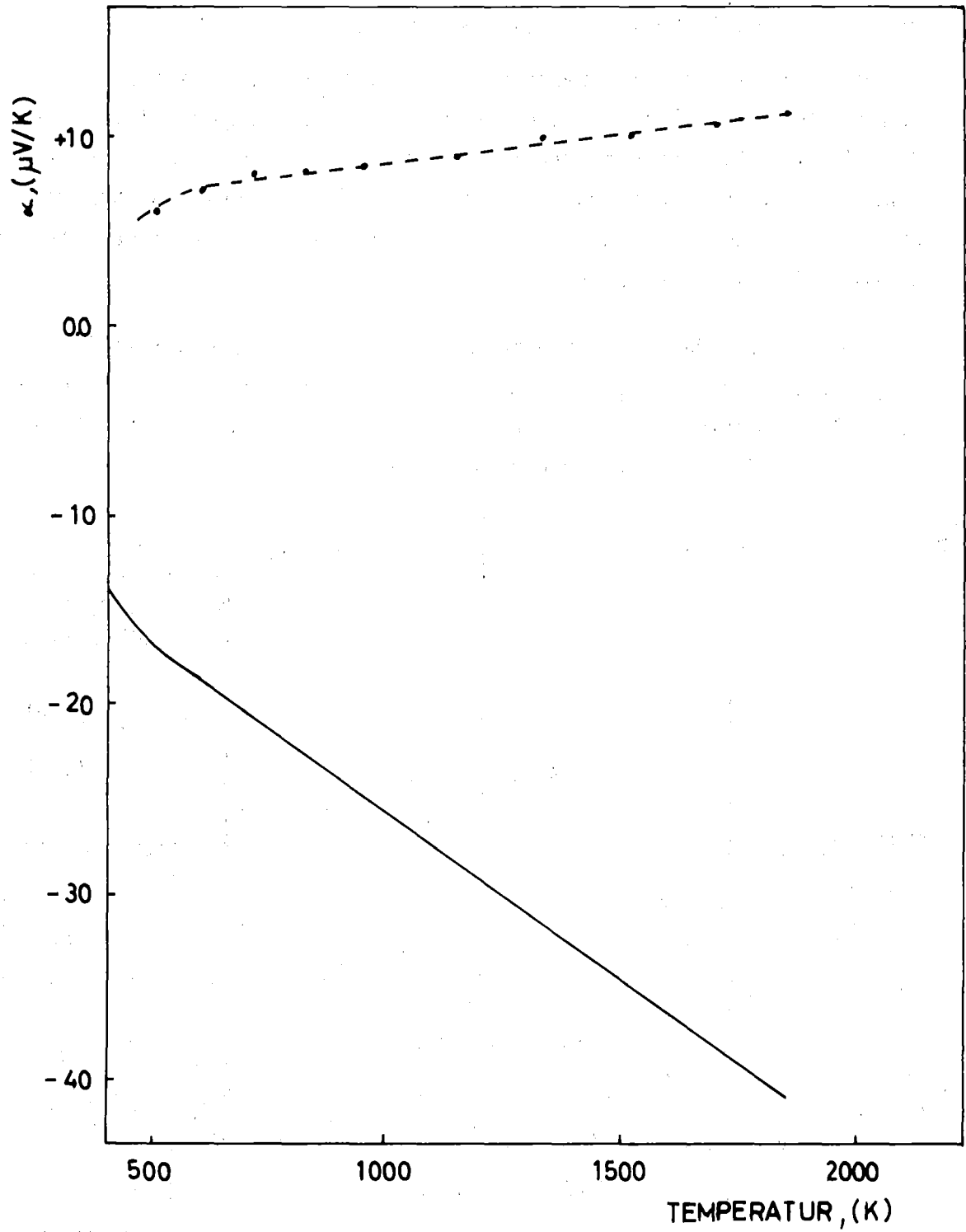


Abb.16 Relativer Seebeck-Koeffizient von Pt-Rh 6% in bezug auf Platin (gestrichelte Linie) und absoluter Seebeck-Koeffizient von Pt-Rh 6% (ununterbrochene Linie).

8. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

8.1. Diskussion des Seebeck-Koeffizienten in UO_2 und $(U,Pu)O_2$

Vor der Diskussion der experimentellen Ergebnisse des Seebeck-Koeffizienten in UO_2 und $(U,Pu)O_2$ wird der Einfluß des Kontaktpotentials zwischen Metall und Halbleitern in der Messung der thermoelektrischen Kraft betrachtet. Das Kontaktpotential kann in dem Falle eines Kontakts Metall-Uranoxid einige Dezivolts /33/ erreichen und wäre damit größer als die thermoelektrische Kraft in Uranoxid.

In Abb. 17 wird das Bänderschema eines Kontakts zwischen Metall und p-Typ-Halbleiter gezeigt. Als Nullpunkt der Energieskala wird die potentielle Energie E_∞ eines Elektrons im Vakuum in unendlicher Entfernung vom Kristall (Vakuumpotential) gewählt.

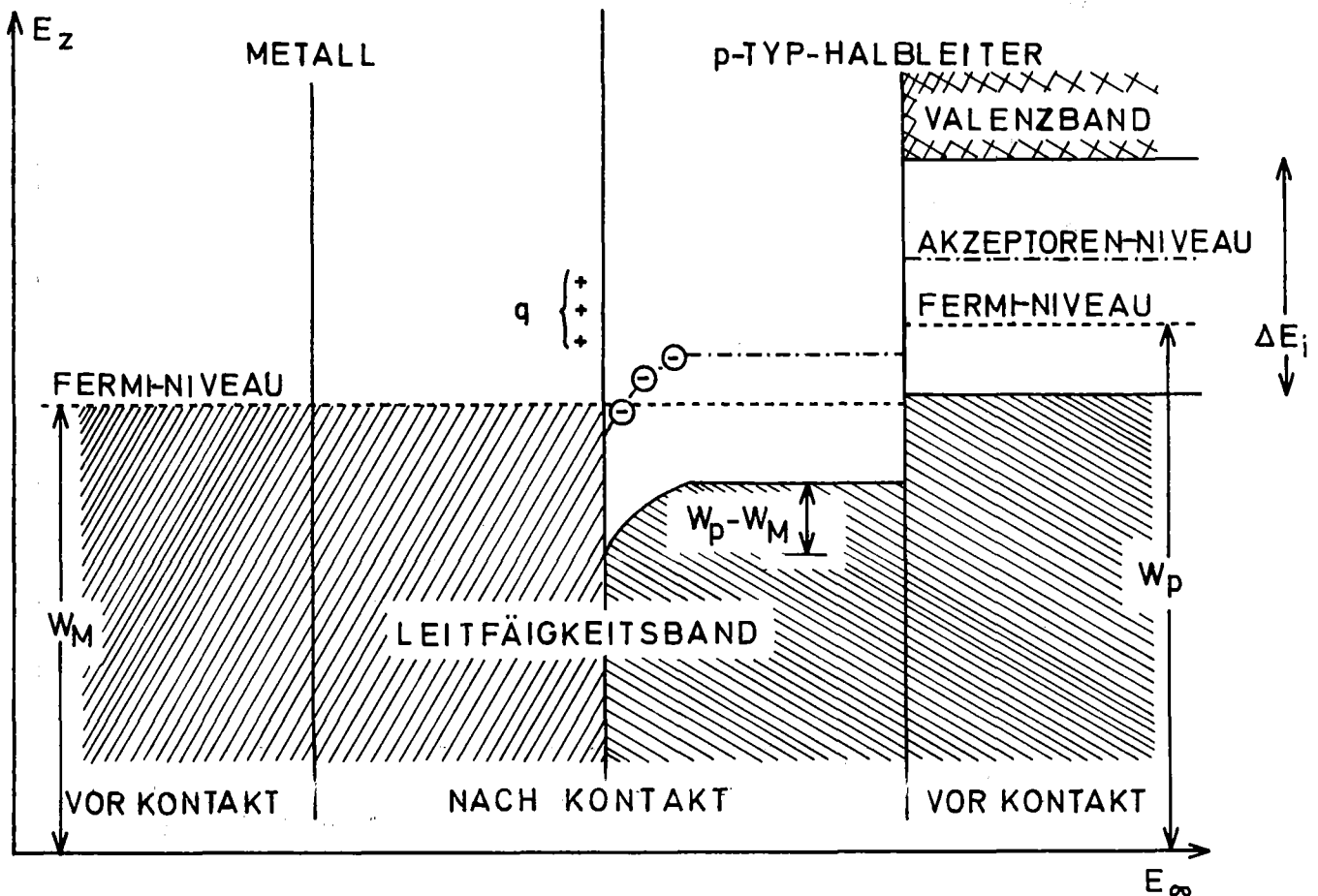


Abb. 17 Bänderschema eines Kontakts zwischen Metall und p-Typ-Halbleiter

Die zwei betrachteten Materialien haben zwei verschiedene Austritts-
arbeiten. Wenn sie miteinander in Kontakt gebracht werden, müssen
sich die Fermi-Niveaus auf dieselbe Höhe einstellen. Die Austritts-
arbeit W ist allgemein sowohl für Metalle als auch für Halbleiter de-
finiert als die Energiedifferenz zwischen dem Fermi-Niveau E_f und der
potentiellen Energie E_∞ .

In Abb. 17 stellt W_M und W_P die Austrittsarbeit des Metalls bzw. des
Halbleiters und ΔE_i die Energiedifferenz zwischen dem Leitfähigkeits-
band und dem Valenzband dar. Wenn man annimmt, daß $W_M < W_P$ und

$$W_P - W_M \ll \Delta E_i; \quad (60)$$

kann das Valenzband außer acht gelassen werden. Der stationäre Zustand
stellt sich ein, wenn Elektronen vom Metall zum Halbleiter übergehen,
bis die dadurch entstandene Ladung q die Kontaktpotentialdifferenz

$$e \varphi_K = W_P - W_M = E_{fp} - E_{fM} \quad (61)$$

erzeugt /34/.

e = Elektronladung,
 φ_K = Kontaktpotential,
 E_{fp}, E_{fM} = Fermienergie in dem Halbleiter bzw. in dem Metall.

Die dadurch entstehende negative Ladung des Halbleiters kann nur in den
Löchern bzw. von den Akzeptoren aufgenommen werden und führt zu einer
negativen Raumladung. Dadurch ergibt sich eine Krümmung der Bänder nach
unten, d. h. unter der Bedingung in Gleichung (60) eine Verarmungsrand-
schicht für Löcher. Das Kontaktpotential φ_K verursacht ein elektrisches
Feld in dem Halbleiter, das durch die Gleichung (61) definiert wird /34/:

$$\epsilon_K = - \nabla \varphi_K = - \frac{1}{e} \frac{\partial E_{fp}}{\partial z} \quad (62)$$

Zur Diskussion der Kontaktpotentiale soll auf Abb. 2 zurückgegrif-
fen werden. Wenn die Kontaktpotentiale zwischen dem Metall b und dem
Halbleiter c an den Punkten T_h und T_c berücksichtigt werden, gilt für
das elektrische Feld durch den Meßkreis:

$$\epsilon' = \epsilon + \epsilon_K. \quad (63)$$

ϵ ist durch die Gleichung (16) definiert und ϵ_K durch die Gleichung (62).

Die Potenzialdifferenz zwischen den Punkten 1 und 2 des Meßkreis ist:

$$\Delta V_{1,2} = - \int_1^2 \epsilon'_z dz = - \int_1^2 (\epsilon_{Kz} + \epsilon_z) dz, \quad (64)$$

wo z die Richtung $T_h \rightarrow T_c$ in dem Meßkreis von Abb. 3 darstellt.

Aus den Gleichungen (64), (62) und (16) ergibt sich:

$$\Delta V_{1,2} = - \frac{1}{e} \int_1^2 \frac{\partial E_f}{\partial z} \cdot dz - \int_1^2 A \frac{dT}{dz} \cdot dz \quad (65)$$

Der erste Term in Gleichung (65), der das Kontaktpotential darstellt, verschwindet, da nach Voraussetzung Material und Temperatur im Meßkreis an den Punkten 1 und 2 identisch sind und weil E_f kontinuierlich verläuft. Daher wird der Seebeck-Koeffizient durch die Gleichung (24) definiert, wobei die Kontaktpotentiale sich bei der Integration aufheben.

Um die Daten der thermoelektrischen Kraft zu diskutieren, werden die absoluten Werte des Seebeck-Koeffizienten herangezogen. Die Tabellen 3 und 4 zeigen die relativen Seebeck-Koeffizienten α_R in bezug auf Pt-Rh 6% für verschiedene Temperaturen. Der absolute Seebeck-Koeffizient α kann durch die Gleichung (3) berechnet werden:

$$\alpha = \alpha_R - \alpha_{\text{Pt-Rh 6\%}} \quad (66)$$

$\alpha, \alpha_{\text{Pt-Rh 6\%}}$ = absolute Seebeck-Koeffizienten von UO_2 oder $(U,Pu)O_{2\pm y}$, bzw. von Pt-Rh 6%

α_R = relativer Seebeck-Koeffizient von UO_2 oder $(U,Pu)O_{2\pm y}$ in bezug auf Pt-Rh 6%

Die Werte von $\alpha_{\text{Pt-Rh 6\%}}$ sind in Abb. 16 als Funktion der Temperatur wiedergegeben. In Abb. 18a, 19 und 21 wird α für UO_2 und $(U,Pu)O_{2\pm y}$ in $\mu V/K$ als Funktion von $10^3/T$ dargestellt. Die Zahlen an den Kurven stellen die Nummern der Proben dar, die für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten benützt wurden und die Zahlen in den Klammern, das O/M Verhältnis der Proben.

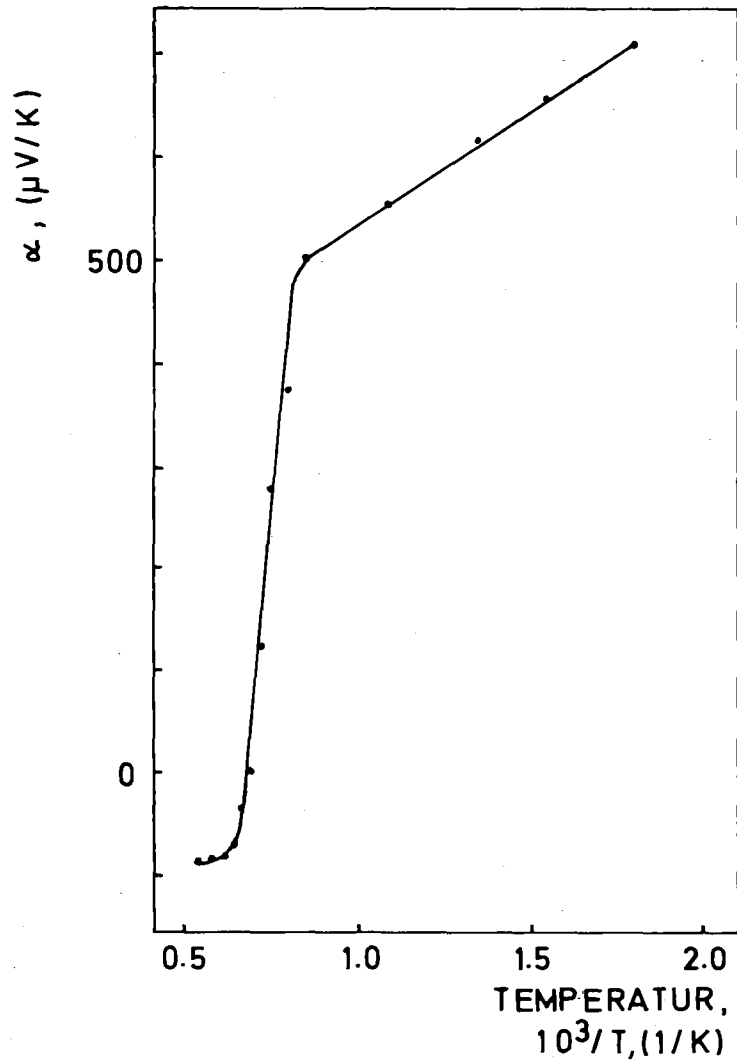
In der Folge werden die Daten für Uranoxid und für unterstöchiometrisches und überstöchiometrisches Uran-Plutoniumoxid separat betrachtet.

8.1.1. Seebeck-Koeffizient von UO_2

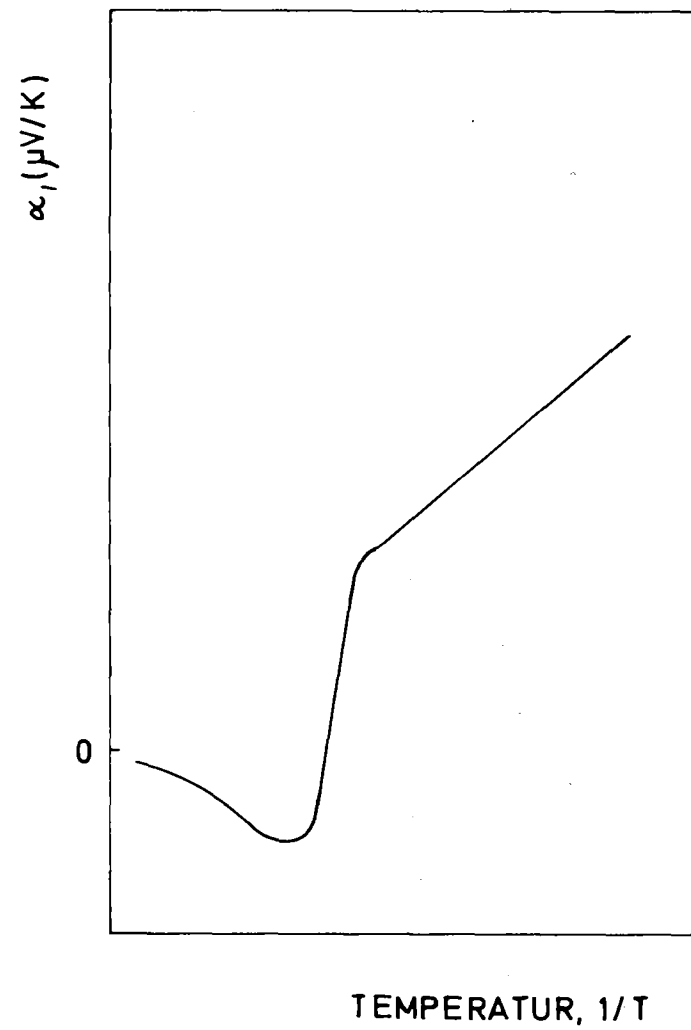
Die Ergebnisse der Messungen des Seebeck-Koeffizienten in Uranoxid, Abb. 18a, können folgenderweise zusammengefaßt werden.

- die Leitfähigkeit in UO_2 ist vom p-Typ bis zu 1470 K und vom n-Typ für die höheren Temperaturen,
- für niedrige und mittlere Temperaturen bis 1200 K ist α größer als $500 \mu V/K$,
- bei höheren Temperaturen als 1200 K nimmt α sehr schnell ab und ist gleich null bei etwa 1470 K, dann nimmt der Wert von α bis auf $-80 \mu V/K$ bei 1600 K ab und bleibt fast konstant bis 1800 K.

In Abb. 18b wird α als Funktion von $1/T$ für einen klassischen p-Typ Halbleiter gezeigt /35/. Oberhalb des Minimums gleicht der Verlauf dieser Kurve derjenigen des Seebeck-Koeffizienten in UO_2 , der durch Abb. 18a beschrieben wird. Daraus kann man schließen, daß Uranoxid bis zu 1200 K eine extrinsische Leitfähigkeit entsprechend einem p-Typ Halbleiter und eine ambipolare Leitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 1200 K und 1800 K aufweist. Diese Eigenschaft wird von der Zahl der Elektronen im Leitfähigkeitsband und der der Löcher im Valenzband als Funktion der Temperatur bestimmt. In einem p-Typ Halbleiter ist die Zahl der Akzeptoren-Niveaus größer als die der Donatoren-Niveaus. Für das Uranoxid ist α positiv und größer als $500 \mu V/K$ zwischen 500 K und 1200 K. Das entspricht einem Überschuß der positiven Ladungsträger bei diesen Temperaturen. Nur dieser Überschuß wird transportiert; die übrigen Löcher im Valenzband werden durch die Elektronen im Leitfähigkeitsband ausgeglichen. Das wird als extrinsische Leitfähigkeit bezeichnet. Bei steigenden Temperaturen wird die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron vom Valenzband zum Leitfähigkeitsband springt, immer größer und demnach werden immer mehr Löcher durch Elektronen ausgeglichen; α nimmt sehr schnell ab und man erreicht den Zustand der ambipolaren Leitfähigkeit, bei dem in einem engen Temperaturbereich Überschuß-Leitfähigkeit von Löchern und Elektronen auftritt. Im allgemeinen wird die Beweglichkeit der Elektronen mit Steigerung der Temperatur größer als die der Löcher /35/ und die Leitfähigkeit durch Elektronen herrscht über die Leitfähigkeit durch Löcher. Das ist die intrinsische Leitfähigkeit.



(a)



(b)

Abb. 18 a) Absoluter Seebeck-Koeffizient des UO_2 als Funktion der reziproken Temperatur aus den Messwerten der Tabelle 3a; b) Seebeck-Koeffizient eines klassischen Halbleiters als Funktion von $10^3/T$.

Zwischen 500 K und 1200 K können die Meßwerte von α für UO_2 durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\alpha = 320 + \frac{217 \cdot 10^3}{T} \quad (67)$$

Der Ausdruck (67) entspricht der Gleichung (29), die für einen Halbleiter gilt, in dem nur ein Ladungsträger-Typ die Leitfähigkeit verursacht. Die Gleichung (67) kann in der gleichen Form wie (29) geschrieben werden:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(3.71 + \frac{0.22}{kT} \right) \quad (68)$$

k = Boltzmann Konstante,
 e = Ladung des Elektrons.

Der Wert 0.22 eV ist die Aktivierungsenergie des Seebeck-Koeffizienten. Sorriaux und Djerassi /26/ berechneten aus ihren Messungen eine Aktivierungsenergie von 0.17 ± 0.01 eV. Es muß beachtet werden, daß die von Sorriaux und Djerassi gemessenen Werte von α auf Nickel bezogen wurden. Daraus ergibt sich ein absoluter Wert für α von 0.19 ± 0.01 eV. Das ist eine gute Übereinstimmung.

Die in Gleichung (68) angegebene Konstante gilt nur für stöchiometrisches Uranoxid. Bei Stöchiometrieabweichungen ändert sich diese Konstante, wie von Aronson /21/ gezeigt wurde.

8.1.2. Seebeck-Koeffizient von $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2-y}$

Die Meßwerte des absoluten Seebeck-Koeffizienten von unterstöchiometrischen Uran-Plutoniumoxiden werden in Abb. 19 als Funktion von $10^3/T$ neben dem Seebeck-Koeffizient des stöchiometrischen Uran-Plutoniumoxids dargestellt. Der genaue O/M Wert für die stöchiometrische Probe ist, wie in Kapitel 6.3 gezeigt, 1.99995.

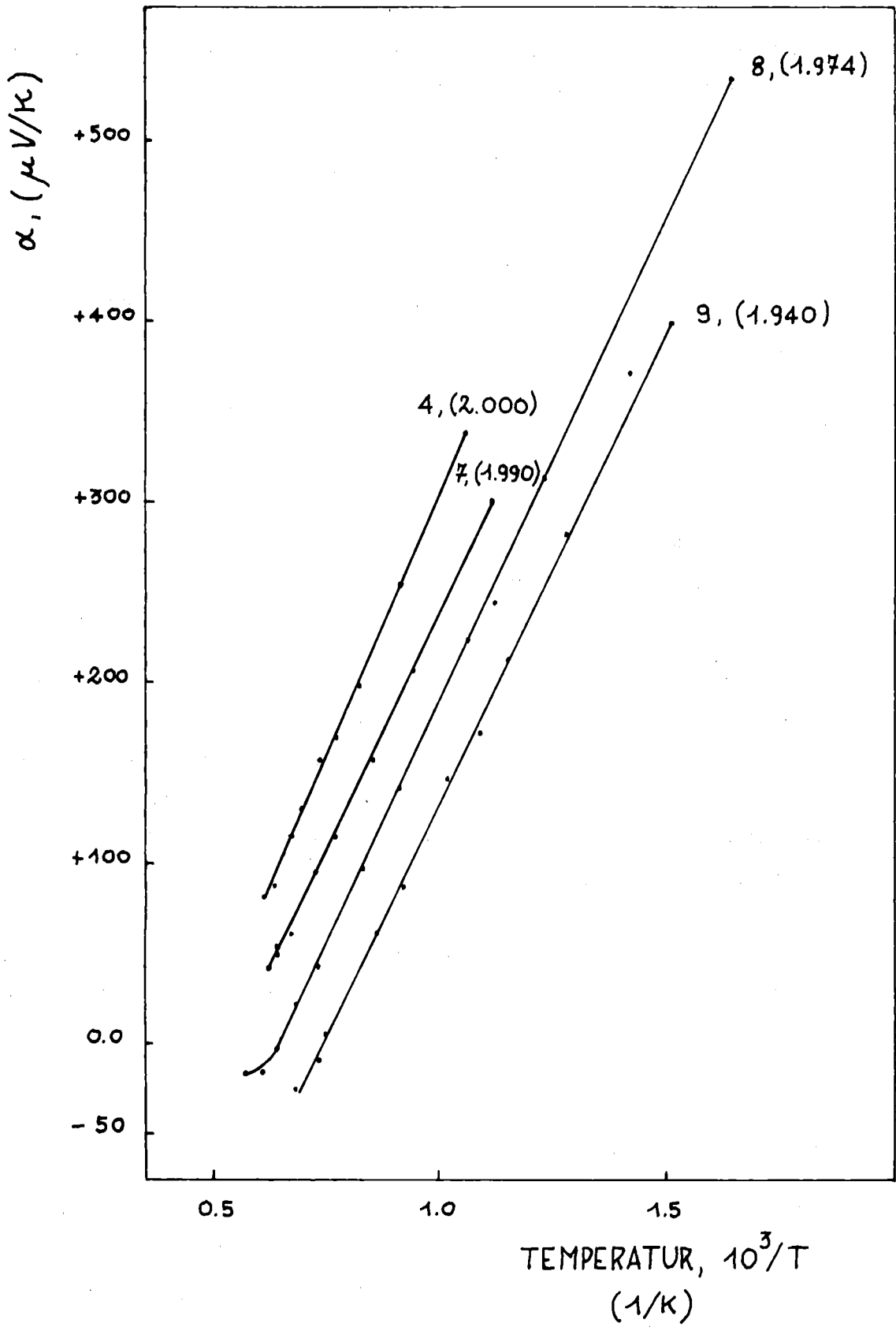


Abb.19 Absoluter Seebeck-Koeffizienten in $(\text{U}_{0.8}, \text{Pu}_{0.2})\text{O}_{2-y}$, berechnet aus den Messwerten der relativen Seebeck-Koeffizienten, als Funktion der reziproken Temperatur.

Die Kurven in Abb. 19 zeigen:

- die Leitfähigkeit im unterstöchiometrischen Uran-Plutoniumoxid ist bis zu einer bestimmten Temperatur vom p-Typ; diese Temperatur ist von dem O/M Verhältnis abhängig und beträgt 1560 K für O/M = 1.974 und 1340 K für O/M = 1.940,
- α nimmt mit steigender Temperatur linear zu $1/T$ ab; der Seebeck-Koeffizient hat unabhängig von der Temperatur seinen höchsten Wert für O/M = 2.00 und nimmt mit zunehmender Stöchiometrieabweichung ab,
- α hat für O/M = 1.974 den niedrigsten Wert bei etwa 1640 K und bleibt konstant bis zu 1800 K.

Ein Vergleich zwischen den in Abb. 18b und 19 gegebenen Kurven zeigt, daß das unterstöchiometrische Uran-Plutoniumoxid als klassischer Halbleiter mit extrinsischer Leitfähigkeit betrachtet werden kann.

Der Seebeck-Koeffizient kann in analytischer Form ähnlich der Gleichung 24 ausgedrückt werden.

Für die verschiedenen Stöchiometrien gelten die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{O/M} = 2.00, & \quad \alpha = \frac{k}{e} \left(-3.08 + \frac{0.57}{kT} \right) \\ \text{O/M} = 1.990, & \quad \alpha = \frac{k}{e} \left(-3.33 + \frac{0.53}{kT} \right) \\ \text{O/M} = 1.974, & \quad \alpha = \frac{k}{e} \left(-3.88 + \frac{0.53}{kT} \right) \\ \text{O/M} = 1.940, & \quad \alpha = \frac{k}{e} \left(-4.58 + \frac{0.53}{kT} \right) \end{aligned} \quad (69)$$

Die Werte 0.57 eV und 0.53 eV stellen die Aktivierungsenergie des Seebeck-Koeffizienten dar. Allgemein kann der Seebeck-Koeffizient α in unterstöchiometrischem Uran-Plutoniumoxid wie folgt beschrieben werden:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(A + \frac{E_s}{kT} \right), \quad (70)$$

A = von der Stöchiometrie abhängige Konstante

E_s = Aktivierungsenergie des Seebeck-Koeffizienten.

Die aus den Meßwerten in Tabelle 4 bestimmten Werte der Konstante A für nichtstöchiometrisches $(U,Pu)O_{2\pm y}$ werden als Funktion von $\text{Log} (1-2y/2y)$ in Abb. 20 wiedergegeben. In Abb. 20 wird der maximale Fehler in der Bestimmung des O/M Verhältnisses gezeigt. Man sieht deutlich die Abhängigkeit der Konstante A von $\text{Log} (1-2y/2y)$, daher ergibt sich mit Gleichung (70)

$$\alpha = \frac{\kappa}{\beta} \cdot \left[-6.16 + 1.68 \cdot \text{Log} \left(\frac{1-2y}{2y} \right) + \frac{E_s}{kT} \right] \quad (71)$$

Die thermoelektrischen Eigenschaften des $(U,Pu)O_{2-y}$ können aus der Kristallstruktur dieser Oxide erklärt werden.

Wenn dem stöchiometrischen $(U,Pu)O_2$ Sauerstoff entzogen wird, muß die Wertigkeit einer äquivalenten Anzahl von Metallionen von +4 auf +3 erniedrigt werden, damit die Ladungsneutralität des Ionenkristalls erhalten bleibt. Ein Vergleich der Sauerstoffpotentiale von PuO_{2-y} und UO_{2-y} zeigt, daß Plutonium Sauerstoff weniger fest bindet als Uran, so daß man davon ausgehen kann, daß bei der Reduktion des $(U,Pu)O_2$ zunächst in überwiegendem Maße Pu-Ionen ihre Wertigkeit verringern. Erst bei stärkeren Unterstöchiometrien ist damit zu rechnen, daß auch U^{4+} -Ionen in merklichem Maße zu U^{3+} -Ionen reduziert werden. Für die in dieser Arbeit betrachteten unterstöchiometrischen Uran-Plutoniumoxide kann angenommen werden, daß sich bei der Reduktion des Oxids nur die Wertigkeit von Pu-Ionen von 4+ auf 3+ erniedrigt. Das bedeutet in dem Bänderschema des Kristalls, daß die von den Pu-Atomen verlorenen Elektronen Donatoren-Niveaus bilden.

Je größer die Stöchiometrieabweichung wird, desto mehr Donatoren-Niveaus werden gebildet.

Die Leitfähigkeit ist vom p-Typ in stöchiometrischem $(U,Pu)O_2$, das heißt, daß die Leitfähigkeit durch die Löcher im Valenzband verursacht wird. Wenn neue Donatoren-Niveaus im Kristall gebildet werden, können immer mehr Elektronen in das Leitfähigkeitsband springen. Diese Elektronen neutralisieren eine gleiche Zahl von Löchern im Valenzband. Daher nimmt α mit der Steigerung der Stöchiometrieabweichung ab.

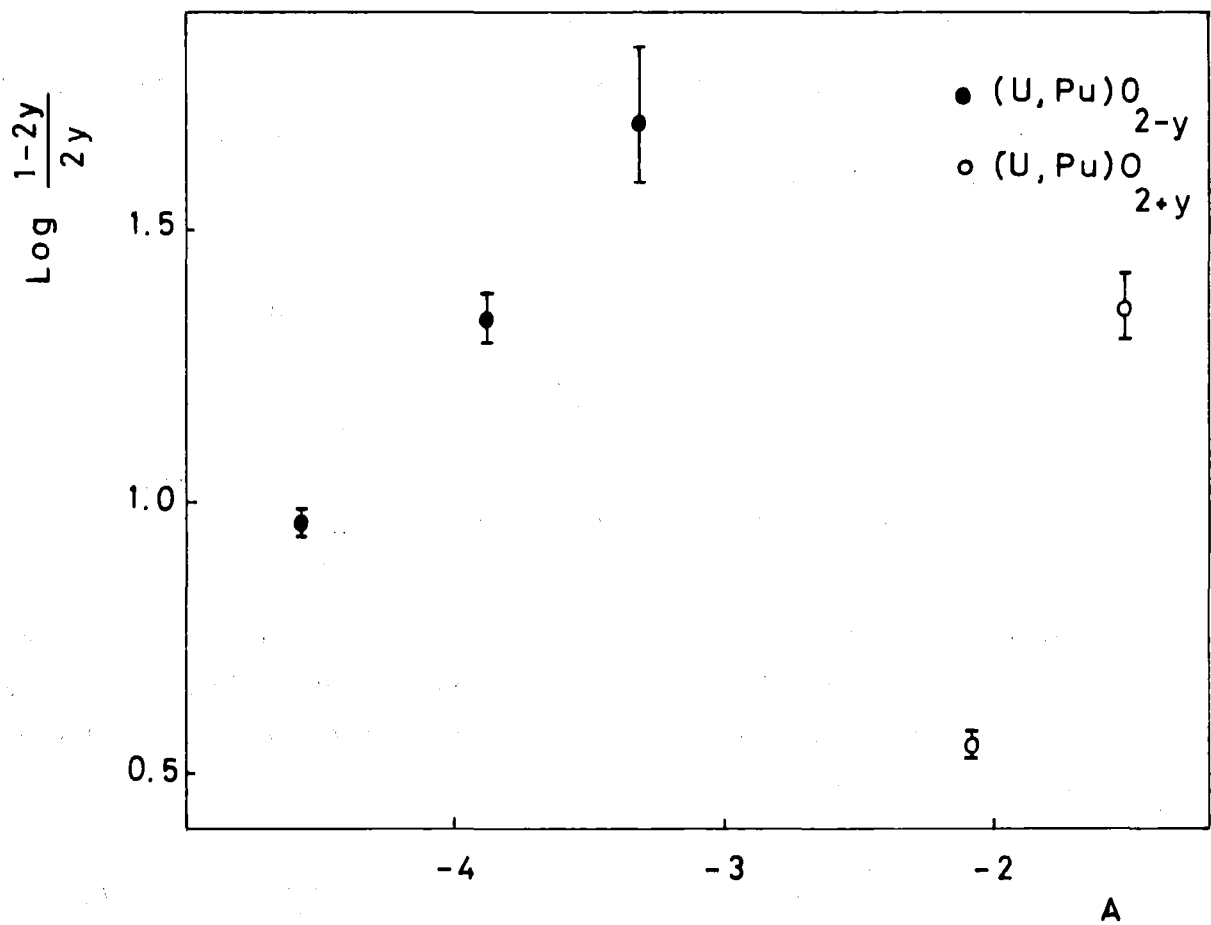


Abb. 20: Werte der Konstanten A als Funktion der $\text{Log} \frac{1-2y}{2y}$ berechnet aus den Messwerten der Tabellen 3 und 4.

8.1.3. Seebeck-Koeffizient von $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2+y}$

Die Abbildung 21 zeigt die Meß-Werte des Seebeck-Koeffizienten in $\mu V/K$ als Funktion von $10^3/T$ für die Proben 5 und 6, dessen O/M Verhältnisse gleich 2.021 bzw. 2.108 sind. Von dem Verlauf der Kurven der Abbildung 21 kann man folgendes erkennen:

- α bleibt positiv bis 1680 K für die Probe Nr. 5 und wechselt sein Vorzeichen bei 1260 K für die Probe Nr. 6,
- α nimmt mit steigender Temperatur linear ab und hat bei jeder Temperatur für O/M = 2.021 seinen höheren Wert,
- die zwei Kurven in Abb. 21 sind parallel und das bedeutet, daß die Aktivierungsenergie des Seebeck-Koeffizienten unabhängig von der Stöchiometrie ist.

Die Kurven von Abb. 21 können beschrieben werden durch:

$$\begin{aligned} O/M = 2.021 \quad \alpha &= \frac{k}{e} \left(-1.32 + \frac{0.23}{kT} \right) \\ O/M = 2.108 \quad \alpha &= \frac{k}{e} \left(-2.08 + \frac{0.23}{kT} \right) \end{aligned} \quad (72)$$

Der Wert 0.23 stellt die Aktivierungsenergie dar und die Konstanten in der Gleichung (72) sind eine Funktion von $\log(1-2y/2y)$, wie die Abb. 20 zeigt. Die Gleichungen (72) können in einer Form ähnlich der Gleichung (71) geschrieben werden.

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[-2.61 + 0.95 \log \left(\frac{1-2y}{2y} \right) + \frac{0.23}{kT} \right] \quad (73)$$

Die extrinsische Leitfähigkeit im $(U,Pu)O_{2+y}$ ist vom p-Typ bis zu einer bestimmten Temperatur die von der Stöchiometrieabweichung abhängt, sie entspricht der eines klassischen Halbleiters.

Bei der Oxidation von stöchiometrischem $(U,Pu)O_2$ werden zusätzliche Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen eingebaut. Gleichzeitig erhöht sich die Wertigkeit der umliegenden Metallionen so, daß die Ladungsneutralität des Kristalls erhalten bleibt.

Da Plutonium in $(U,Pu)O_2$ seine höchste Wertigkeit von +4 aufweist und nicht weiter oxidiert werden kann, müssen Uranionen oxidiert werden, die Wertigkeiten bis zu +6 annehmen können. Über die Defektstrukturen in überstöchiometrischen $(U,Pu)O_2$ ist wenig bekannt.

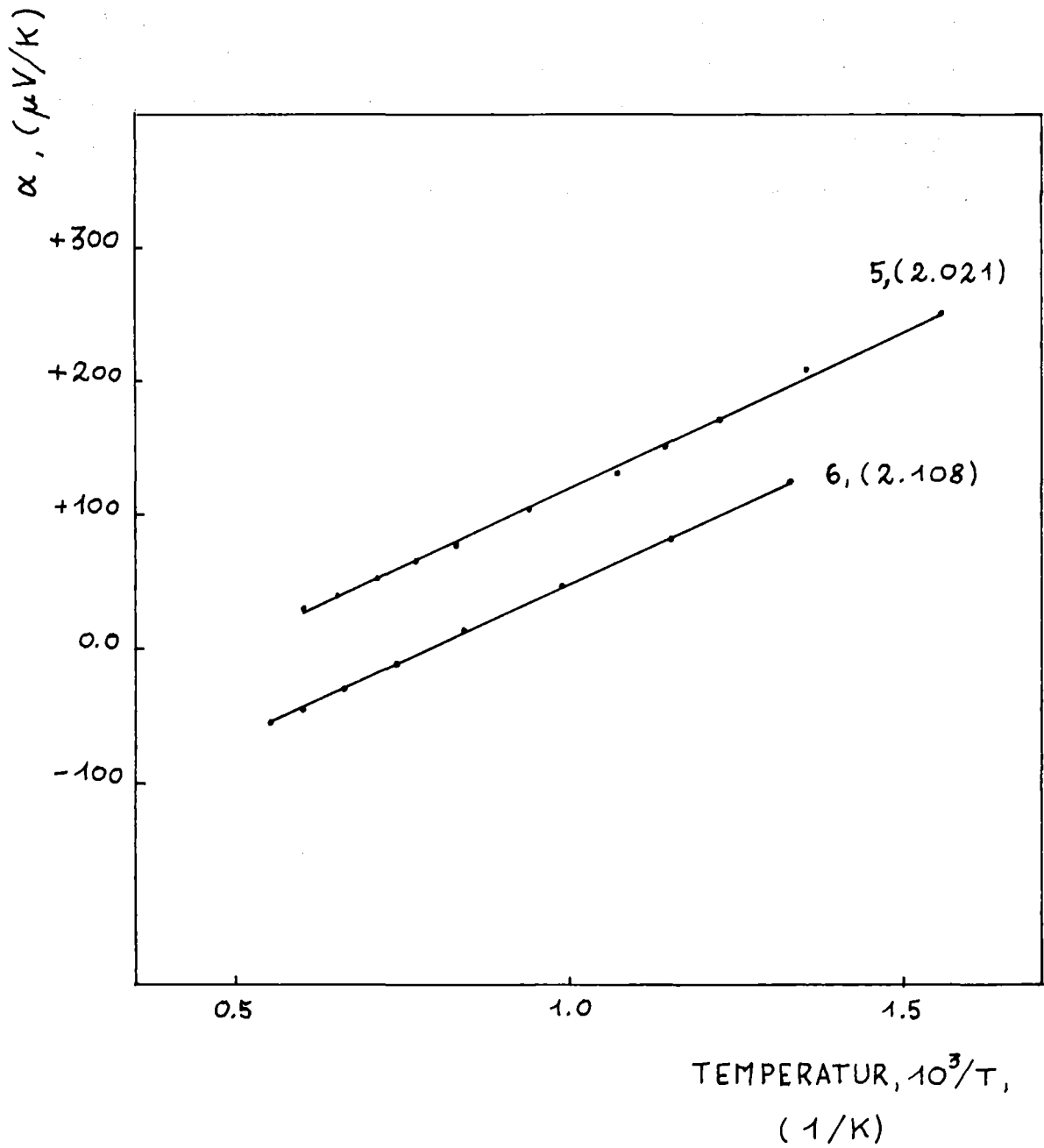


Abb. 21 Absolute Seebeck-Koeffizienten in $(\text{U}_{0.8}, \text{Pu}_{0.2})\text{O}_{2+y}$, berechnet aus den Messwerten der relativen Seebeck-Koeffizienten, als Funktion der reziproken Temperatur.

Andere Messungen an UO_{2+y} /21/, Abb. 6, zeigen allerdings, daß der Seebeck-Koeffizient für O/M Verhältnisse bis 2.108 und bis zu einer Temperatur von etwa 1300 K positiv ist und mit steigender Stöchiometrieabweichung abnimmt. Außerdem ergeben Messungen an U_3O_8 /35/, Abb. 22, daß α auch bei niedrigen Temperaturen einen Wert kleiner als $100 \mu V/K$ hat und ungefähr bei 800 K negativ wird. Da nur die Uranionen bei der Oxidation des $(U,Pu)O_2$ ihre Wertigkeit erhöhen, kann man sich vorstellen, daß Donatoren-Niveaus in den Bändern des Kristalls gebildet werden und deshalb der Seebeck-Koeffizient abnimmt.

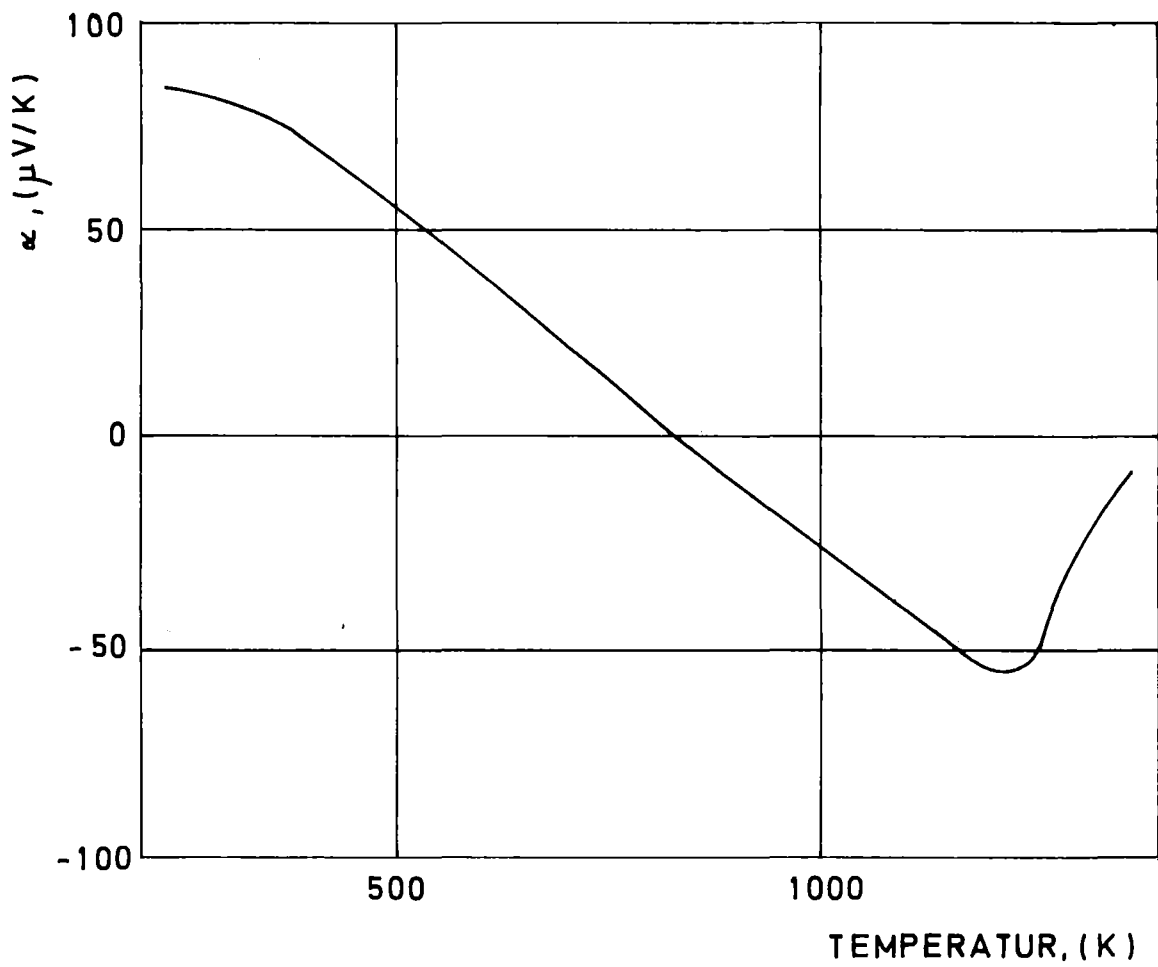


Abb. 22 Relativer Seebeck-Koeffizient des U_3O_8 als Funktion der Temperatur nach Messungen von Sorriaux /35/.

8.2 Einfluß des Seebeck-Effekts auf den Sauerstoff-Transport in UO_2 und $(U,Pu)O_2$

Aus dem in Kapitel 6.4 beschriebenen Experiment kann auf zwei Arten der Anteil der elektrischen Kräfte Q_S^* an der Überführungswärme Q^* bestimmt werden. Eine Möglichkeit ist die Berechnung von Q_S^* aus dem zweiten Term in Gleichung (40). Die andere Möglichkeit ist die Bestimmung von Q_S^* aus Gleichung (39) unter Zuordnung eines Temperaturgradienten zu dem in Experiment gefundenen Gradienten im O/M Verhältnis. Der Anteil Q_g^* wird gleich Null gesetzt. Den zugehörigen Temperaturgradienten berechnet man aus dem Seebeck-Koeffizienten bei 1163 K unter Annahme einer Potentialdifferenz von 45.3mV. Das sind die Bedingungen des Experiments. Der Sauerstoffgradient, der sich im Experiment unter einer Potentialdifferenz von 50 mV eingestellt hat, ist in Abb. 23 dargestellt. Die Werte sind aus der Tabelle 6 entnommen. Die Kurve zeigt deutlich, daß Sauerstoff in Richtung des positiven Poles transportiert wird. Die Abb. 23 zeigt die Abweichung von der Stöchiometrie als Funktion von l/l_0 . Dabei ist l_0 die gesamte Länge der Probe, l läuft von 0 bis l_0 . Außer für die Randwerte können die O/M-Verhältnisse durch die Gleichung beschrieben werden:

$$O/M = 2.0208 + 0.016 \cdot l/l_0 \quad (74)$$

Es fällt auf, daß die experimentellen Werte des O/M Verhältnisses in der Nähe der Stirnfläche der Probe, verglichen mit denjenigen aus Gleichung (74), zu groß sind. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die elektrischen Kontakte durch zwei Platin-Platten an den Stirnflächen der Probe hergestellt werden. Bei 1163 K diffundiert Platin in die Stirnfläche der Probe hinein. Damit lassen sich die Abweichungen der experimentell gefundenen O/M Verhältnisse erklären.

Berechnet man die Überführungswärme aus dem Experiment nach Gleichung 39, sind y_2 und y_1 die Werte der Stöchiometrieabweichung an den Stirnflächen der Probe. Aus Abb. 23 ergibt sich $y_2=0.0208$ und $y_1=0.0368$. Dieses Ergebnis wurde mit einer Potentialdifferenz, $\Delta V=45.3mV$, zwischen den Stirnfläche einer $UO_{2.030}$ Probe bei 1163 K erhalten. ΔV entspricht im Temperaturgradienten der Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten der Probe mit den Temperaturen $T_2=1163+\Delta T/2$ bzw. $T_1=1163-\Delta T/2$. Die Temperaturen T_2 und T_1 können durch Gleichung (2) bestimmt werden:

$$45.3 \text{ mV} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{UO_{2.030}} \cdot dT \quad (75)$$

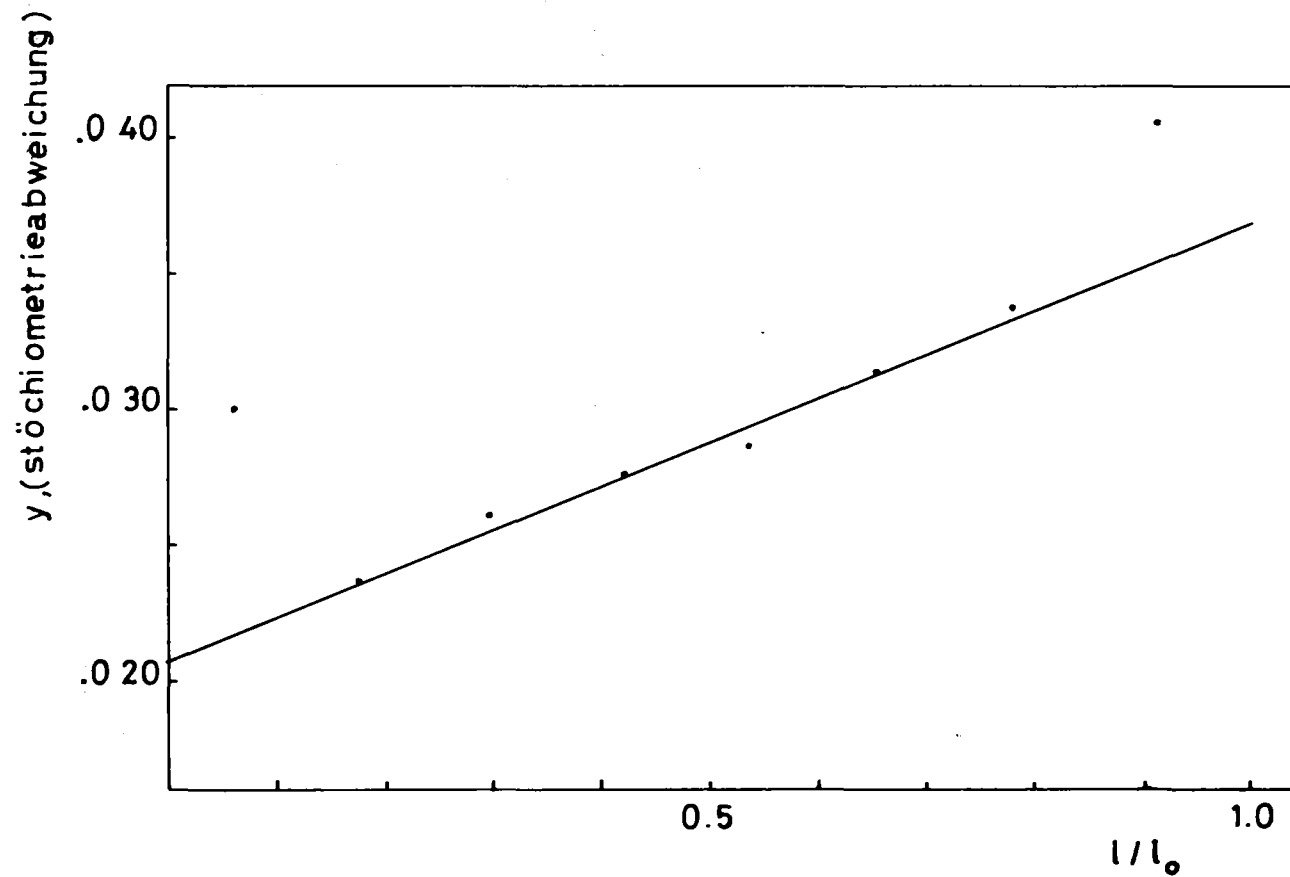


Abb. 23: Stöchiometrieabweichung in einer $UO_{2.930}$ Probe unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz von 50 mV.

Dabei ist $\alpha_{UO_{2.030}}$ der absolute Seebeck-Koeffizient in $UO_{2.030}$.

Mit ihren Messungen zeigen Aronson und andere /21/, daß α in UO_{2+y} zwischen 900 K und 1400 K durch die Gleichung (41) beschrieben werden kann und daß α in diesem Temperaturbereich unabhängig von der Temperatur ist. Sie erhalten für $UO_{2.030}$ $\alpha = 237 \mu V/K$. Dieser Wert stellt den relativen Seebeck-Koeffizienten in bezug auf Platin dar. Der absolute Seebeck-Koeffizient kann durch die Gleichung (3) berechnet werden. Für 1163 K ist $\alpha_{Pt} = -22 \mu V/K$, /29/ und damit wird $\alpha_{UO_{2.030}} = 215 \mu V/K$.

Aus Gleichung (75) ergibt sich mit diesem Wert:

$$45.3 \cdot 10^3 \mu V = 215 \mu V \cdot (T_2 - T_1) \quad (76)$$

und damit ist $T_2 = 1260$ K und $T_1 = 1060$ K.

Zwischen diesen Temperaturen und für $y_2 = 2.0208$ und $y_1 = 0.0368$ ist die Überführungswärme:

$$Q^* = 7.4 \text{ Kcal/Mol} \quad (77)$$

Der mittlere Fehler in der Berechnung des O/M Verhältnisses kann durch das Fehlerfortpflanzungsgesetz /31/ bestimmt werden. Der mittlere Fehler in der Messung der Stöchiometrieabweichung ist $\mu_y = 0.0027$, wie in Kapitel 6.3 berechnet. Der Meßfehler bei der Bestimmung der Ofen-Temperatur war ± 20 K. Dieser Wert ist zugleich der mittlere Fehler μ_T . Der mittlere Fehler in der Berechnung von Q^* ergibt sich aus:

$$\mu_{Q^*} = \sqrt{\left(\frac{\partial Q^*}{\partial y_1} \cdot \mu_y\right)^2 + \left(\frac{\partial Q^*}{\partial y_2} \cdot \mu_y\right)^2 + \left(\frac{\partial Q^*}{\partial T} \cdot \mu_T\right)^2} \quad (78)$$

Aus der Gleichung (78) errechnet sich ein mittlerer Fehler für die Messung von Q^* von ± 1.7 Kcal/Mol.

Die Überführungswärme aus dem Experiment in Kapitel 6.4 kann auch mit Gleichung (40) berechnet werden. Der Beitrag der Gitterkräfte Q_g^* ist gleich Null, weil die Temperatur der Probe während der Behandlung konstant gehalten wurde. In der Gleichung (40) ist Z die elektrische Ladung, die durch ein Mol Sauerstoffionen transportiert wird:

$$Z = q_o \cdot 6.02 \cdot 10^{23}. \quad (79)$$

q_o = Ladung eines Sauerstoffions.

Wie Levine und andere /36/ gezeigt haben, ergibt sich auf Grund von kovalenten Bindungsanteilen eine Erniedrigung der effektiven Ladung der Gitterionen. Für die Aktinideoxide sind darüber Angaben von mehreren Autoren /37-42/ vorhanden.

Manes und Barisich /37/ geben für PuO_2 den Wert $q_0 = 1.15 \cdot e$ an, wobei e die Ladung eines Elektrons darstellt. Für UO_2 finden Axe und Pettit /38/ einen Wert $q_0 = 1.15 \cdot e$. Aus spektroskopischen Untersuchung der chemischen Bindung von UO_2 erhält Nägele /39/ $q_0 = 1.64 \cdot e$. Blank /40,41/ gibt einen Wert $q_0 = 1.76 \cdot e$ an und nach dem Modell von Brooks /42/ ist $q_0 = 1.0$. In dieser Arbeit wird für $\text{UO}_{2.030}$ ein gemittelter Wert von $q_0 = 1.38$ verwendet. Damit ergibt sich aus Gleichung (40):

$$Q^* = 7.9 \text{ Kcal/Mol} \quad (80)$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem aus dem Experiment mit Gleichung (39) bestimmten Wert $Q = 7.4 \pm 1.7 \text{ Kcal/Mol}$. Daraus folgt, daß der Beitrag der thermoelektrischen Kräfte an der Überführungswärme in der Gleichung (40) gemäß

$$Q_S^* = -Z \cdot T \cdot \alpha \quad (81)$$

berechnet werden kann, wie es von Bober und Schumacher /2/ vorgeschlagen wurde.

Mit Gleichung (81) wird nun Q_S^* von $(\text{U}_{0.8}, \text{Pu}_{0.2})\text{O}_{2 \pm y}$ als Funktion der Temperatur aus den gemessenen Seebeck-Koeffizienten berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 24 und 25 dargestellt. Kurvenparameter ist die Stöchiometrie der Probe.

In überstöchiometrischen Mischoxid, Abb. 24, ist Q_S^* am größten für niedrige O/M Verhältnisse. Der Wert nimmt mit steigender Temperatur ab und wird schließlich negativ. Umgekehrt ist es für unterstöchiometrische Mischoxid, Abb. 25. Q_S^* ist negativ. Am stärksten negativ ist der Wert für große O/M Verhältnisse. Mit steigender Temperatur gehen die Werte gegen Null und werden schließlich positiv.

In der Literatur fehlen die Daten über die effektive Ladung q_0 des Sauerstoffions in $(\text{U}_{0.8}, \text{Pu}_{0.2})\text{O}_{2 \pm y}$. Für die Berechnung von Q_S^* wird wie beim Uranoxid $q_0 = 1.38 \cdot e$ verwendet. Der relative mittlere Fehler in der Bestimmung von Q_S^* , $\mu_{Q_S^*}$, ergibt sich aus den relativen mittleren Fehler μ_T und

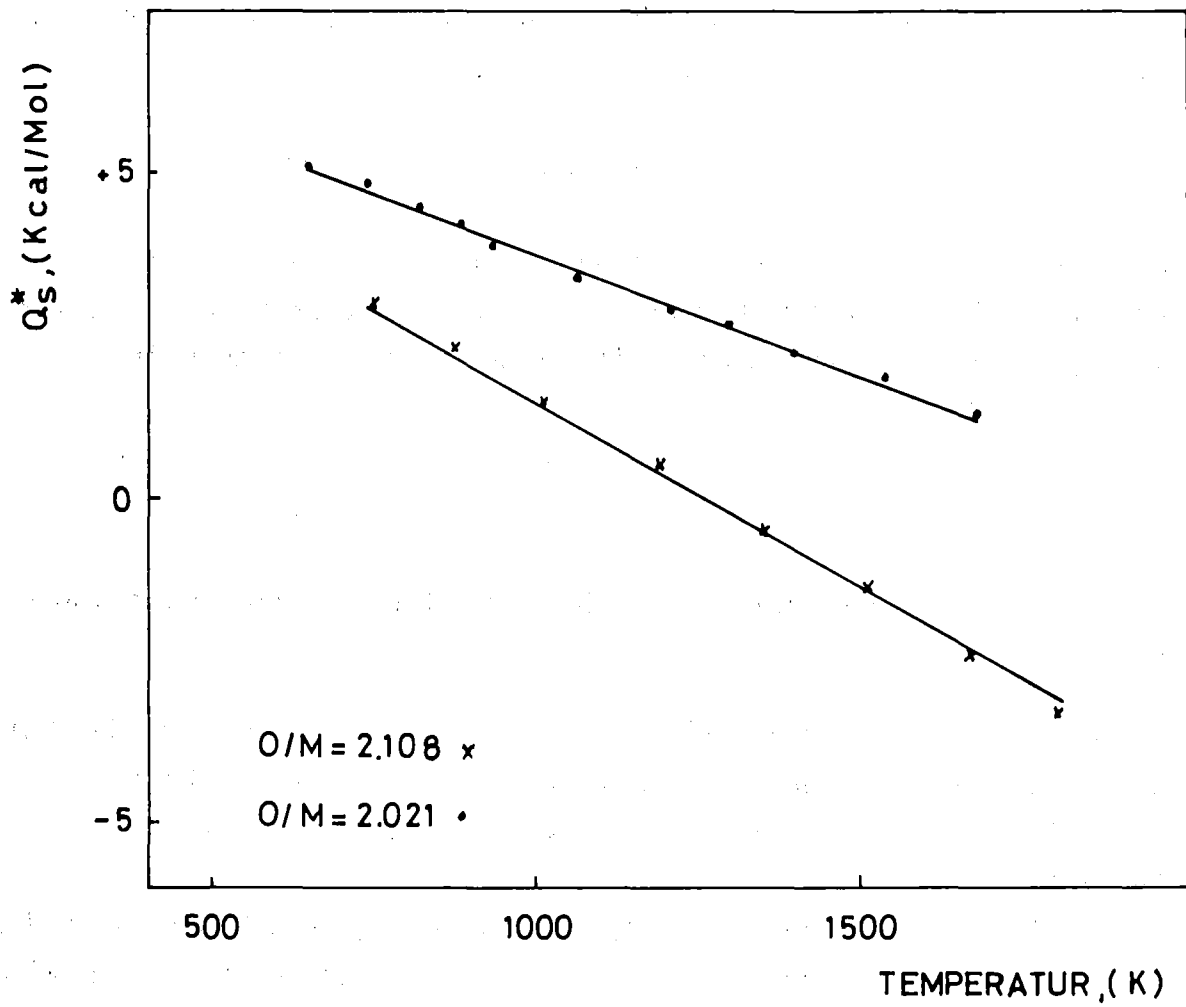


Abb. 24: Anteil der Überführungswärme von überstöchiometrischem $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2+y}$, der auf den thermoelektrischen Kräften beruht. Kurvenparameter ist die Stöchiometrie.

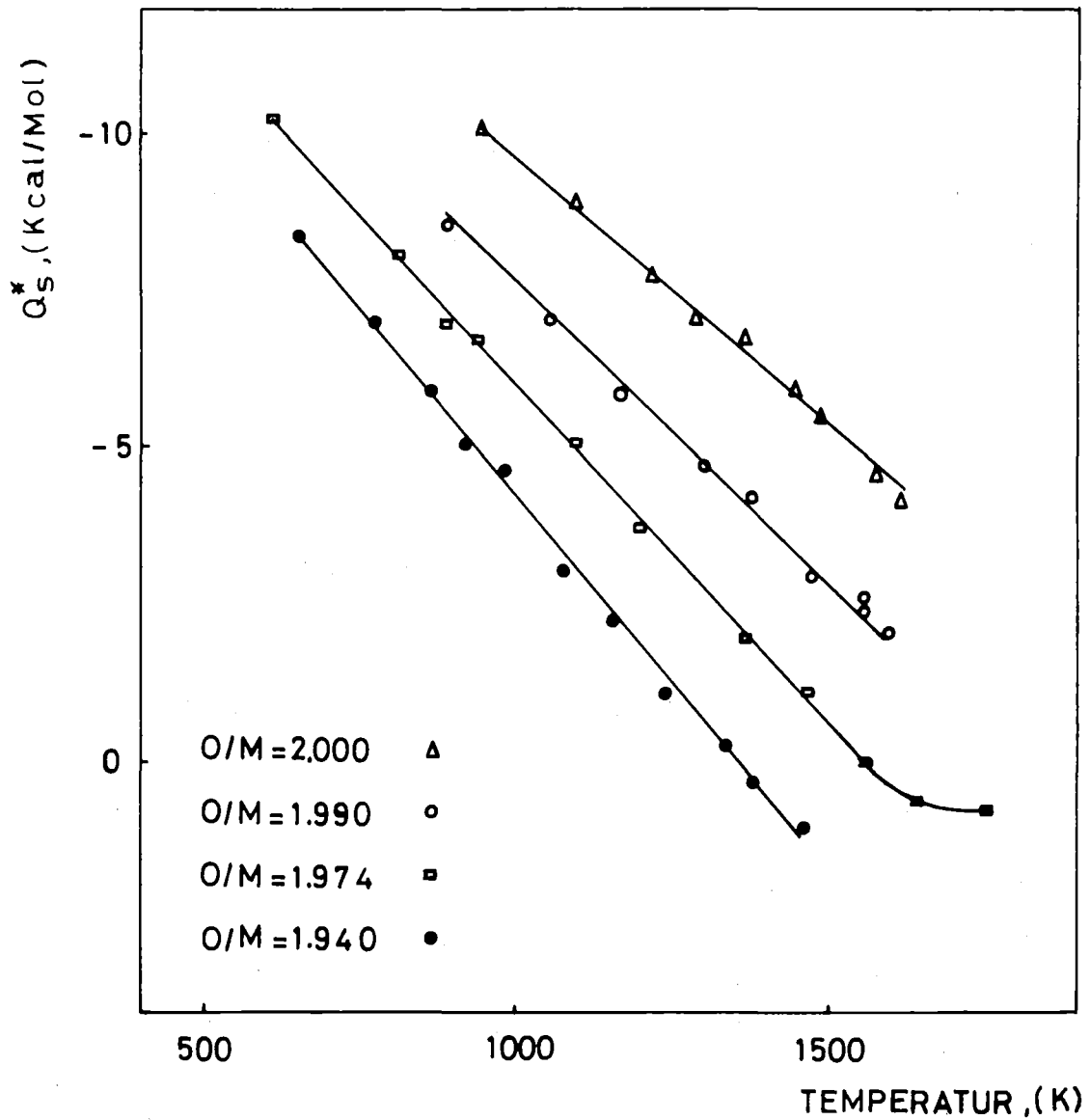


Abb. 25: Anteil der Überführungswärme von understöchiometrischem $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2-y}$, der auf den thermoelektrischen Kräften beruht. Kurvenparameter ist die Stöchiometrie.

μ_α in der Messung der Temperatur bzw. des Seebeck-Koeffizienten. Es gilt:

$$\mu_{Q_S^*} = \sqrt{(\mu_T)^2 + (\mu_\alpha)^2} \quad (82)$$

Die Temperatur T entspricht dem mittleren Wert an den zwei Meßpunkten der Proben:

$$T = \frac{T_2 - T_1}{2} \quad (83)$$

wobei T_2 und T_1 aus dem Wert der Thermospannung in einem EL-18/Thermoelement berechnet werden. Der relative mittlere Fehler in der Messung der Thermospannung beträgt 0.01 und dieser Wert entspricht auch dem relativen mittleren Fehler von T_2 und T_1 , weil die Temperatur als eine lineare Funktion der Thermospannung des Thermoelements betrachtet werden kann.

Der mittlere Fehler in der Messung von T ist also:

$$\mu_T = \sqrt{2 \cdot (0.01)^2} = 0.014 \quad (84)$$

μ_α ist gleich 0.025, wie in Kapitel 4 berechnet wird. Nach Gleichung (80) ergibt sich:

$$\mu_{Q_S^*} = \sqrt{(0.014)^2 + (0.025)^2} = 0.028 \quad (85)$$

Der relative mittlere Fehler in der Berechnung von Q_S^* ist also $\pm 2.8\%$.

Die Abb. 26 zeigt die Werte der Überführungswärme Q^* als Funktion der Stöchiometrie in $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2+y}$, die von Sari und Schumacher /11/ experimentell bestimmt wurden. Q^* ist negativ und geht mit steigender Stöchiometrieabweichung gegen Null. Der Beitrag der thermoelektrischen Kräfte zur Überführungswärme in unterstöchiometrischen Mischoxiden (Abb. 25) ist bei niedrigen Temperaturen positiv. Mit steigender Temperaturen geht er gegen Null und wird schließlich negativ. Er ist am größten für kleine Stöchiometrieabweichungen, das bedeutet, daß die thermoelektrischen Kräfte und die Gitterkräfte in der selben Richtung auf die Sauerstoffionen wirken. Für stark unterstöchiometrische Mischoxide und bei höheren Temperaturen wird Q_S^* negativ: die thermoelektrischen Kräfte wirken auf die Sauerstoffionen in der entgegengesetzten Richtung der Gitterkräfte.

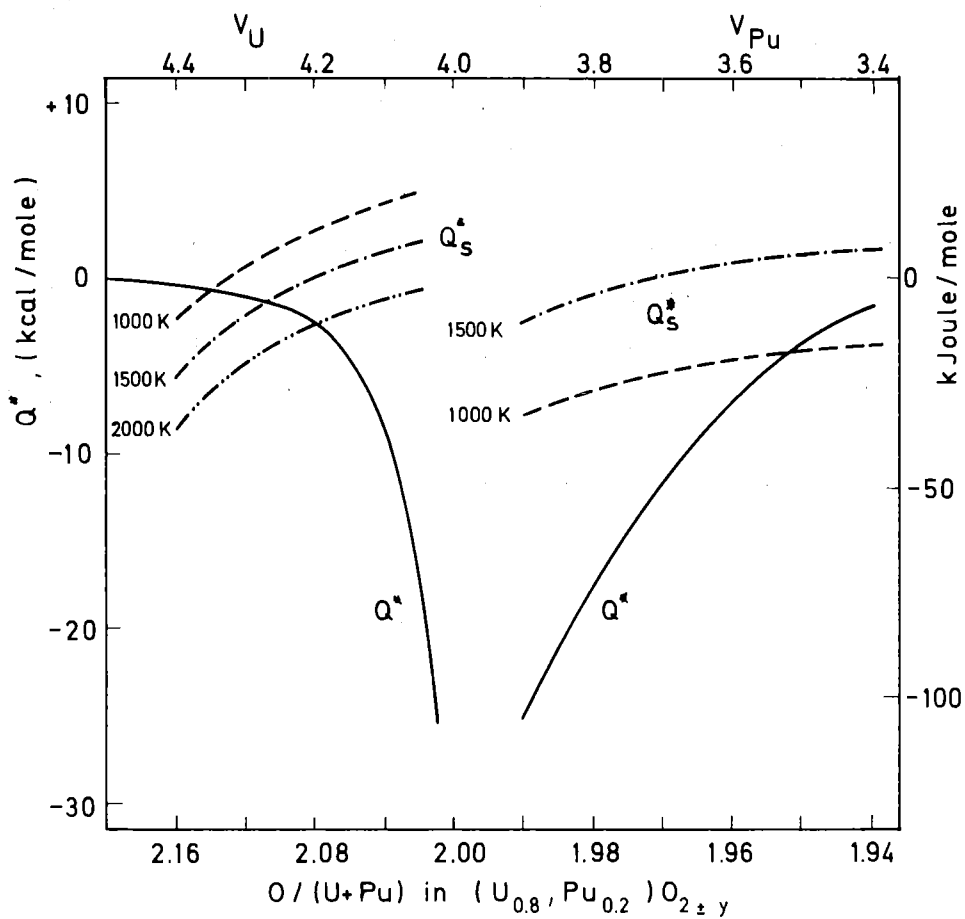


Abb. 26: Effektive Überführungswärme Q^* in $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2 \pm y}$ als Funktion der Stöchiometrie bestimmt von Sari und Schumacher /11/ (ununterbrochene Linie). Die gestrichelte Linie stellt die aus den Werten des Seebeck-Koeffizienten berechneten Q_S^* für einige Temperaturen dar.

In überstöchiometrischen Mischoxiden ist der Anteil der Überführungswärme, der auf den Differenzen in den Gitterkräften beruht, positiv. Die Messungen in Abb. 26 zeigen jedoch, daß Q^* in überstöchiometrischem Bereich negativ ist. Wenn man Gasphasentransport ausschließt, bedeutet dies, daß der thermoelektrische Anteil der Überführungswärme negativ und dominant sein sollte. Das kann höchstens für Temperaturen > 1500 K der Fall sein, wie Abb. 24 zeigt. Wie in Kapitel 8.1 beschrieben, ist die elektrische Leitfähigkeit von Uran-Plutonium-Mischoxiden die eines klassischen Halbleiters, daher kann man annehmen, daß der Seebeck-Koeffizient als Funktion der Temperatur für höhere Temperaturen einen ähnlichen Verlauf hat wie die Kurve in Abb. 18b. Danach sollte mit steigender Temperatur in unter- und über-stöchiometrischem Mischoxid der Seebeck-Koeffizient wieder gegen Null gehen und der Beitrag zur Überführungswärme verschwinden. Die Abb. 24 zeigt, daß für überstöchiometrisches Mischoxid die Stöchiometrieabhängigkeit im Temperaturbereich, in dem der Seebeck-Koeffizient gemessen wurde, für Q_S^* umgekehrt ist wie für Q^* . Bei höheren Temperaturen ist Q_S^* am stärksten negativ für große O/M Verhältnisse. Man kann daraus schließen, daß der Sauerstofftransport im Temperaturgradienten allein mit der Wirkung der Gitterkräfte und der thermoelektrischen Kräfte nicht erklärt werden kann.

9. Schlußfolgerungen

Die Messungen der thermoelektrischen Kraft zeigen, daß die elektrischen Eigenschaften von UO_2 und $(\text{U}_{0.8}, \text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$ die eines klassischen Halbleiters sind. Die Leitfähigkeit wird durch die Elektronen im Leitfähigkeitsband und die Leerstellen im Valenzband verursacht.

Es wurde gefunden, daß Uranoxid die p-Typ Leitfähigkeit bis zu 1470 K hat, darüber die vom n-Typ. Der Seebeck-Koeffizient nimmt mit steigender Temperatur bis zu dem Wert $-80 \mu\text{V/K}$ ab und ist eine Funktion der reziproken Temperatur und der Stöchiometrieabweichung. Für die Aktivierungsenergie des Seebeck-Koeffizienten von UO_2 ergab sich 0.22 eV. Die Daten über den Seebeck-Koeffizient in Uranoxid sind in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen der Messungen dieser Größe.

Die Messungen an Uran-Plutonium-Mischoxiden ergaben, daß die Leitfähigkeit in diesen Oxiden die eines extrinsischen Halbleiters und von der Zahl der Sauerstoff-Zwischengitterionen und -Leerstellen abhängig ist. Sie ist vom p-Typ bis zu einer bestimmten Temperatur, die eine Funktion der Stöchiometrieabweichung ist, dann wird sie zum n-Typ. Der Seebeck-Koeffizient nimmt mit steigender Temperatur ab und ist eine Funktion der reziproken Temperatur und der Stöchiometrieabweichung. Die Aktivierungsenergie des Seebeck-Koeffizienten in $(\text{U}_{0.8}, \text{Pu}_{0.2})\text{O}_{2-y}$ beträgt 0.53 bzw. 0.23 eV für unterstöchiometrische bzw. überstöchiometrische Oxide. Die einzigen publizierten Daten über den Seebeck-Koeffizienten in Mischoxid als Funktion der Temperatur von Masayoshi und Kurihara /28/ können nicht mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden. Bei den Messungen dieser Autoren änderte sich die Stöchiometrie der Probe während des Versuchs, weshalb der berechnete Wert des Seebeck-Koeffizienten nicht auf eine bestimmte Stöchiometrie bezogen werden kann. Außerdem wurden die Messungen durch die Sauerstoffumverteilung in der Probe beeinflusst wodurch sich die Meßwerte des Seebeck-Koeffizienten verringern.

Der Seebeck-Koeffizient des Uranoxids ist bis 1470 K größer als der von Mischoxiden. In UO_2 nimmt er von dieser Temperatur an sehr schnell ab. In Mischoxiden dagegen treten keine schnellen Änderungen auf. Die Aktivierungsenergie des Seebeck-Koeffizienten ist in überstöchiometrischem Mischoxid vergleichbar mit der in UO_2 und ist größer in unterstöchiometrischem Mischoxid.

Isotherme Experimente ergaben, daß, wie zu erwarten, der Sauerstoff unter den Einfluß einer elektrischen Potentialdifferenz in Richtung des positiven Poles transportiert wird. Der Anteil der Überführungswärme Q_S^* , der auf den thermoelektrischen Kräften beruht, kann mit dem Ansatz von Bober und Schumacher /2/ berechnet werden, wenn man für die Ionizität des Sauerstoffions in Uranoxid den Wert 0.69 annimmt.

Für die Schlußfolgerungen in bezug auf die Überführungswärme und damit auf die Wanderung des Sauerstoffs in Temperaturgradienten soll zunächst das unterstöchiometrische Mischoxid betrachtet werden. In unterstöchiometrischem Mischoxid ist Q_S^* in bezug auf die Sauerstoffionen positiv für niedrigere Temperaturen, bei denen der Seebeck-Koeffizient α positiv ist. Am stärksten positiv ist er für niedrige Stöchiometrieabweichungen. Mit steigender Temperatur geht Q_S^* gegen Null und wird für höhere Stöchiometrieabweichungen negativ, wenn α das Vorzeichen wechselt. Das bedeutet, daß bei niedrigeren Temperaturen der thermoelektrische Anteil der Überführungswärme Q_S^* das gleiche Vorzeichen hat wie die gesamte Überführungswärme Q^* . Die verursachenden Kräfte wirken in der gleichen Richtung. Das ergibt also keinen Widerspruch zu der experimentellen Bestimmung von Q^* . Bei hohen Temperaturen haben Q_S^* und Q^* das entgegengesetzte Vorzeichen. Da der Beitrag von Q_S^* genau wie Q^* mit der Stöchiometrieabweichung abnimmt, können die gefundenen Werte von Q_S^* in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund für Q^* gebracht werden.

Anders ist die Situation für überstöchiometrisches Mischoxid. Dort werden Sauerstoffverschiebungen beobachtet, die mit dem Gitteranteil und dem thermoelektrischen Anteil der Überführungswärme nicht zu erklären sind. Es werden Sauerstoffanreicherungen bei höheren Temperaturen bestimmt. Der thermoelektrische Anteil der Überführungswärme wirkt zwar in dieser Richtung, ist aber nicht ausreichend, um den Effekt quantitativ zu erklären. Seine Stöchiometrieabhängigkeit ist genau entgegengesetzt der, die im Thermodiffusionsexperiment /11/ beobachtet wird. Daher ist die Sauerstoffumverteilung in überstöchiometrischem Mischoxid allein mit den Kräften der Festkörperdiffusion nicht zufriedenstellend zu erklären.

Von den bekannten Sauerstofftransportmechanismen könnte die Entmischung durch Druckdiffusion von CO und CO₂, in Korngrenzen untereinander verbundener Porosität und Rissen, die auftretenden Effekte erklären.

Hierzu müßte jedoch der Nachweis geführt werden, daß die Transportwege einen ausreichenden Querschnitt besitzen, um gegenüber dem Festkörpertransport einen konkurrierenden Transportprozeß über die Gasphase zuzulassen.

10. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Messungen der thermoelektrischen Kraft in UO_2 und $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2\pm y}$ in dem Temperaturbereich zwischen 600 K und 1800 K durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, daß die elektrischen Eigenschaften dieser Oxide die eines typischen Halbleiters sind und durch die Zahl der Sauerstoff-Zwischengitterionen und -Leerstellen beeinflusst werden. Die Leitfähigkeit ist vom p-Typ bis zu einer bestimmten Temperatur, dann vom n-Typ. Diese Temperatur ist bei den Mischoxiden eine Funktion der Stöchiometrie. Aus den Ergebnissen der Messungen wird der Seebeck-Koeffizient berechnet. Es ergibt sich, daß er von der reziproken Temperatur und von der Stöchiometrieabweichung abhängt. Er hat seinen höchsten Wert in $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2\pm y}$ für $O/M = 2.00$. Er verkleinert sich mit steigender Stöchiometrieabweichung. Die aus dem Seebeck-Koeffizienten berechneten Aktivierungsenergien betragen zwischen 500 K und 1200 K 0.22 eV für UO_2 , und 0.53 eV bzw. 0.23 eV für unterstöchiometrische bzw. überstöchiometrische Mischoxide im untersuchten Temperaturbereich.

Die Sauerstoffumverteilung unter dem Einfluß einer elektrischen Potentialdifferenz wurde für überstöchiometrisches Uranoxid studiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung bestätigen, daß Sauerstoffionen in Richtung des positiven Poles transportiert werden. Die berechnete Überführungswärme stimmt mit der aus theoretischen Ansätzen berechneten überein, wenn eine Ionizität der Sauerstoffionen von 0.69 angenommen wird.

Der Anteil der Überführungswärme von $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2\pm y}$, der auf den thermoelektrischen Kräften beruht, wird als Funktion der Temperatur für verschiedene O/M Verhältnisse aus dem Seebeck-Koeffizienten berechnet. Die thermoelektrischen Kräfte wirken auf die Sauerstoffionen bei niedrigen Temperaturen in der Richtung der Gitterkräfte und bei höheren Temperaturen in der entgegengesetzten Richtung.

Literatur

- /1/ K. Wirtz: Thermodiffusion und Überführungswärmen in kondensierten Phasen; Z. f. Physik 124, 482 (1948)
- /2/ M. Bober and G. Schumacher: Material Transport in the Temperature Gradient of Fast Reactor Fuels; Advances in Nuclear Science and Technology 7, Ch 2, Academic Press (1973)
- /3/ G. Magnus: Pogg. Ann. 83, 469 (1851)
- /4/ C. Benedicks: Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften; Vol. 8 (1929)
- /5/ N. Fuschillo: A Critical Study of the Asymmetrical Temperature Gradient, Thermoelectric Effect in Copper and Platinum; Proc. Phys. Soc. B 65, 896 (1952)
- /6/ L. I. Schiff: Quantum Mechanics, Mc Graw Hill (1949)
- /7/ R. R. Heikes and R. W. Ure: Thermoelectricity; Interscience Pub. (1961)
- /8/ G. Kortüm: Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie (1966)
- /9/ J. A. Christensen: Stoichiometry Effects in Oxide Nuclear Fuels; U.S.A.E.C. Report, BNWL-536 (1967)
- /10/ A. T. Jeffs: Oxygen to Metal Ratio Effects in (U,Pu)₂O₂ Fuels; Canadian Report, AECL-3690 (1970)
- /11/ C. Sari and G. Schumacher: Oxygen Redistribution in Fast Reactor Oxide Fuel; J. Nucl. Mat. 61, 192 (1976)
- /12/ R. E. Fryxell and E. A. Aitken: High Temperature Studies of Urania in a Thermal Gradient; J. Nucl. Mat. 30, 50 (1969)
- /13/ S. K. Evans, E. A. Aitken and C. N. Craig: Effect of a Thermal Gradient on the Stoichiometry of Urania-Plutonia Fuel; J. Nucl. Mat. 30, 57 (1969)
- /14/ M. G. Adamson: Thermal Diffusion of Oxygen in Hyperstoichiometric Urania with Very Low Carbon Content; J. Nucl. Mat. 38, 213 (1971)
- /15/ M. G. Adamson and R.F.A. Carney: Thermal Diffusion Phenomena in Non-stoichiometric Oxide Fuels; British Reports, AERE-R-6830 (1971)
- /16/ M. H. Rand and T. L. Martin: Some Thermodynamic Aspects of (U,Pu)₂O₂ Solid Solutions and their Use as Nuclear Fuels; Thermodynamics of Nucl. Mat., Proc. IAEA Symp. Wien, 637 (1967)
- /17/ E. A. Aitken: Thermal Diffusion in Closed Oxide Fuel Systems; J. Nucl. Mat. 30, 62 (1969)
- /18/ S. R. de Groot: Thermodynamic of Irreversible Processes, North-Holland Publ. Co. (1951)
- /19/ S. R. de Groot and P. Mazur: Non Equilibrium Thermodynamics, North-Holland Publ. Co. (1962)

- /20/ K. Wirtz: Zur kinetischen Theorie der Thermodiffusion im Kristallgitter; Z. f. Physik 44, 221 (1963)
- /21/ S. Aronson, J. E. Rulli and B. E. Schaner: Electrical Properties of Nonstoichiometric Uranium Dioxide; J. Chem. Phys. 35 Nr. 4, 1382 (1961)
- /22/ J. Belle: Properties of Uranium Dioxide; Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy Vol. 6, 569 (1958)
- /23/ R. A. Wolfe: The Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of Uranium Dioxide; A.E.C. Report, WAPD-270 (1963)
- /24/ J. Devresse, R. de Conninck and H. Pollak: On the Conduction Mechanism in Uranium Dioxide; Phys. Stat. Sol. 17, 825 (1966)
- /25/ J. Devresse and R. de Conninck: The Thermoelectric Power and the Conduction Mechanism in Nearly Stoichiometric Uranium Dioxide Single Crystals; Phys. Stat. Sol. 32, 823 (1969)
- /26/ A. Sorriaux and H. Djerassi: Étude de la conductibilité électrique et du pouvoir thermoélectrique du dioxyde d'uranium UO_{2+x} à haute température; C.R. Acad. Sc. t 272 Série B, 1373 (1971)
- /27/ W. E. Baily and W. L. Lyon: Some Electrical Properties of the Plutonium-Uranium Mixed Oxide System; A.E.C. Report, GEAP-4675 (1965)
- /28/ Masayoshi and Kurihara: Some Electrical Properties of the Uranium-Plutonium Mixed Oxides; Plutonium 1970 and Other Actinide, 84 (1970)
- /29/ J. Nyström: Thermoelectric Measurements in Copper and Platinum; Arkiv. Mat. Astron. Phys. 34 A No 27, 1 (1957)
- /30/ W. E. Röser and H. T. Wensel: Methods of Tasting Thermocouples and Thermoelectrical Materials; American Institute of Physics. Temperature, 1308 (1941)
- /31/ F. Kohlrausch: Praktische Physik (Band 1), Teubner Verlag (1960)
- /32/ W. Breitung: Berechnung des Sauerstoffpotentials von $(U,Pu)O_{2+x}$ mittels Defektmodellen und gemessener Daten im Temperaturbereich von 1000 bis 1700 K; KFK-2363 (1977)
- /33/ A. V. Ioffe: Zhur. Esper. Teor. Fiz. 15, 721 (1945) (in Rum.)
- /34/ G. Busch and H. Schade: Lectures on Solid State Physics, Pergamon Press (1976)
- /35/ A. Sorriaux: Contribution à l'étude des propriétés thermoélectriques des oxides stables d'uranium naturel et enrichi, hors flux et sous flux neutronique; CEA-R-4321 (1972)
- /36/ B. F. Levine, R. Syrkin and T. Dyatkina: Electrodynamical Band-charge Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities; Russ. Chem. Rev. 38, 95 (1969)
- /37/ L. Manes and A. Barisich: Dielectric Response and Infrared Spectrum of Stoichiometric Plutonium Dioxide by Optical Reflection and Absorption Spectroscopy; Phys. Stat. Sol. (a) 3, 971 (1970)

- /38/ J. D. Axe and G. D. Pettit: Infrared Dielectric Dispersion and Lattice Dynamics of Uranium Dioxide and Thorium Dioxide; Phys. Rev. 151, 676 (1968)
- /39/ J. Naegele: Spectroskopische Untersuchung der chemischen Bindung und Elektronenbandstruktur von UO_2 und U_4O_9 vom fernen IR bis zum Vakuum UV; Dissertation, Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (1975)
- /40/ H. Blank: Covalent and Ionic Crystal Radii and Phillips Ionicity; Solid State Commun. 15, 907 (1974)
- /41/ H. Blank: Interpretation of Properties of Lattice Defects in UO_2 and PuO_2 on the Basis of a Covalence Model for Oxides; Thermodynamics of Nucl. Mat., Proc. IAEA Wien Vol II, 45 (1975)
- /42/ M. Brooks: Veröffentlichung vorbereitet

Verzeichnis der Abbildungen

Nr.

- 1 Bänderschema eines Kristalls.
- 2 Meßkreis zur Bestimmung der thermoelektrischen Kraft.
- 3 Einheitszelle des Fluoritgitters.
- 4 Bisherige Ergebnisse des Seebeck-Koeffizienten in UO_{2+y} , ($y < 0.001$).
- 5 Seebeck-Koeffizient von UO_{2+y} als Funktion der Temperatur, berechnet aus den Meßwerten von Aronson /21/.
- 6 Relativer Seebeck-Koeffizient von $(U_{1-x}, Pu_x)O_2$ als Funktion des Pu-Inhaltes a) und von UO_{2+y} , $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2\pm y}$ als Funktion des O/M Verhältnisses b) gemessen von Baily-Lyon /27/.
- 7 Relativer Seebeck-Koeffizient von $(U_{1-x}, Pu_x)O_{2-y}$ als Funktion der Temperatur nach Messungen von Masayoshi-Kurihara /28/.
- 8 Prinzip der Messung der thermoelektrischen Kraft und der Temperaturen in Proben aus UO_2 oder $(U, Pu)O_2$.
- 9 Ansicht der Versuchsanlage und des Meßaufbaus.
- 10 Skizze der Versuchsanlage mit dem Meßaufbau links und den Handschuhkasten rechts.
- 11 Prinzipskizze des Induktionsofens.
- 12 Schnitt durch die Meßanordnung.
- 13 Partielle freie molare Enthalpien des Sauerstoffs in $(U_{0.80}, Pu_{0.20})O_{2\pm y}$ für verschiedene O/M Verhältnisse als Funktion der Temperatur, berechnet nach einem Modell von Breitung /32/.
- 14 Sauerstoffpotential von $(U_{0.80}, Pu_{0.20})O_{2\pm y}$ als Funktion des O/M Verhältnisses, berechnet nach einem Modell von Breitung /32/; Kurvenparameter ist die Temperatur. Die Valenzskala gilt nur für nicht zu nahestöchiometrische Mischoxide.
- 15 Schema der Anlage für die Bestimmung der Sauerstoffumverteilung in einer $UO_{2.030}$ Probe.

- 16 Relativer Seebeck-Koeffizient von Pt-Rh 6 % in bezug auf Platin (gestrichelte Linie) und absoluter Seebeck-Koeffizient von Pt-Rh 6 % (ununterbrochene Linie).
- 17 Bänderschema eines Kontakts zwischen Metall und p-Typ Halbleiter.
- 18 a) Absoluter Seebeck-Koeffizient des UO_2 als Funktion der reziproken Temperatur aus den Meßwerten der Tabelle 3a; b) Seebeck-Koeffizient eines klassischen Halbleiters als Funktion von $10^3/T$.
- 19 Absoluter Seebeck-Koeffizient in $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2-y}$, berechnet aus den Meßwerten der relativen Seebeck-Koeffizienten, als Funktion der reziproken Temperatur.
- 20 Werte der Konstante A als Funktion der $\text{Log } \frac{1-2y}{2y}$, berechnet aus den Meßwerten der Tabellen 3 und 4.
- 21 Absolute Seebeck-Koeffizienten in $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2+y}$, berechnet aus den Meßwerten der relativen Seebeck-Koeffizienten, als Funktion der reziproken Temperatur.
- 22 Relativer Seebeck-Koeffizient des U_3O_8 , als Funktion der Temperatur nach Messungen von Sorriaux /35/.
- 23 Stöchiometrieabweichung in einer $U_{2.030}$ Probe unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz von 50 mV.
- 24 Anteil der Überführungswärme von überstöchiometrischem $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2+y}$, der auf den thermoelektrischen Kräften beruht. Kurvenparameter ist die Stöchiometrie.
- 25 Anteil der Überführungswärme von unterstöchiometrischem $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2-y}$, der auf den thermoelektrischen Kräften beruht. Kurvenparameter ist die Stöchiometrie.
- 26 Effektive Überführungswärme Q^* in $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2\pm y}$ als Funktion der Stöchiometrie bestimmt von Sari und Schumacher /11/ (ununterbrochene Linie). Die gestrichelte Linie stellt die aus den Werten des Seebeck-Koeffizienten berechneten Q_s^* für einige Temperaturen dar.

Verzeichnis der verwendeten Symbole

A. Lateinische Buchstaben

a_{KJ}, a_{Kq}	phänomenologische Koeffizienten
a_{qJ}, a_{qq}	
b	Beweglichkeit der Elektronen [$\text{cm}^3/\text{Coul sec}$]
D	Diffusions-Koeffizient der Elektronen [cm^2/sec]
D_i, D_v	Diffusions-Koeffizienten der Sauerstoff-Zwischengitter- ionen bzw. -Leerstellen im Sauerstoff-Untergitter [cm^2/sec]
e	Ladung des Elektrons [Coul]
E	Energie des Elektrons [eV]
E_A	Energie des Akzeptoren-Niveaus [eV]
E_C	niedrigster Energiewert des Elektrons im Leitfähigkeits- band [eV]
E_f	Energie des Fermi-Niveaus [eV]
E_g	Energielücke des verbotenen Bandes [eV]
E_s	Aktivierungsenergie des Seebeck-Koeffizienten [eV]
E_t	mittlere Energie der transportierten Elektronen [eV]
E_v	höchster Energiewert des Elektrons im Valenzband [eV]
f	Wahrscheinlichkeit
$\Delta G_{O_2}^T$	freie molare Enthalpie des Sauerstoffs bei der Temperatur T und Normaldruck [Kcal/Mol]
h	Plank-Konstante [W/sec^2]
J	elektronischer Strom [Coul/sec]

J_e	Elektronenfluß [$1/\text{cm}^2 \text{ sec}$]
J_i, J_v	Flüsse der Sauerstoff-Zwischengitterionen bzw. -Leerstellen [$1/\text{cm}^2 \text{ sec}$]
J_k, J_q	Materie- bzw. Wärmeflüsse [$1/\text{cm}^2 \text{ sec}$]
k	Boltzmann-Konstante [erg/K]
l	Ortskoordinate in axialer Richtung der Probe [cm]
l_0	gesamte Länge der Probe [cm]
m	effektive Elektronenmasse [g]
$m_{\text{O}_2}^{\text{I}}, m_{\text{O}_2}^{\text{F}}$	Gewicht des in der Probe enthaltenen Sauerstoffs vor bzw. nach der thermischen Behandlung [g]
$m_p^{\text{I}}, m_p^{\text{F}}$	Gewicht der Probe vor bzw. nach der thermischen Behandlung [g]
M_{O}	Atomgewicht des Sauerstoffs [g/Mol]
M_p	Molekulargewicht des Probenmaterials [g/Mol]
n	Elektronendichte [$1/\text{cm}^3$]
N	allgemeine Elektronenzustandsdichte [$1/\text{cm}^3$]
N^*	gesamte Zahl der Sauerstoffatome im Einheitsvolumen [$1/\text{cm}^3$]
N_c	Elektronenzustandsdichte im Leitfähigkeitsband [$1/\text{cm}^3$]
N_v	Löcherzustandsdichte im Valenzband [$1/\text{cm}^3$]
p	Löcherdichte im Valenzband [$1/\text{cm}^3$]
q_0	Ladung eines Sauerstoffions [Coul]
Q^*	gesamte Überführungswärme [Kcal/Mol]
Q_G^*	Beitrag der Gitterkräfte zur gesamten Überführungswärme [Kcal/Mol]
Q_i^*, Q_v^*	Überführungswärme der Sauerstoff-Zwischengitterionen bzw. -Leerstellen [Kcal/Mol]

Q_S^*	Beitrag der thermoelektrischen Kräfte zur gesamten Überführungswärme [Kcal/Mol]
R	allgemeine Gaskonstante [Kcal/K Mol]
t	Zeit [sec]
T	absolute Temperatur [K]
T_c, T_h	Temperaturen der kalten bzw. warmen Seite der Probe [K]
$\Delta T_{1,2}$	Temperaturdifferenz zwischen den Punkten 1 und 2 der Probe [K]
V_K, V_W	Thermospannungen, gemessen mit den Thermoelementen [V]
$V_{1,2}$	elektrische Potentialdifferenz zwischen den Punkten 1 und 2 der Probe [K]
W_M, W_p	Austrittsarbeit des Metalls bzw. des p-Typ Halbleiters [eV]
x_j, x_v	Molenbruch der Sauerstoff-Zwischengitterionen bzw. -Leerstellen im Sauerstoff-Untergitter
X_J, X_q	thermodynamische Kräfte [N]
y	Stöchiometrieabweichung
y_1, y_2	Stöchiometrieabweichungen bei den Temperaturen T_1 bzw. T_2
Z	transportierte elektrische Ladung durch Sauerstoff-Leerstellen oder -Zwischengitterionen [Coul]

B. Griechische Buchstaben

α_c, α_r	absolute Seebeck-Koeffizienten der Materialien c bzw. r [$\mu\text{V/K}$]
α_{cr}	relativer Seebeck-Koeffizient des Materials c in bezug auf das Material r [$\mu\text{V/K}$]
$\alpha_{\text{EL 18}}$	Seebeck-Koeffizient des Thermoelements Pt-Rh 6 %/Pt-Rh 30 % [$\mu\text{V/K}$]
$\alpha_{\text{Ni}}, \alpha_{\text{Pt}}$	absolute Seebeck-Koeffizienten von Nickel bzw. Platin [$\mu\text{V/K}$]
$\alpha'_{\text{Ni}}, \alpha'_{\text{Pt}}$	Seebeck-Koeffizienten von (U,Pu) O_2 in bezug auf Ni bzw. Pt [$\mu\text{V/K}$]
α_{R}	Seebeck-Koeffizient des UO_2 und (U,Pu) O_2 in bezug auf Pt-Rh 6% [$\mu\text{V/K}$]
γ	Aktivitäts-Koeffizient
ε	elektrische Feldstärke in der Probe [Coul/cm^2]
ε_{K}	elektrische Feldstärke in dem Halbleiter [Coul/cm^2]
μ	chemisches Potential [eV]
$\bar{\mu}$	elektrochemisches Potential [eV]
$\mu_{\Delta\text{O/M}}$	maximaler mittlerer Fehler in der Messung des O/M Verhältnisses
μ_{Q^*}	mittlerer Fehler in der Messung von Q^* [Kcal/Mol]
μ_{T}	mittlerer Fehler in der Messung der Temperaturen [K]
$\mu_{\Delta V_{1,2}}$	relativer mittlerer Fehler in der Messung der $\Delta V_{1,2}$
$\mu_{\text{V}_k}, \mu_{\text{V}_w}$	relativer mittlerer Fehler in der Messung der Thermospannungen
μ_{α}	relativer mittlerer Fehler in der Messung des Seebeck-Koeffizienten
\varnothing	elektrisches Potential [V]
\varnothing_{K}	Kontaktpotential [V]