

U :CaF₂ 晶体的分凝特性与光谱性质^{*}

苏良碧 杨卫桥 董永军 徐 军[†] 周国清

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2003 年 11 月 21 日收到, 2003 年 3 月 1 日收到修改稿)

应用 TGT 法生长了直径为 75mm 的 U :CaF₂ 晶体, 宏观上透明完整. 应用公式 $K_0 = C_s/C_1$ 计算了 U 在 CaF₂ 晶体中的分凝系数等于 0.53. 应用溶质分布一般公式 $C_s = K_0 C_0(1-g)^{K_0-1}$, 计算 U 的浓度分布与测量值, 数值符合说明晶体生长过程接近平衡状态. 分析不同条件下生长的 U :CaF₂ 晶体的晶胞参数和吸收光谱, 结果表明生长气氛决定 U 的价态及电荷补偿机理. 无 PbF₂ 存在的条件下, U 为 +4 价, 晶体呈绿色. PbF₂ 的加入起到氟化去氧作用, U 倾向于以离子半径最接近于 Ca²⁺ 的 U³⁺ 存在, 晶体呈红色. 从晶体生长开始到结束的部位, U³⁺ :CaF₂ 晶体吸收光谱的峰位不变, 峰强呈现与 U 浓度相同的增加趋势. U³⁺ :CaF₂ 晶体外层厚约 5mm 处呈黄色, 含有 U³⁺ 和 U²⁺ 的混合价态离子, 其原理是石墨坩埚的还原作用通过单质铅, 使部分的 U³⁺ 进一步还原成了 U²⁺.

关键词: 铀, 氟化钙晶体, 分凝系数, 晶胞参数

PACC: 8110F, 6170W, 7850

1. 引 言

20 世纪 60—70 年代, U :CaF₂ 晶体的物理、化学及光学性能, 特别是 U³⁺ :CaF₂ 晶体的激光性能, 得到了广泛的研究^[1-3]. 然而, 在随后的近 30 年内 U :CaF₂ 晶体的研究几乎停滞, 主要是因为 U³⁺ :CaF₂ 晶体必须在低温下才能产生有效的激光作用. 20 世纪 90 年代后, U :CaF₂ 晶体再次受到重视. 这是由于 U 具有丰富的离子价态和能级结构. U³⁺ :CaF₂ 晶体的低抽运阈值和多个激光发射波长(2.61, 2.51, 2.44 和 2.24 μm)^[4], 以及 U²⁺ :CaF₂ 晶体可以作为 1.54 μm 激光系统的有效被动 Q 开关^[5,6], 该激光波长具有对人眼安全、大气透过率高及便于光纤耦合等优点.

早期的研究对 U³⁺ :CaF₂ 晶体表现出多个激光波长的机理存在分歧: 一种解释认为是杂价 U 离子(U²⁺ 或 U⁴⁺)的存在, 使 U³⁺ :CaF₂ 内部产生荧光淬灭效应, 抑制了某些波长的激光作用^[3]; 另一种解释认为是 U³⁺ 取代 Ca²⁺ 引起的不同电荷补偿机理(间隙 F⁻ 或 O²⁻ 取代近邻的 F⁻). 事实上, 这两种机理均存在. 前者是由于 U 的离子价态十分复杂, 能够

稳定存在于 +2—+6, 因此 U :CaF₂ 晶体中混合价态的存在难以避免, 后者取决于晶体生长的气氛.

混合价态的存在必定影响主价态离子的性能. 我们正在尝试生长单一价态 U 离子掺杂的 CaF₂ 晶体, 澄清它们各自的物理化学及光学性能, 充分发挥不同价态 U 离子的性能. 本文应用垂直导向温度梯度(temperature gradient technique, 简称 TGT)法生长 U :CaF₂ 晶体. 通过 ICP-MS 测量晶体中各个不同生长部位 U 的含量, 测定了 U 在 CaF₂ 晶体中的浓度分布, 应用公式 $K_0 = C_s/C_1$ 计算了 U 在 CaF₂ 中的分凝系数 K_0 . 对不同条件下生长的 U :CaF₂ 晶体中 U 的价态及其光谱性质进行了较系统的研究. 为根据需要生长特定浓度和价态的 U :CaF₂ 晶体提供了实验和理论基础.

2. 实 验

2.1. 晶体生长

U :CaF₂ 晶体生长是在高真空石墨电阻加热的 TGT 炉内进行. 原料采用 UO₂(NO₃)₂·6H₂O($\geq 99\%$), CaF₂($\geq 99.9\%$)以及 PbF₂($\geq 99.9\%$), 生长

^{*} 上海市光科技基金(批准号 022261053)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn

氟化物晶体一般用 PbF₂ 作去氧剂.按照一定的比例称料,在混料机内混合 24 h,等静压力锻压成块,装入经高温退火处理过的圆柱部分直径为 76mm 的梨形高纯石墨坩埚内.石墨坩埚的锥形底部放置精确定向 [111] 的 CaF₂ 籽晶,坩埚盖的中心有一 φ2mm 的小孔.待炉内的真空度达 10⁻³ Pa 后运行晶体生长程序,生长周期为 8—10d.生长的晶体如图 1,圆柱部分直径约为 75mm,高度约为 23mm,宏观上透明、完整.

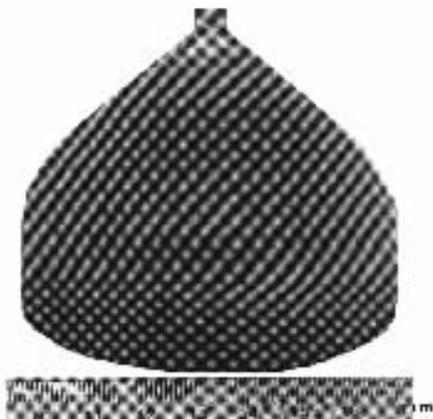


图 1 TGT 生长的 U:CaF₂ 晶体

2.2. 测试与表征

如图 2 所示,从 U:CaF₂ 晶体的底部、中心、顶部及边缘等各个部位分别切取厚度 2mm 的薄片,研磨成粉末,溶解在高氯酸中配制成溶液,采用 ICP-MS 测试 U 的含量. XDC-1000 型 Guinier-Hägg 相机测定晶体的晶胞参数.经 x 射线定向切割一定厚度晶体样品,双面抛光,光学显微镜下观察散射颗粒、生长条纹等缺陷,Model V-570 分光光度计测试 U:CaF₂ 晶体的室温吸收光谱.

3. 结果与讨论

3.1. U:CaF₂ 晶体的分凝特性

从掺杂浓度 C_0 为 0.3wt% 的 U:CaF₂ 晶体上切取的样品 U₁—U₅ 的 U 浓度及按照图 2 计算的结晶分数 g 列于表 1. U 的分凝系数 K_0 可以根据公式 $K_0 = C_s/C_1$ 计算,式中 C_s 、 C_1 分别为晶体生长过程中固体和熔体中的溶质浓度.晶体生长初期,即近籽晶部分 U₁ 生长时, $C_s = 0.16\text{wt}\%$, C_1 可以近似为初

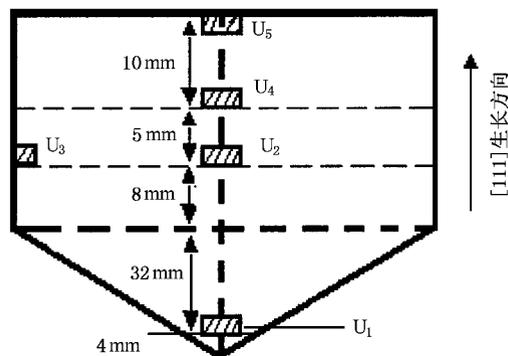


图 2 U:CaF₂ 晶体测试取样位置分布图

始掺杂浓度,即 $C_1 = C_0 = 0.3\text{wt}\%$. 分别代入上述公式中计算 K_0 , K_0 等于 0.53.

表 1 0.3wt% 掺杂的 U:CaF₂ 晶体中 U 的浓度分布

样品	结晶分数 $g/\%$	U 浓度 $C_s/\text{wt}\%$	
		测量值	计算值
U ₁	0.05	0.16	0.17
U ₂	57.14	0.23	0.23
U ₃	57.14	0.24	0.23
U ₄	71.43	0.28	0.29
U ₅	96.35	0.75	0.77

根据 U 在 CaF₂ 晶体中的分凝系数 K_0 等于 0.53 结合 C_0 等于 0.3wt% 及表 1 所列样品 U₁—U₅ 的结晶分数 g (即某时间凝固部分与全部料锭的体积之比),应用晶体中溶质浓度分布的一般公式 $C_s = K_0 C_0 (1 - g)^{K_0 - 1}$,计算 U₁—U₅ 对应的 U 浓度 C_s 的理论值列于表 1,与测量值一致.这说明 TGT 法生长 U:CaF₂ 晶体是在接近平衡状态下进行的.

相同条件下生长了初始掺杂浓度为 0.17wt% 的 U:CaF₂ 晶体,近籽晶部位 U 的浓度等于 0.09wt%,计算 K_0 也等于 0.53.表明至少是在掺杂浓度不大于 0.3wt% 情况下 U:CaF₂ 晶体的分凝系数是常数.

3.2. U:CaF₂ 晶体结构分析

纯 CaF₂ 晶体结构属立方晶系,空间群为 $Fm\bar{3}m$.不同条件生长的 U:CaF₂ 晶体具有不同的颜色:不加 PbF₂ 晶体呈绿色;PbF₂ 加入量为 2wt% 生长的晶体呈红色. Guinier-Hägg 相机分析晶体结构表明,在实验所采用的掺杂浓度(0.17wt%—0.3wt%) 范围内,U:CaF₂ 晶体保持立方对称结构($a = b = c$,

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), 而不同颜色晶体的晶胞参数有微小变化. 纯 CaF_2 晶体, 红色和绿色 $\text{U}:\text{CaF}_2$ 晶体的晶胞参数对比列于表 2. 红色 $\text{U}:\text{CaF}_2$ 晶体的晶胞参数和体积大于绿色晶体, 而两者均大于纯 CaF_2 晶体. 这是由于掺杂离子及引入的补偿离子使晶格产生了变化. 具体的机理将在下一节结合 U 离子的价态和电荷补偿方式进行分析与讨论.

表 2 CaF_2 和 $\text{U}:\text{CaF}_2$ 晶体的晶胞参数

晶体样品	晶胞参数 a/nm	晶胞体积 V/nm^3
CaF_2	0.54630(2)	0.16304
绿色 $\text{U}:\text{CaF}_2$	0.54639(2)	0.16310
红色 $\text{U}:\text{CaF}_2$	0.54644(2)	0.16316

3.3. $\text{U}:\text{CaF}_2$ 晶体的光谱性能

3.3.1. $\text{U}^{4+}:\text{CaF}_2$ 晶体的吸收光谱

U 的初始掺杂浓度为 0.3wt%, 不加 PbF_2 条件下生长的晶体呈绿色, 室温下测得的吸收光谱如图 3. Hargreaves 曾对 $\text{U}:\text{CaF}_2$ 晶体的吸收光谱性质进行了较全面的研究. 参照其文献 [3, 7], 图 3 的吸收光谱与 $\text{U}^{4+}:\text{CaF}_2$ 晶体一致, 表现出以下特征波长跃迁的强吸收峰: 1610, 966, 764, 702, 692 和 606nm. 原料中 U^{6+} 在生长的晶体中变成 U^{4+} 的原理, 主要是 TGT 炉采用的石墨电阻加热元件及石墨坩埚在晶体生长过程形成的还原气氛.

然而, 文献 [3] 报道的 $\text{U}^{4+}:\text{CaF}_2$ 晶体呈黄色. 这是因为 Hargreaves 采用了非常好的氟化气氛, 尽量清除了氧的存在, U^{4+} 取代 Ca^{2+} 引起的电荷补偿机理是间隙 F^- . 而我们采用的无氟化气氛, 不可能有多余的 F 形成间隙 F^- , 且硝酸铀的分解形成含氧气氛, 因此所生长的 $\text{U}^{4+}:\text{CaF}_2$ 晶体电荷补偿机理只能是 O^{2-} 取代最近邻的 F^- . 从图 3 还可以看到, 吸收光谱的本底较高, 特别是在可见光区域, 随波长减小, 本底吸收迅速增加. 这正是由于 $\text{U}^{4+}:\text{CaF}_2$ 晶体中的氧杂质吸收引起的. 虽然 U^{4+} 离子半径 (0.103nm) 小于 Ca^{2+} (0.114nm) [9], 而起电荷补偿作用的 O^{2-} 离子半径 (0.140nm) 大于 F^- (0.133nm), 因此 $\text{U}^{4+}:\text{CaF}_2$ 晶体 (绿色) 的晶胞参数及体积大于纯 CaF_2 晶体 (见表 2).

3.3.2. PbF_2 对 U 价态的影响

U 掺杂浓度为 0.3wt%、 PbF_2 加入量为 2wt% 生长的 $\text{U}:\text{CaF}_2$ 晶体, 除外表面厚度约 5mm 处呈黄色外, 主体呈红色, 由下至上可见颜色逐渐加深. 图 4 是

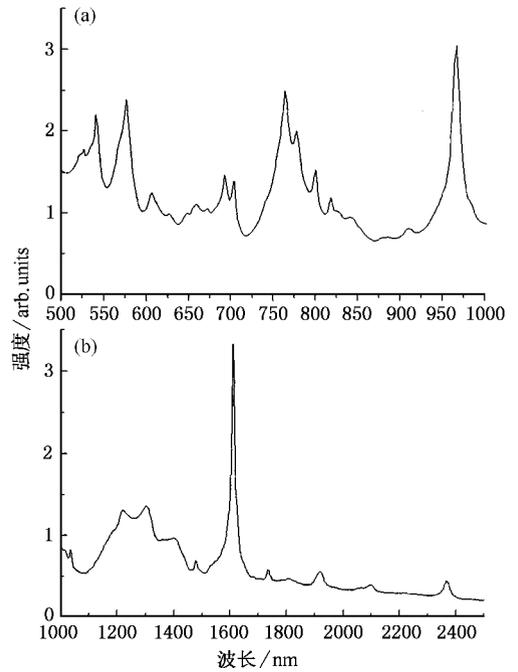


图 3 $\text{U}^{4+}:\text{CaF}_2$ 晶体的吸收光谱

$\text{U}:\text{CaF}_2$ 晶体主体红色部分的吸收光谱, a, b, c 分别是晶体的底部、中心与顶端切割的样品. 该晶体的颜色和吸收光谱与文献 [3, 7] 报道的 $\text{U}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体完全一致, 以 2.15 和 2.22 μm 的双吸收峰为其特征. 电荷补偿机理是间隙 F^- . 由于 U^{3+} 离子半径 (0.116nm) [9] 大于 Ca^{2+} (0.114nm), 且间隙 F^- 也将引起晶格变化, 所以 $\text{U}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体 (红色) 的晶胞参数及体积大于纯 CaF_2 晶体和绿色 $\text{U}^{4+}:\text{CaF}_2$ 晶体 (见表 2).

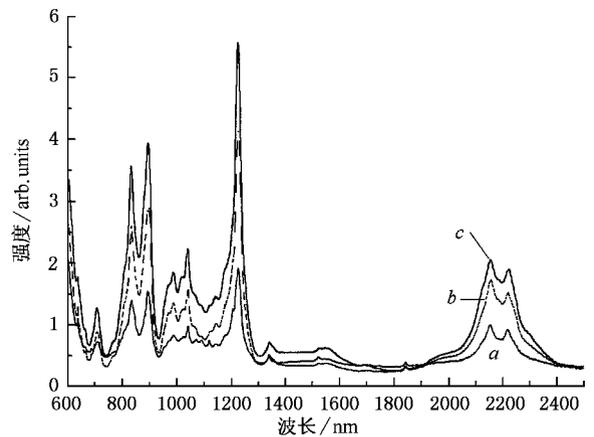


图 4 掺杂浓度为 0.3wt% 的 $\text{U}:\text{CaF}_2$ 晶体不同部位的吸收光谱 a 为近籽晶部分, b 为中心, c 为顶端

由此可见, PbF_2 的加入降低了 U 在 CaF_2 晶体

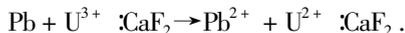
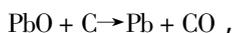
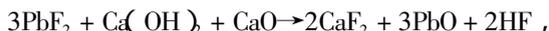
中的价态.这是因为 PbF₂ 在晶体生长过程中起到去氧作用,避免 U 以高价态存在的可能性,同时提供间隙电荷补偿方式需要的额外 F⁻.另一方面,+2—+6 价的 U 离子中 U³⁺ 离子半径与 Ca²⁺ 最接近,相差仅 1.8%.虽然 U⁴⁺ 离子半径与 Ca²⁺ 也很接近,但需要更多的电荷补偿;U²⁺ (0.130nm) 取代 Ca²⁺ 不需要电荷补偿,但两者离子半径相差较大,需要更强的还原条件,亦即从晶体结构上分析,U 离子在 CaF₂ 晶体中更倾向于形成 +3 价.

由图 3 可见,从晶体生长开始的部位 a 至生长结束的部位 c,吸收光谱的峰值位置没有变化,但各吸收峰的强度均逐渐增加,与 3.1 节所述的 U 浓度分布情况相符合.

3.3.3. 晶体内外的吸收光谱对比

如上所述,U:CaF₂ 晶体的外层 5mm 厚处呈黄色,不同于主体部分的红色.从晶体的同一水平位置取得两种不同颜色样品的吸收光谱对比于图 5.两者存在如下差异 (1)黄色晶体的吸收强度几乎全低于红色晶体,除 1552 和 1092nm 两吸收带外.1552nm 处前者的吸收系数等于 0.50cm⁻¹,后者等于 0.27cm⁻¹.而 1552nm 的吸收峰是 U²⁺ 在 CaF₂ 晶体中的特征吸收峰,且 1092 和 1176nm 处的吸收峰与文献 [7] 报道的 U²⁺:CaF₂ 晶体 10K 下吸收光谱中 1100 和 1187nm 处存在密集的强而尖锐的吸收峰符合.(2)两种颜色的晶体 2152 和 2224nm 两吸收峰的相对强度发生变化.红色 U³⁺:CaF₂ 晶体中,2152nm 的峰强高于 2224nm,两者比值等于 1.02,而黄色晶体正好相反,两者比值为 0.94.这一现象 Hargreaves 在文献 [3] 中曾报道过,他将此归因为 U²⁺ 的存在,认为 U²⁺ 与 U³⁺ 之间存在能量转移.

从上面的分析中可以得到如下结论:U:CaF₂ 黄色部分比红色包含更多的 U²⁺.由于黄色仅存在于晶体的外表面浅层,很显然 U²⁺ 的形成与石墨坩埚的还原作用相关.反应机理可以如下描述:



关于 U:CaF₂ 晶体研究的诸多文献 [3-8] 一般倾向于把晶体的颜色和 U 离子的价态对应起来,认为

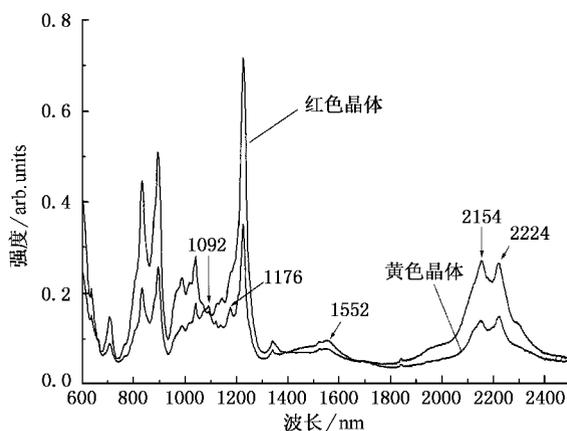


图 5 U:CaF₂ 晶体中红色和黄色部分的吸收光谱

黄色 U:CaF₂ 晶体是 U⁴⁺ 或 U⁶⁺,而绿色是 U²⁺:CaF₂ 的特征颜色.事实上,U 存在的价态非常复杂,且 U:CaF₂ 晶体的颜色对 U 离子价态及电荷补偿机理十分敏感,它们之间并不存在简单的一一对应关系.

4. 结 论

TGT 法生长的 U:CaF₂ 晶体宏观上完整、透明.晶体生长过程接近平衡状态,分凝系数等于 0.53,U 在 CaF₂ 晶体中的浓度分布规律遵循溶质分布一般公式.

U:CaF₂ 晶体的生长气氛决定 U 的价态及电荷补偿机理.无去氧剂 PbF₂ 存在的条件下,生长的晶体是绿色的 U⁴⁺:CaF₂,电荷补偿机理为 O²⁻ 取代 F⁻;PbF₂ 的加入起到氟化去氧作用,U 倾向于形成 +3 价,晶体呈红色,电荷补偿机理为间隙 F⁻.

U³⁺:CaF₂ 晶体外层约 5mm 厚处呈黄色,与主体红色晶体的吸收光谱对比分析,表明含有 U³⁺ 和 U²⁺ 的混合价态离子.其机理是石墨坩埚的还原作用在近邻处产生了单质铅,使部分的 U³⁺ 进一步被还原成 U²⁺.

由于 U 离子的价态十分丰富,且不同的晶体生长条件形成不同的电荷补偿机理,有必要进一步对 U:CaF₂ 晶体中 U 离子的配位数和点对称性进行研究.

- [1] Sorokin P P and Stevenson M J 1960 *Phys. Rev.* **5** 557
- [2] Boyd G D *et al* 1962 *Phys. Rev. Lett.* **8** 269
- [3] Hargreaves W A 1967 *Phys. Rev.* **156** 331
- [4] Hubert S , Illemassen E M and Simoni E 1997 *Opt. Mat.* **8** 135
- [5] Stultz R D *et al* 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 948
- [6] Stultz R D , Camargo M B and Birbaum M 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 2959
- [7] Hargreaves W A 1991 *Phys. Rev. B* **44** 5293
- [8] McLaughlin R *et al* 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 2031
- [9] Shannon R D *et al* 1969 *Acta Cryst. B* **25** 925

Distribution and spectrum properties of uranium in U :CaF₂ crystal^{*}

Su Liang-Bi Yang Wei-Qiao Dong Yong-Jun Xu Jun Zhou Guo-Qing

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)

(Received 21 November 2003 ; revised manuscript received 1 March 2004)

Abstract

Transparent and integral U :CaF₂ single crystals with diameter of 75mm were successfully grown by temperature gradient technique. The distribution coefficient of uranium in CaF₂ is equal to 0.53 , which was calculated using the formula , $K_0 = C_s / C_l$. The calculated concentrations of uranium in CaF₂ according to general distribution equation , $C_s = K_0 C_0 (1 - g)^{K_0 - 1}$, are consistent with the measured values , indicating that the process of crystal growth was nearly in equilibrium. Unit cell parameters and optical absorption spectra of U :CaF₂ crystals grown under different conditions have been analyzed. Results indicate that the growth atmospheres determine the valences of uranium ions and the mechanism of charge compensation : the uranium ion is U⁴⁺ with green color in the absence of PbF₂ ; uranium is apt to form U³⁺ with radius most close to that of Ca²⁺ in the presence of PbF₂ as a scavenger. From the beginning part to the end of U³⁺ :CaF₂ crystal , only optical densities of all absorption bands gradually increase with the concentration of uranium. With increasing concentration of doped uranium , the color of the as-grown U :CaF₂ crystals change from pink to brownish. The 5-mm-thickness periphery of the U³⁺ :CaF₂ crystal with a yellow color was confirmed to contain mixed valences of U²⁺ and U³⁺ , as a result of the reduction effect of graphite crucible.

Keywords : uranium , calcium fluoride crystal , distribution coefficient , unit cell parameters

PACC : 8110F , 6170W , 7850

^{*} Project supported by the Foundation of Optics Science and Technology of Shanghai , China(Grant No. 022261053).