

## 超化学计量比氧化铀晶体的研究进展

徐家跃<sup>1</sup>, 李志超<sup>1</sup>, 潘芸芳<sup>1</sup>, 周 鼎<sup>1</sup>, 温 丰<sup>2</sup>, 马文军<sup>2</sup>

(1. 上海应用技术大学 材料科学与工程学院, 晶体生长研究所, 上海 204648; 2. 中核北方核燃料元件有限公司, 包头 014035)

**摘 要:** 氧化铀不仅是重要的核材料, 也是潜在的多功能材料。 $\text{UO}_2$  晶体具有优异的半导体性能和抗辐照能力, 其禁带宽度(1.3 eV)与 Si(1.1 eV)相近, 塞贝克系数是常用热电材料 BiTe 的 4 倍, 对太阳光的全吸收使其成为高效的太阳能电池材料, 在半导体、太阳能和热电等领域具有巨大的应用潜力。但是  $\text{UO}_2$  随着环境变化会出现从缺氧到过氧的价态变化( $\text{UO}_{2+x}$ ,  $x = -0.5 \sim 1$ ), 即超化学计量比特性, 给材料制备和性能控制等方面带来很多问题。本文从相图出发, 总结了各种铀氧化物的结构及其稳定性, 重点聚焦  $\text{UO}_2$  晶体的研究进展。理想化学计量比  $\text{UO}_2$  被认为是最好的 Mott 绝缘体, 其电导率是相对稳定的; 超化学计量比氧化铀则具有半导体特性, 其电导率、热导率、扩散系数以及光学性能都与  $x$  密切相关。目前,  $\text{UO}_2$  晶体生长主要采用化学气相输运法(CVT)、冷坩埚法、水热法、升华法、助熔剂法等, 晶体尺寸和质量还不理想, 冷坩埚法和水热法被认为是最有潜力的生长技术。氧化铀单晶生长研究不仅有助于深入了解  $\text{UO}_2$  材料特性, 也为其在太阳能电池、热电器件以及未来电子学领域的应用提供可能性。

**关 键 词:** 氧化铀; 超化学计量比; 晶体生长; 半导体; 热电

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Research Progress of Hyperstoichiometric $\text{UO}_2$ Crystals

XU Jiayue<sup>1</sup>, LI Zhichao<sup>1</sup>, PAN Yunfang<sup>1</sup>, ZHOU Ding<sup>1</sup>, WEN Feng<sup>2</sup>, MA Wenjun<sup>2</sup>

(1. Institute of Crystal Growth, School of Material Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. China North Nuclear Fuel Co., Ltd., Baotou 014035, China)

**Abstract:** Uranium dioxide is a potential multi-functional material as well as nuclear rod. It exhibits excellent semiconductor performance and anti-irradiation ability. It has the similar band gap (1.3 eV) of silicon crystal (1.1 eV), its Seebeck coefficient is 4 times of the commercial thermoelectric material BiTe, and it shows higher conversion efficiency of solar cells due to its nearly full absorption. These properties make it great potential applications in the fields of semiconductor, solar energy and thermoelectricity. However, the U atoms in uranium dioxide ( $\text{UO}_{2+x}$ ) can vary from  $-0.5$  to  $1$ , which is called hyperstoichiometric characteristics, resulting in some problems in crystal growth and property homogeneity. In this paper, we analyzed the structure and chemical stability of uranium oxides according to U-O phase diagrams, summarized recent research progress on crystal growth and physical properties of  $\text{UO}_2$  crystals.  $\text{UO}_2$  is an ideal Mott insulator with a stable electric conductivity, while the hyperstoichiometric  $\text{UO}_{2+x}$  crystals are semiconductors, and their physical properties, including electric conductivity, thermal conductivity and diffusion coefficient, and optical properties, are closely related to  $x$ . So far,  $\text{UO}_2$  crystals have grown *via* several methods, such as chemical vapor transport (CVT), sublimation, skull melting, hydrothermal and flux. The skull melting and hydrothermal techniques are expected to improve crystal dimensions and quality in future. The growth of  $\text{UO}_2$  crystals is ex-

收稿日期: 2020-02-20; 收到修改稿日期: 2020-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(51572175) National Natural Science Foundation of China (51572175)

作者简介: 徐家跃(1965-), 男, 教授. E-mail: xujiayue@sit.edu.cn

XU Jiayue(1965-), male, professor. E-mail: xujiayue@sit.edu.cn



UO<sub>2</sub> 是面心立方萤石结构, 空间群为 Fm-3m, 晶格参数  $a=b=c=0.547$  nm, 在室温条件下可以稳定存在, 熔点为 2878 °C<sup>[20]</sup>。U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 有  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  三种相结构<sup>[21]</sup>; U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 主要是  $\alpha$  和  $\beta$  两种相结构<sup>[22]</sup>; UO<sub>3</sub> 则有 7 种晶型结构和 1 个非晶相<sup>[19]</sup>。

1) 次氧化铀。研究表明, UO<sub>2-x</sub> 能在室温至 1200 °C 范围稳定存在, 但 UO<sub>2-x</sub> 的化学计量比受到温度和氧分压的影响<sup>[23]</sup>。在还原气氛下冷却淬火时, UO<sub>2-x</sub> 会分解为 UO<sub>2</sub> 和 U<sup>[24]</sup>。UO<sub>2-x</sub> 的氧扩散速率大于 UO<sub>2</sub>, 阴离子空位活化能约为 (49.0±12.6) kJ/mol, 低于间隙缺陷的活化能, 因此容易形成缺氧状态<sup>[25]</sup>。在氧化气氛和 1000 °C, 氧进入 UO<sub>2</sub> 的晶格后形成了 UO<sub>2+x</sub><sup>[26]</sup>。在 Ar-25%O<sub>2</sub> 气氛下加热金属 U, 低于 300 °C 氧化产物是 UO<sub>2+x</sub>; 高于 300 °C 则生成 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>[27]</sup>。

2) UO<sub>2</sub>-UO<sub>2.25</sub> 区间。UO<sub>2</sub> 在室温环境下通常以理想化学计量比形式存在; 当温度升至 300 °C 后, 氧原子开始进入 UO<sub>2</sub> 晶格形成 UO<sub>2+x</sub>; 温度升至 1650 °C 附近,  $x$  可达到最大值 0.28<sup>[28]</sup>。伴随着 UO<sub>2+x</sub> 计量比变化, U 化学价态升高, 离子半径也变小。U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 通常以次化学计量比 U<sub>4</sub>O<sub>9-y</sub> 存在,  $\alpha$ -U<sub>4</sub>O<sub>9-y</sub> 相在 80 °C 以下稳定,  $\beta$ -U<sub>4</sub>O<sub>9-y</sub> 相在 80~550 °C 稳定,  $\gamma$ -U<sub>4</sub>O<sub>9-y</sub> 相在 550 °C 以上稳定; 大约在 550~700 °C, U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 有序相向无序相 UO<sub>2+x</sub> 转化<sup>[29]</sup>。在 1123 °C, U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 分解形成 U<sub>3</sub>O<sub>8-z</sub> 和 UO<sub>2+x</sub><sup>[30]</sup>。Teixeira 等<sup>[31]</sup>报道在 170~275 °C 和非常低的氧浓度下, UO<sub>2</sub> 表面氧化成 U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>; 而在 300 °C 和 Ar-(20%)O<sub>2</sub> 条件下, UO<sub>2</sub> 表面则被氧化成 U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>。在低温控氧的条件下, 氧化 UO<sub>2</sub> 生成  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 和  $\beta$ -U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>; 将  $\beta$ -U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 退火后能得到稳定的四方相 UO<sub>2.3</sub>, 在 500 °C 能稳定存在<sup>[32]</sup>。Elorrieta 等<sup>[33]</sup>加热 UO<sub>2</sub> 到 200~250 °C 时, 物质质量增加, 表明样品被氧化, 到 300~400 °C 区间基本达到饱和, 有可能生成过氧化铀 U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 或 U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>; 继续升温氧化, 在 450~500 °C 间增重再次达到饱和, UO<sub>2</sub> 已经全部转化成 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>。

3) U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 等铀氧化物都在 UO<sub>2.25</sub>-UO<sub>2.67</sub>(U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) 区域。作为核燃料 UO<sub>2</sub> 的氧化产物, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 体积会膨胀 36%, 因此需要考虑核燃料包壳的破裂带来的核安全问题。U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 主要有斜方结构( $\alpha$  和  $\beta$  相)以及六方结构( $\gamma$  相)<sup>[34]</sup>。 $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 能在 400 °C 稳定存在<sup>[35]</sup>。在 250~500 °C 范围,  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 转变为  $\beta$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>;  $\gamma$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 需要在高压和 200~300 °C 下才可以存在; 当高于 800 °C 后, 形成超化学计量比 U<sub>3</sub>O<sub>8+x</sub>; 如果再持续加热, 则会逐渐失去氧而转变为次化学计量比 U<sub>3</sub>O<sub>8-x</sub>。张延志等<sup>[36]</sup>报道 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 在 300 °C 附近有结构相变, 低于 300 °C 时为底心正交结构, 在

300 °C 附近则转变成六方结构。在低浓度氧气条件下, UO<sub>2</sub> 易氧化成 U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 和 U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>; 在接近 400 °C 和中等氧分压下, UO<sub>2</sub> 在短时间内被氧化成  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>[22]</sup>。在 800 °C 的空气环境下加热 UO<sub>2</sub>, 自然降温可得到  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; 而在 1350 °C 的空气环境下加热  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 然后缓慢冷却至室温, 则生成  $\beta$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>[37-38]</sup>。理论上, 在高压气氛环境下, 可以获得 O/U 比更高的氧化物。Olander<sup>[39]</sup>发现, 在 1330 °C 和  $1.52 \times 10^4$  kPa 下存在 O/U 比为 2.60 的氧化物, 这是比常压下氧组分更高的化合物。Zhang 等<sup>[40]</sup>在约 8.1 GPa 的压力下合成具有萤石型结构 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 它在 1430 °C 和 40 GPa 的极端条件下能稳定存在。分析极端环境(高温和高压)条件下核燃料循环中各种氧化过程, 对核燃料安全处理有重要的安全意义。亚稳态的 U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 主要结构是:  $\alpha$ -U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(正交结构),  $\beta$ -U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(六方结构),  $\gamma$ -U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(单斜结构)<sup>[41]</sup>。在 400~800 °C 和  $3 \times 10^6 \sim 6 \times 10^6$  kPa 高压条件下, 存在单斜萤石型结构和六方层状结构的 U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 同素异形体结构<sup>[42]</sup>。在 170~275 °C 下, 进一步氧化 UO<sub>2</sub> 可生成 U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>; 在 300 °C 和 Ar-20%O<sub>2</sub> 气氛中, UO<sub>2</sub> 被氧化为亚稳相 U<sub>3</sub>O<sub>7</sub><sup>[43]</sup>。

4) UO<sub>2.67</sub>-UO<sub>3</sub> 区域。据报道 UO<sub>3</sub> 作为含氧量最高的铀的氧化物, 有七种晶型结构( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -,  $\zeta$ -和  $\eta$ -)和一个非晶相, 其中  $\beta$ -UO<sub>3</sub> 是 UO<sub>3</sub> 相中最稳定的相。其中  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\eta$ -UO<sub>3</sub> 有类似铀酰(UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>)的结构,  $\epsilon$ -和  $\zeta$ -UO<sub>3</sub> 也可能含有铀酰型配位。 $\alpha$ -UO<sub>3</sub> 是斜方结构, P-3m1 空间群,  $a=0.3971$  nm,  $b=0.6860$  nm,  $c=0.4168$  nm<sup>[43]</sup>。 $\gamma$ -UO<sub>3</sub> 在 -200~100 °C 间有三种相结构, 在 -200 °C 为四方结构; 在 50 °C 转变为正交结构; 在 100 °C 为四方结构<sup>[44]</sup>。室温加热  $\gamma$ -UO<sub>3</sub> 至 650 °C 仍保持稳定; 而高于此温度时, 则分解成 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>。在 450 °C 和空气条件下, 加热  $\delta$ -和  $\epsilon$ -UO<sub>3</sub> 会转化成 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>。在 700 °C 和 H<sub>2</sub> 环境下, 加热 UO<sub>3</sub> 得到深棕色的 UO<sub>2</sub>。Brincat 等<sup>[45]</sup>结合 PBE+U 理论计算, 验证了  $\gamma$ -UO<sub>3</sub> 是 UO<sub>3</sub> 相中最稳定的结构;  $\alpha$ -UO<sub>3</sub> 是最不稳定的;  $\eta$ -UO<sub>3</sub> 是高压多晶型物, 密度最低的  $\delta$ -UO<sub>3</sub> 可能会随着压力的增加而变得不稳定。

## 2 物理性能

### 2.1 光学性能

UO<sub>2</sub> 具有优良的光学性质, 作为高反射率镜面材料可应用于深紫外、软 X 射线以及天文物理领域。Schoenes<sup>[46]</sup>测试了室温下 UO<sub>2</sub> 单晶的反射光谱, 测得晶体带隙为 (2.1±0.1) eV, 对应 5f<sup>2</sup>→5f<sup>1</sup>6d<sub>g</sub> 跃迁;

通过实验计算出吸收系数及介电常数(约 5.1)。Shi 等<sup>[47]</sup>结合第一性原理计算得出  $\text{UO}_2$  带隙(2.3 eV)和静态介电常数(5.53), 与 Schoenes 的实验结果基本一致。Singh 等<sup>[48]</sup>使用 GGA+U 方法计算得出  $\text{ThO}_2$ 、 $\text{UO}_2$  和  $\text{PuO}_2$  的静态介电常数, 分别为 2.11、2.6 和 3.85, 发现极化率和静态折射率随原子序数的增大逐渐增大。Chen 等<sup>[49-51]</sup>利用磁喷法将  $\text{UO}_2$  沉积在 (111)Si 衬底上, 发现三种厚度薄膜与折射率和散光系数的变化规律: 随着膜厚度增加, 折射率变小, 而消光系数变大; 厚度为 637 nm 的  $\text{UO}_2$  薄膜, 折射率( $n$ )在 2.1~2.65 之间, 消光系数( $k$ )约为 0.51; 计算出近绝缘态  $\text{UO}_2$  的带隙为 1.87 eV, U 的 6d 轨道劈裂形成两个能级, 且能级差为 2.7 eV, 与实验结果(2.8 eV)很接近, 也验证了  $\text{UO}_2$  的反铁磁性半导体基态性质。De Vetter 等<sup>[52]</sup>测试了  $\text{UO}_2$  单晶、纯度相对较高的铀矿石以及含杂质的块状铀矿物的光学常数, 推导出  $\text{UO}_2$  单晶的折射率( $n$ )和消光系数( $k$ )分别为  $n_{\max}=(15.3\pm0.8)$ ,  $k_{\max}=(15.8\pm0.8)$ , 预测  $\text{UO}_2$  晶体有望应用在新型红外/微波光子学中。

通过对比铀氧化物的拉曼和红外光谱特征峰的位置和相对强度, 可区分  $\text{UO}_2$ 、 $\text{U}_3\text{O}_8$ 、 $\text{U}_4\text{O}_9$  和  $\text{UO}_3$ <sup>[19, 53-54]</sup>。化学计量比  $x$  对  $\text{UO}_{2+x}$  晶体结构的影响均能在拉曼和红外光谱中得到反馈。 $\text{UO}_2$  拉曼光谱主要在 445、575、925 和 1145  $\text{cm}^{-1}$  处有峰, 其中 445  $\text{cm}^{-1}$  峰归结为  $T_{2g}$  振动模, 575  $\text{cm}^{-1}$  是拉曼禁阻 LO 振动模, 925  $\text{cm}^{-1}$  则归结为  $2T_{0g}$  振动模。在 1150  $\text{cm}^{-1}$  附近目前尚有争议, Livneh 等<sup>[55]</sup>认为是 2LO 模, 而 Schoenes 等<sup>[46]</sup>认为是晶体电场中电子跃迁导致。吕俊波等<sup>[56]</sup>报道, 在  $\text{UO}_{2+x}$  拉曼光谱中, 随着  $x$  增大, 578 和 1150  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰强度减弱;  $x=0.19$  时, 578  $\text{cm}^{-1}$  峰消失;  $x=0.32$ , 445  $\text{cm}^{-1}$  峰发生红移至 459  $\text{cm}^{-1}$ , 1150  $\text{cm}^{-1}$  峰消失, 是与  $\text{U}_3\text{O}_7$  结构相一致; 当  $x\geq0.39$ , 在 459  $\text{cm}^{-1}$  峰发生分裂, 同时出现 235 和 754  $\text{cm}^{-1}$  新峰, 特征峰与  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  相似。红外光谱的研究表明, 随着  $x$  增大, 700  $\text{cm}^{-1}$  峰变弱, 在 645  $\text{cm}^{-1}$  附近出现新峰且强度逐渐增大; 同时, 400~600  $\text{cm}^{-1}$  有新分裂的峰, 且随着  $x$  增大而变强。Elorrieta 等<sup>[33]</sup>系统研究了  $\text{UO}_{2+x}$  晶体的温度依赖关系, 认为微拉曼光谱分析是一种定量研究超化学计量比氧化铀的新方法。除了上述拉曼峰外, 他们还观察到 625  $\text{cm}^{-1}$  峰, 认为是与氧化有关的振动峰。图 2 是在  $\text{H}_2/\text{N}_2$  气氛中不同温度下  $\text{UO}_2$  的拉曼光谱, 由图中插图显示, 随着温度升高,  $T_{2g}$  振动带由于体积膨胀等因素影响略微向低波数移动。图 3 揭示了不同氧化程度的  $\text{UO}_{2+x}$  ( $0 < x < 0.25$ ) 的拉曼光谱。从图 3 中看出, 随着  $x$  增加, 445  $\text{cm}^{-1}$  峰逐渐变宽且上移, 1150  $\text{cm}^{-1}$  峰逐渐减弱甚至消失,

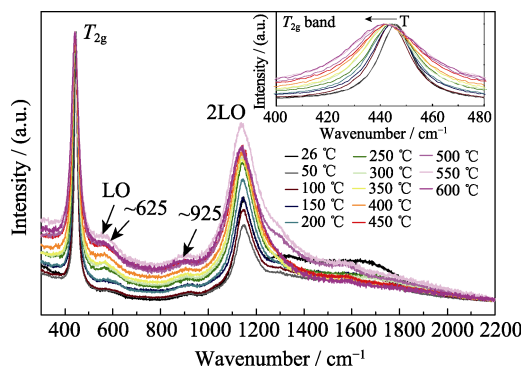


图2 不同温度下  $\text{UO}_2$  的拉曼光谱<sup>[55]</sup>

Fig. 2 Raman spectra of  $\text{UO}_2$  at different temperatures with inset showing their enlarged parts with the wavenumber from 400 to 480  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[55]</sup>

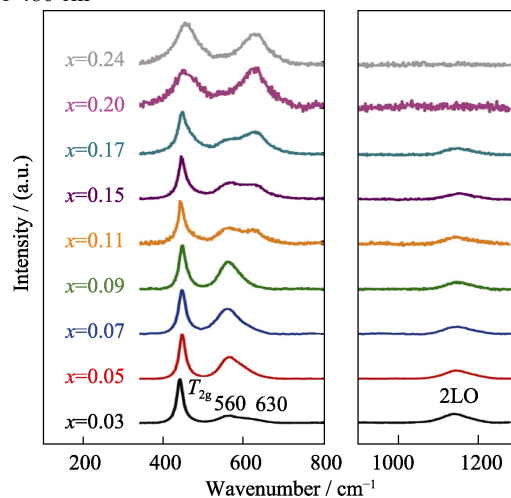


图3 超化学计量比  $\text{UO}_{2+x}$  的拉曼图谱<sup>[33]</sup>

Fig. 3 Raman spectra of  $\text{UO}_{2+x}$  hyper-stoichiometric oxides<sup>[33]</sup>

625  $\text{cm}^{-1}$  峰逐渐增强, 560  $\text{cm}^{-1}$  峰则在  $x=0.09$  处出现转折点。这意味着晶体结构可能发生变化, Elorrieta 等<sup>[53]</sup>由此总结出 4 个可能的结构重排区间:  $x < 0.05$ 、 $0.05 < x < 0.11$ 、 $0.11 < x < 0.20$  和  $0.20 < x < 0.25$ 。

## 2.2 电学性能

近年来,  $\text{UO}_2$ 、 $\text{U}_3\text{O}_8$ 、 $\text{U}_4\text{O}_9$  和  $\text{UO}_3$  的半导体特性受到极大关注。研究表明,  $\text{UO}_2$  是 p 型本征材料,  $\text{U}_3\text{O}_8$  则是 n 型本征材料, 中间存在一个 p 型与 n 型转变的成分区间<sup>[57]</sup>。与硅、锗和砷化镓等传统的半导体材料相比,  $\text{UO}_2$  晶体在性能上有显著提高和改进, 有望成为一个全新种类的高性能半导体, 应用于未来电子学器件<sup>[7, 58-59]</sup>。图 4 是室温下几种半导体材料的带隙-效率曲线。 $\text{UO}_2$  的禁带宽度约为 1.3 eV, 介于硅(1.1~1.3 eV)与砷化镓(1.42 eV)之间, 接近太阳能吸收的带隙-效率曲线顶点。它能吸收包括红外在内的多个波段太阳光, 被认为是最高效的肖特基二极管太阳能电池材料, 这表明  $\text{UO}_2$  有望制成拥有最高转换效率的太阳能电池<sup>[60]</sup>。图 5 给出了  $\text{UO}_2$  材料电导率与 Seebeck 系数, 并与普通绝缘体、半



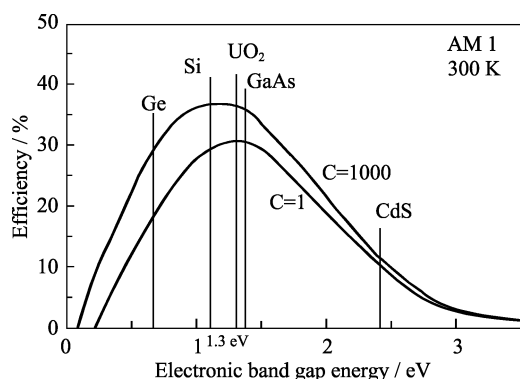
图 4 典型半导体材料的带隙-效率曲线<sup>[60]</sup>

Fig. 4 Bandgap-efficiency curve of typical semiconductor materials<sup>[60]</sup>

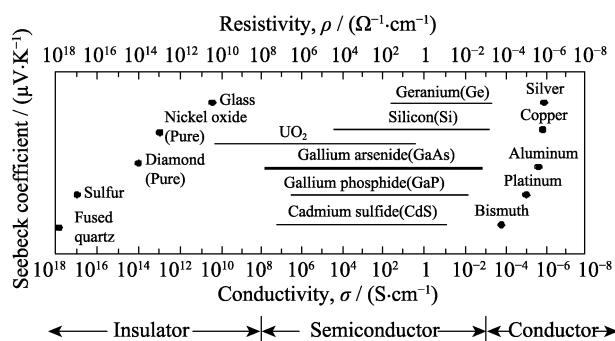
图 5  $\text{UO}_2$  电导率与常见绝缘体、半导体和导体的对比<sup>[60]</sup>

Fig. 5 Comparison of  $\text{UO}_2$  conductivity with common insulators, semiconductors and conductors<sup>[60]</sup>

导体、导体相比较<sup>[60]</sup>。室温下  $\text{UO}_2$  电导率与硅相当, 小于 GaAs 晶体的本征电导率, 是一种优良的半导体材料。室温下  $\text{UO}_2$  介电常数约为 22, 差不多是 Si 和 GaAs 的两倍(Si 为 11.2; GaAs 为 14.1), 在集成电路领域具备更高集成度和高击穿电压的性能优势。 $\text{UO}_2$  热电性能也很优异, 室温下其 Seebeck 系数约为  $750 \mu\text{V/K}$ 。相比之下, 被认为极具应用潜力的热电材料  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_5$ 、 $\text{Tl}_2\text{GeTe}_5$  只有  $270 \mu\text{V/K}$ , 传统  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  合金更低, 因此  $\text{UO}_2$  晶体在未来热电领域具有潜在的应用价值。

理想化学计量比  $\text{UO}_2$  被认为是最好的 Mott 绝缘体(Mott-Hubbard 绝缘体), 这样结构的单晶或多晶电导率相对稳定; 非化学计量比氧化铀( $\text{UO}_{2+x}$ )的电导率会受到氧分压和温度的影响。图 6 是  $\text{UO}_2$  单晶电导率与温度之间关系图<sup>[61]</sup>。在光伏器件的制备中, 在  $\text{UO}_2$  中引入掺杂剂后可以提高材料的电导率<sup>[58]</sup>。Aronson 等<sup>[62]</sup>推导出  $\text{UO}_{2+x}$  电导率  $\sigma$  与化学计量比  $x$  关系方程(1)为:

$$\sigma = \frac{(3.8 \times 10^6)}{T(2x)(1-2x)} \exp \left[ \frac{(-0.30 \pm 0.03)}{kT} \right] \quad (1)$$

式中:  $x$  为化学计量比,  $T$  为温度(K), 0.30 eV 为活化

能,  $k$  为玻尔兹曼常数。关于  $\text{UO}_2$  导电机理, Aronson 等<sup>[62]</sup>认为, 每一个  $\text{U}^{4+}$  离子可看作是一个能跳跃到  $\text{U}^{5+}$  离子的电子, 等价地,  $\text{U}^{5+}$  离子可看作是一个能跳跃到  $\text{U}^{4+}$  离子的空穴, 所需活化能为 0.30 eV。对于化学计量比  $\text{UO}_2$ , 电导率随温度升高而变大; 在温度不变时, 电导率随化学计量比  $x$  增加而显著增大, 在  $200^\circ\text{C}$  以下  $\text{UO}_{2.000}$  的电导率比  $\text{UO}_{2.014}$  小两个数量级。Hampton 等<sup>[63]</sup>研究了  $\text{UO}_2$  单晶的介电性能, 测得单晶和多晶的介电常数分别为 25.3 和 22.8。Ruello 等<sup>[64]</sup>研究表明,  $1000^\circ\text{C}$  附近, 近化学计量比  $\text{UO}_2$  的电导率出现最小值, 证实这是非本征向本征 p 型半导体的转变。在非本征区域( $T < 1000^\circ\text{C}$ ), 空穴迁移率是热激活的, 激活能为 0.17 eV。电导率和塞贝克系数显示, 在  $T > 1000^\circ\text{C}$  时, 电子迁移率和空穴迁移率的激活能是非常接近的。图 7 是  $\text{UO}_{2+x}$  塞贝克系数与氧分压的关系曲线。在  $824^\circ\text{C}$  以下, 塞贝克系数几乎不变, 都是正值,  $915^\circ\text{C}$  时, Seebeck 系数随氧分压增大快速升高; 温度高于  $1015^\circ\text{C}$  时, Seebeck 系数随氧分压增加迅速上升, 从负值变为正值。

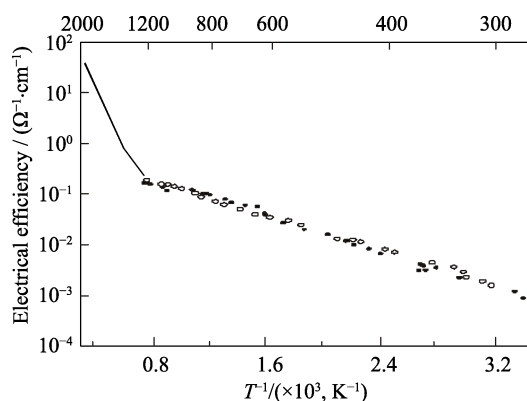
图 6  $\text{UO}_2$  单晶电导率-温度关系曲线<sup>[60]</sup>

Fig. 6 Electrical conductivity of  $\text{UO}_2$  single crystals as a function of temperature<sup>[60]</sup>

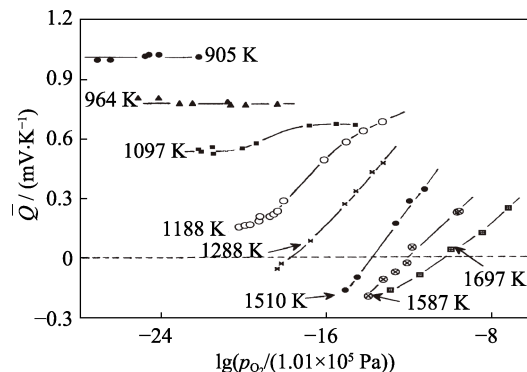
图 7  $\text{UO}_{2+x}$  塞贝克系数与氧分压的关系<sup>[61]</sup>

Fig. 7 Seebeck coefficients of  $\text{UO}_{2+x}$  as functions of the oxygen partial pressure<sup>[61]</sup>

Dugan 等<sup>[65]</sup>利用 HSE(Heyd-Scuseria-Ernzerhof)理论计算得出(111)取向  $\text{UO}_2$  单晶带隙为 2.19 eV, 具有反铁磁基态; 实验测试表明,  $\text{UO}_2$  是具有各向同性, 带隙约为 2.0 eV, 与 Djerrassi 等<sup>[66]</sup>的理论预期一致。

### 2.3 热学性能

氧化铀作为核反应堆的基础燃料, 导热性直接影响芯块温场和内部的最高温度, 研究氧化铀热力学性能对核燃料的使用寿命和改进十分重要, 同时也对核事故处理和包层保护有指导意义。Young 等<sup>[67-68]</sup>认为, 在高温下由于热激活 5f 电子的出现, 固态  $\text{UO}_2$  中热激活电子对热导率有显著贡献, 而熔体比热急剧下降, 热传输机理从电子传输转变为辐射传输。理论上, 氧化铀的热导率  $k$  主要是由声子  $k_{\text{ph}}$ 、电子  $k_{\text{e}}$  和光子  $k_{\text{rad}}$  共三个部分组成, 均受到温度的影响。Harding 等<sup>[69]</sup>推导出  $\text{UO}_2(\text{s})$  在 500~2826.8 °C 的热导率方程式(2):

$$K = (0.0375 + 2.165 \times 10^{-4} T)^{-1} + 4.715 \times \frac{10^9}{T^2} \exp \left[ \frac{-1.41}{KT} \right] \quad (2)$$

Aring 等<sup>[70]</sup>研究了  $\text{UO}_2$  单晶的低温热导率, 在奈耳温度  $T_{\text{N}} = -242.3$  °C 附近, 电导率下降了近两个数量级, 表现出典型的反铁磁特性, 归结为晶体中强的声子-磁子耦合。Moore 等<sup>[71]</sup>报道在 -193~147 °C, 近化学计量比  $\text{UO}_2$  单晶和多晶材料热导率没有明显差异; Gofryk 等<sup>[72]</sup>发现, 立方结构的  $\text{UO}_2$  单晶在 -269.15~27 °C 表现出各向异性, 这可能与声子-自旋散射有关, 施加温度梯度将打破  $\text{UO}_2$  立方对称性, 带来热导率的各向异性。Ronchi 等<sup>[73]</sup>研究了烧结氧化铀在 2626.8 °C 以下的热性能, 发现在约 2400 °C 后  $\text{UO}_2$  的热容依然保持增加趋势; 热扩散系数倒数随着温度的升高而线性增加到 2327 °C, 更高温度下其斜率则显著变小。Kavazauri 等<sup>[13]</sup>研究了非化学计量比氧化铀的热性能: 图 8 和图 9 分别是热容和热导率随温度变化曲线。测试结果表明, 虽然

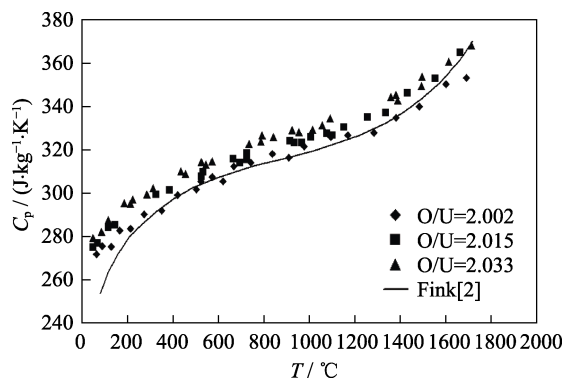


图 8 样品  $\text{UO}_2$  的热容<sup>[13]</sup>

Fig. 8 Heat capacities of  $\text{UO}_2$  samples<sup>[13]</sup>

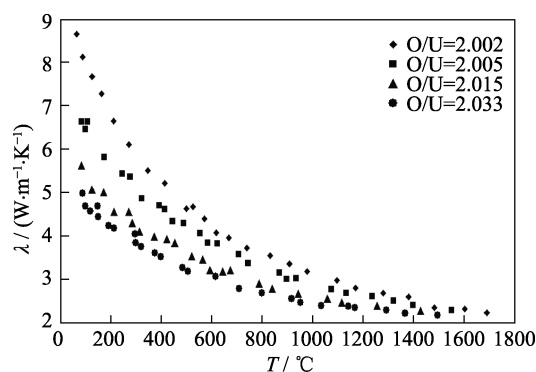


图 9 不同组成的  $\text{UO}_2$  热导率<sup>[13]</sup>

Fig. 9 Thermal conductivities of  $\text{UO}_2$  samples with different compositions<sup>[13]</sup>

不同 O/U 比氧化铀的测量值略有差别, 热容量随温度升高而增加、热导率随温度升高而降低的规律基本一致。Vlahovic 等<sup>[74]</sup>测试了接近熔点的热扩散系数, 认为  $\text{UO}_2$  在 230~1330 °C 区间热扩散系数随温度升高而降低; 在 1730~2530 °C 区间热扩散系数趋于不变; 当加热至熔点附近, 热扩散率会略微增大。

## 3 $\text{UO}_2$ 晶体生长

### 3.1 熔体生长技术

$\text{UO}_2$  晶体熔点 2878 °C, 属于难生长的超高温晶体, 熔体法生长需要考虑加热方式、坩埚选择等诸多问题。熔体法生长  $\text{UO}_2$  晶体主要局限在浮区法、冷坩埚法等几种技术。Chapman 等<sup>[75]</sup>最早报道浮区法生长  $\text{UO}_2$  晶体的研究结果。他们事先制备了致密的  $\text{UO}_2$  多晶预制棒, 采用射频加热和 200/800 r/min 转速, 成功生长出直径半英寸、长度 2 英寸的晶棒 (1 英寸=2.54 cm)。 $\text{UO}_2$  的半导体特性有助于原料棒中心导电, 从而实现频率加热; 料棒表面热辐射造成热量损耗, 使之形成硬壳, 起到坩埚作用。所得晶棒中心部分为  $\text{UO}_2$  晶体, 晶体完整性较好, 无金属铀包裹物, 但多数晶体都存在微裂纹, 择优生长取向为  $\langle 110 \rangle$ , 测得 O/U 为 2.000~2.003。

Herrick 等<sup>[76]</sup>利用冷坩埚法生长了  $\text{UO}_2$  晶体和熔点 3400 °C 的  $\text{ThO}_2$  晶体。采用氢气还原处理  $\text{U}_3\text{O}_8$  工艺制备了高纯  $\text{UO}_2$  原料, 测得原料组分为  $\text{UO}_{2.00-2.02}$ , 也存在各种金属离子杂质。利用金属铀点火, 形成初始熔池, 功率 24 kW, 所得样品为黑色玻璃状晶体, 表面被多晶粉末包围, 最大尺寸为 2~3 cm。化学分析测得其成分为  $\text{UO}_{2.19}$ , XRD 衍射晶格常数为 0.5449 nm, 对应成分可能是  $\text{UO}_{2.21}$ , 两者比较一致。粉末 XRD 衍射还发现存在大约 5% 的  $\text{U}_3\text{O}_8$  杂相。由于该方法无法使用籽晶, 难以获得高质量单晶, Burgett 等<sup>[77]</sup>提出生长工程化  $\text{UO}_2$  晶体

(Engineered single crystals)。所谓工程化  $\text{UO}_2$  晶体, 既可以是  $\text{UO}_2$  单晶, 也可以是含有一定结晶颗粒的  $\text{UO}_2$  固体。希望通过高取向  $\text{UO}_2$  晶体生长, 为研究其基本物理性能提供材料保障。生长装置有 2 英寸 (5.08 cm) 的石英管保护, 采用石墨感受器(Graphite susceptor)来点火, 整个实验周期需要持续差不多 1 w 时间。最终获得了 cm 级尺寸黑色  $\text{UO}_2$  晶体(图 10), 具体质量以及测试结果未见报道。此外, 他们还研究了 Ce 置换( $\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ,  $x \leq 0.4$ )、Th 置换、Ce/Th 置换的  $\text{UO}_2$  晶体, 计算了晶体的化学膨胀率(因化学元素掺入引起的晶格变化)。

### 3.2 溶液生长技术

对  $\text{UO}_2$  晶体, 溶液生长技术主要有助熔剂法(高温溶液法)和水热法两种。助熔剂法能够显著降低晶体生长温度, 适合难熔氧化物晶体生长, 也常用于新材料的探索<sup>[78]</sup>。根据相图, 有多种助溶剂可以用于  $\text{UO}_2$  晶体, 比如  $\text{PbO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等。虽然 Hillerbrand 和 Bard 等早期开展过  $\text{UO}_2$  晶体助熔剂法生长的研究, 其后几十年来再未见相关工作的报道。2016 年, Mann 等<sup>[79-80]</sup>报道了  $\text{UO}_2$  晶体水热法生长研究结果, 如图 11 所示。他们系统研究了不同矿化剂对生长的影响, 包括 5 种碱金属氟化物和 5 种碱金属氢氧化物; 研究了不同矿化剂配比对结晶的影响。将原料和矿化剂置于银安瓿的较低温区中, 再将  $\text{UO}_2$  的晶种悬浮在安瓿上部加热区的架子上, 加入不同配比的矿化剂溶液以填充 70% 的安瓿。上下区域的温度控制在 550~650  $^{\circ}\text{C}$ , 压力约 172 kPa, 生长周期大约 7 d。初期生长很多尺寸小于 1 mm 的

晶体, 工艺优化特别是调控温度梯度后, 获得 2 mm 以上的较大晶体, 质量也较高。所得晶体出现明显的结晶学小面, 确定一个显露面为(311)。他们还在  $\text{CaF}_2$  基片上生长了  $\text{UO}_2$  晶体, 测试了晶体的各种光谱。他们使用 6 mol/L 的 CsF 矿化剂溶液和  $\text{UO}_2$  原料, 原料和结晶区的温度分别保持在 650 和 600  $^{\circ}\text{C}$ , 在  $1.73 \times 10^8$  Pa 的压力下保持 45 d, 生长出两个  $\langle 111 \rangle$  和  $\langle 100 \rangle$  取向的近化学计量比  $\text{UO}_2$  晶体。水热法优势在于生长温度较低, 大约在 600  $^{\circ}\text{C}$ , 远低于  $\text{UO}_2$  的熔点。同时, 近平衡态生长有助于提高晶体质量, 密封的生长环境有利于价态的严格控制。迄今为止, 还未见大尺寸、高质量晶体的报道。

### 3.3 气相生长技术

$\text{UO}_2$  晶体的气相生长技术主要包括升华法、气相输运法(CVT)和气相沉积法(CVD)等。Lierde 等<sup>[9]</sup>最早开展升华法生长  $\text{UO}_2$  晶体的研究。他们将烧结的



图 10 冷坩埚法生长的  $\text{UO}_2$  晶体<sup>[77]</sup>

Fig. 10  $\text{UO}_2$  crystal prepared by the cooling-crucible melting method<sup>[77]</sup>

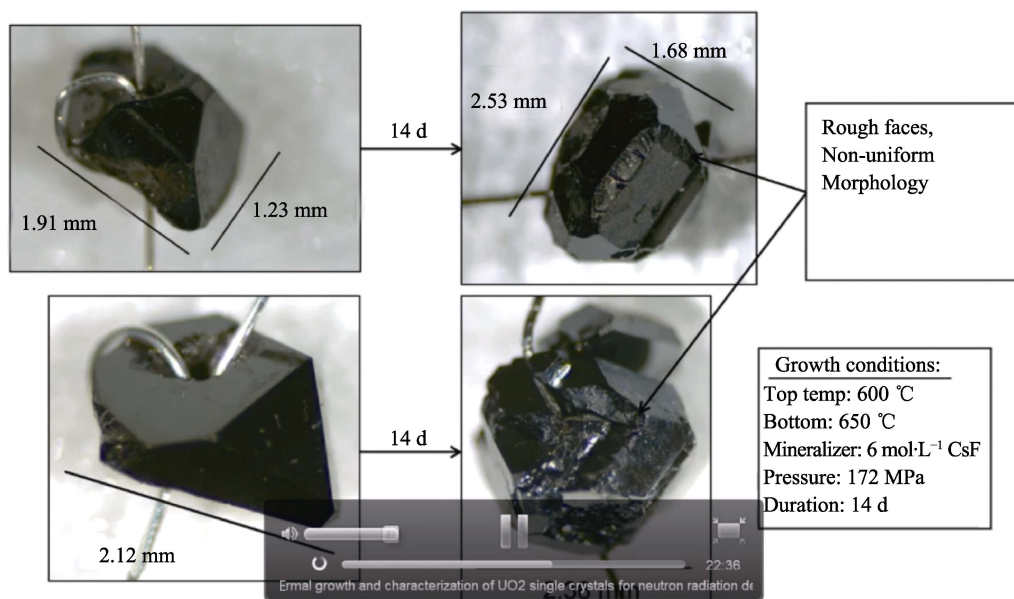


图 11 水热法生长的  $\text{UO}_2$  晶体<sup>[79]</sup>

Fig. 11  $\text{UO}_2$  crystal prepared by the hydrothermal method<sup>[79]</sup>

UO<sub>2</sub> 压片装在一个中空的腔体里, 两端设计有温度相对低的电极, 抽真空密封。由于 UO<sub>2</sub> 晶体是半导体, 几乎不导电, 最初通过内置灯丝加热, 达到一定温度后 UO<sub>2</sub> 可以直接通电加热。在低于熔点的某个温度下利用其蒸汽压将 UO<sub>2</sub> 输运到腔体冷端, 结晶生长出尺寸 4~12 mm、质量为 5 g 的半球形 UO<sub>2</sub> 晶锭。UO<sub>2</sub> 从管内部升华后转移到温度较低的电极上形成沉积物。晶锭表面存在大量晶界凹槽和生长小面, 预示着可能存在晶界迁移生长。所得晶体为黑色颗粒, 分析晶体成份接近化学计量比。升华法非常适合生长 UO<sub>2</sub> 这样的超高温晶体。此外, UO<sub>2</sub> 作为半导体往往需要掺杂, 无论是气氛掺杂还是事先掺杂到烧结料中, 升华法都有利于掺杂。

Singh 等<sup>[81]</sup>从动力学角度研究了 UO<sub>2</sub> 晶体的化学气相沉积(CVD, Chemical Vapor Deposition)。通过对 UO<sub>2</sub> 在 Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub> 气氛中的热力学计算, 得出氯气具有最大的输运效果。为了确保化学计量比, UO<sub>2</sub> 基片及 UO<sub>2</sub> 源压片事先在氢气气氛下 1400 °C 处理 40 h, 然后移到石英管里。实验在直径 17~20 mm、长度 13~15 cm 的密封石英管内进行。在(100)和(111)取向的 UO<sub>2</sub> 基片上生长了 UO<sub>2</sub> 晶体, 氯气压力控制在 133~2667 Pa、温度梯度 913~970 °C。晶体形貌呈现为大量的生长小面。光谱分析和维氏硬度测试都显示, 所生长的 UO<sub>2</sub> 晶体纯度明显优于基片。晶体位错缺陷密度低, 仅为  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ , 而基片则为  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  量级。大量实验表明, 氯气压力的变化和温度梯度的控制是晶体生长的关键。氯气压力太大, 晶体则容易开裂。要想获得较高质量的晶体, 需要控制较低的氯气气压(<1333 Pa)和较高的基片温度(>950 °C)。Faile 等<sup>[82]</sup>改用 TeCl<sub>4</sub> 作为输运载体, 将 UO<sub>2</sub> 源封闭在熔融石英管中, 从 1050 °C 源(高温端)经过一个梯度区在 950 °C 区域(低温端)沉积结晶。石英管长度 20 cm, 气氛组成包括 0.2 g/cm<sup>3</sup> 的 UO<sub>2</sub>、4.5 mg/cm<sup>3</sup> 的 TeCl<sub>4</sub> 和 0.18 mg/cm<sup>3</sup> 氩气。氩气有助于减少对流引起的固液界面的气流涨落, 进而抑制缺陷形成和多晶生长。石英管直径越大, 越容易生长更多晶体。采用内径 33 mm 的石英管, 获得晶体总质量 18 g, 其中大晶粒分别为 1.3、0.9 g, 说明采用 CVT 法可生长出 1 g 甚至更大的 UO<sub>2</sub> 单晶。气相法主要缺点是晶界多, 晶体完整性差。

## 4 总结与展望

氧化铀作为核燃料已广为人知, 其高温特性值得关注。高温下氧化铀燃料发生氧化反应, 不仅带来巨大的热辐射, 还会生成各种缺陷, 影响燃料棒

性能, 甚至导致坍塌。研究氧化铀晶体的结构、热性能、电性能以及超化学计量比对这些性能的影响, 有助于进一步了解 UO<sub>2</sub> 核燃料棒特性, 为更好地利用核燃料提供新的思路。

近年来, 氧化铀作为功能材料越来越受到重视。理想化学计量比 UO<sub>2</sub> 被认为是最好的 Mott 绝缘体, 这种材料理论上应该是导体, 但实验上却不导电, 因此此结构的单晶或多晶电导率通常是相对稳定的。这是因为基态时其价带全满, 但导带全空, 5f 电子传输跃迁时产生 U<sup>3+</sup>-U<sup>5+</sup> 电子对组态, 束缚了电子的流动, 研究其电子特性有助于了解作为重费米子 U 化合物的超导起源。铀的几种氧化物, 如 UO<sub>2</sub>、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 和 UO<sub>3</sub>, 都具有半导体特性。UO<sub>2</sub> 是 p 型本征材料, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 则是 n 型本征材料。室温下 UO<sub>2</sub> 的禁带宽度约为 1.3 eV, 介于硅(1.1~1.3 eV)与砷化镓(1.42 eV)之间, 介电常数为 22, 约为 Si 和 GaAs 的两倍(Si 为 11.2; GaAs 为 14.1), 在集成电路领域具备更高集成度和高击穿电压的性能优势。与传统半导体材料硅、锗和砷化镓等相比, UO<sub>2</sub> 晶体在多个性能参数上显示出优势, 有望成为一个全新的高性能半导体种类。UO<sub>2</sub> 热电性能表现优异, 在室温下, 它的 Seebeck 系数约为 750 μV/K, 在热电器件上具有巨大的应用潜力。UO<sub>2</sub> 晶体能吸收包括红外在内的 5 个波段的太阳能, 被认为是最高效的肖特基二极管太阳能电池材料, 有望制成拥有最高转换效率的太阳能电池。有人认为, 如果把现有的核废料做成 UO<sub>2</sub> 晶体太阳能电池, 完全可以取代现有的 Si 太阳能电池, 达到既减少生产硅又能够处理核废料的效果。

当然, UO<sub>2</sub> 晶体的功能应用还有很远的距离, 其中一个主要问题是晶体生长困难。UO<sub>2</sub> 熔点高达 2878 °C, 传统生长方法如提拉法、下降法都无法生长该晶体, 对加热方式和坩埚材料都是极大的挑战。目前 UO<sub>2</sub> 晶体生长技术主要有三类: 1) 熔体生长技术, 包括太阳能炉、冷坩埚炉、弧形熔融炉和密封区熔炉, 都采取辐射加热, 不需要坩埚, 因此晶体污染少, 主要缺点是大的温度梯度引入的热应力及缺陷。2) 气相生长技术, 包括 CVT、CVD、升华法等, 主要缺点是晶界多, 完整性差; 3) 溶液生长技术, 主要有助熔剂法、电沉积法、水热法等, 主要问题是包裹物缺陷较多。由于上述方法都是在极端条件下生长晶体, 目前晶体尺寸都比较小。虽然水热法生长温度较低, 价态容易控制, 生长过程更接近平衡态, 被认为是很有前途的生长技术, 但晶体依然比较小, 溶液体系以及生长工艺还有待优化。随着冷坩埚生长技术的不断进步, 非常期待在



立方晶系、超高熔点的氧化铀晶体生长方面取得突破, 在贫铀核废料处理方面更有潜力。

第二个难题是如何准确控制  $\text{UO}_2$  晶体的化学计量比。 $\text{UO}_2$  既可以缺氧也可以过氧, 超化学计量比特性是  $\text{UO}_2$  晶体的基本特征, 也是基础研究的重要阵地。虽然超化学计量比对晶体性能的影响已有很多文献报道, 但缺少高质量晶体的物性实验研究。未来各种生长技术的发展, 相信一定能够获得组分严格控制的高质量晶体, 绘制出组分-性能变化规律的准确图谱。

## 参考文献:

- [1] 赵紫原. 新兴经济体引领世界核电发展. 中国能源报, 2019 年 04 月 08 日, 第 12 版.
- [2] 李冠兴, 武胜. 核燃料. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [3] SARI C, BENEDICT U, BLANK H. A study of the ternary system  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . *Journal of Nuclear Materials*, 1970, **35**(3): 267–277.
- [4] ROLSTON K. Uranium crystals could reveal future of nuclear fuel. <http://phys.org/news/2013-06-uranium-crystals-reveal-future-nuclear.html>.
- [5] SKINNER B L, BENMORE C J, WEBER R K J, *et al.* Molten uranium dioxide structure and dynamics. *Science*, 2014, **346**: 984–987.
- [6] ALEXANDRA NAVROTSKY. Taking the measure of molten uranium oxide. *Science*, 2014, **346**: 916–917.
- [7] MEEK T T, VON ROEDERN B. Semiconductor devices fabricated from actinide oxides. *Vacuum*, 2008, **83**(1): 226–228.
- [8] MEEK T, HU M, HAIRE M J. Semiconductive properties of uranium oxides. *Ornl*, 2001, **10**(6): 10–18.
- [9] LIERDE W V. The preparation of uranium oxide single crystals by sublimation. *Journal of Nuclear Materials*, 1962, **5**(2): 250–253.
- [10] CHAPMAN A T, CLARK G W. Growth of  $\text{UO}_2$  single crystals using the floating-zone technique. *Journal of the American Ceramic Society*, 1965, **48**(9): 494–495.
- [11] YOUNG C, PETROSKY J, MANN J M, *et al.* The work function of hydrothermally synthesized  $\text{UO}_2$  and the implications for semiconductor device fabrication. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2016, **10**(9): 687–690.
- [12] ROBINS R G. Uranium dioxide single crystals by electrodeposition. *Journal of Nuclear Materials*, 1961, **3**(3): 294–301.
- [13] KAVAZAURI R, POKROVSKIY S A, BARANOV V G, *et al.* Thermal Properties of Nonstoichiometry Uranium Dioxide. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2016, **130**(1): 012025.
- [14] KRUSCHWITZ C A, MUKHOPADHYAY S, SCHWELLENBACH D, *et al.* Semiconductor neutron detectors using depleted uranium oxide hard X-ray, gamma-ray, and neutron detector physics XVI. *International Society for Optics and Photonics*, 2014, **9213**: 92130C.
- [15] KIM Y S. A thermodynamic evaluation of the U–O system from  $\text{UO}_2$  to  $\text{U}_3\text{O}_8$ . *Journal of Nuclear Materials*, 2000, **279**(2/3): 173–180.
- [16] KVASHNINA K O, BUTORIN S M, MARTIN P, *et al.* Chemical state of complex uranium oxides. *Physical Review Letters*, 2013, **111**(25): 253002.
- [17] WHITE J T, NELSON A T. Thermal conductivity of  $\text{UO}_{2+x}$  and  $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ . *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **443**(1/2/3): 342–350.
- [18] MOLINARI M, BRINCAT N A, ALLEN G C, *et al.* Structure and properties of some layered  $\text{U}_2\text{O}_5$  phases: a density functional theory study. *Inorganic Chemistry*, 2017, **56**(8): 4468–4473.
- [19] COLMENERO F, BONALES L J, COBOS J, *et al.* Density functional theory study of the thermodynamic and Raman vibrational properties of  $\gamma$ - $\text{UO}_3$  polymorph. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**(27): 14507–14516.
- [20] HIERNAUT J P, HYLAND G J, RONCHI C. Premelting transition in uranium dioxide. *International Journal of Thermophysics*, 1993, **14**(3): 609–612.
- [21] HIGGS J D, THOMPSON W T, LEWIS B J, *et al.* Kinetics of precipitation of  $\text{U}_4\text{O}_9$  from hyperstoichiometric  $\text{UO}_{2+x}$ . *Journal of Nuclear Materials*, 2007, **366**(3): 297–305.
- [22] OLSEN A M, SCHWERDT I J, RICHARDS B, *et al.* Quantification of high temperature oxidation of  $\text{U}_3\text{O}_8$  and  $\text{UO}_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **508**: 574–582.
- [23] JAVED N A. Thermodynamic study of hypostoichiometric urania. *Journal of Nuclear Materials*, 1972, **43**(3): 219–224.
- [24] LATTI R E, FRYXELL R E. Determination of solidus-liquidus temperatures in the  $\text{UO}_{2+x}$  system ( $-0.50 < x < 0.20$ ). *Journal of Nuclear Materials*, 1970, **35**(2): 195–210.
- [25] KIM K C, OLANDER D R. Oxygen diffusion in  $\text{UO}_{2-x}$ . *Journal of Nuclear Materials*, 1981, **102**(1/2): 192–199.
- [26] HAYWARD P J, EVANS D G, TAYLOR P, *et al.* Oxidation of uranium in argon-25% oxygen at 190–610 °C. *Journal of Nuclear Materials*, 1992, **187**(3): 215–222.
- [27] 白新德, 核材料科学与工程: 核材料化学. 北京: 化学工业出版社, 2007: 305–309.
- [28] BLANK H, RONCHI C. Electron diffraction of  $\text{U}_4\text{O}_9$ . *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 1968, **24**(6): 657–666.
- [29] KEIJI N. Phase transitions of  $\text{U}_4\text{O}_9$ . *Journal of Nuclear Materials*, 1974, **51**(1): 126–135.
- [30] VAN LIERDE W, PELSMAEKERS J, LECOCQ-ROBERT A. On the phase limits of  $\text{U}_4\text{O}_9$ . *Journal of Nuclear Materials*, 1970, **37**(3): 276–285.
- [31] TEIXEIRA S R, IMAKUMA K. High temperature X-ray diffraction study of the  $\text{U}_4\text{O}_9$  formation on  $\text{UO}_2$  sintered plates. *Journal of Nuclear Materials*, 1991, **178**(1): 33–39.
- [32] HOEKSTRA H R, SANTORO A, SIEGEL S. The low temperature oxidation of  $\text{UO}_2$  and  $\text{U}_4\text{O}_9$ . *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1961, **18**: 166–178.
- [33] ELORRIETA J M, BONALES L J, RODRIGUEZ-VILLAGRA N, *et al.* A detailed Raman and X-ray study of  $\text{UO}_{2+x}$  oxides and related structure transitions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**(40): 28209–28216.
- [34] DESGRANGES L, BALDINOZZI G, ROUSSEAU G, *et al.* Neutron diffraction study of the *in situ* oxidation of  $\text{UO}_2$ . *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**(16): 7585–7592.
- [35] SIEGEL S. The crystal structure of trigonal  $\text{U}_3\text{O}_8$ . *Acta Crystallographica*, 1955, **8**(10): 617–619.
- [36] 张延志, 汪小琳, 赖新春, 等. 不同温度下  $\text{U}_3\text{O}_8$  结构的 XRD 研究. 核化学与放射化学, 2003, **25**(2): 69–73.
- [37] LOOPSTRA B O. The phase transition in  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  at 210 °C. *Journal of Applied Crystallography*, 1970, **3**(2): 94–96.
- [38] LOOPSTRA B O. The structure of  $\beta$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ . *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1970, **26**(5): 656–657.
- [39] OLANDER D R. Oxidation of  $\text{UO}_2$  by high-pressure steam. *Nuclear technology*, 1986, **74**(2): 215–217.
- [40] ZHANG F X, LANG M, WANG J W, *et al.* High-pressure  $\text{U}_3\text{O}_8$  with the fluorite-type structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, **213**: 110–115.
- [41] HOEKSTRA H R, SIEGEL S, GALLAGHER F X. The uranium-oxygen system at high pressure. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, 1970, **32**(10): 3237–3248.

- [42] KOVBA L M, KOMAREVTSEVA N I, KUZ'MICHEVA E U. On the crystal structures of  $U_{13}O_{34}$  and  $\delta$ - $U_2O_5$ . *Radiokhimiya*, 1979, **21**(5): 754–757.
- [43] LOOPSTRA B O, CORDFUNKE E H P. On the structure of  $\alpha$ - $UO_3$ . *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1966, **85**(2): 135–142.
- [44] LOOPSTRA B O, TAYLOR J C, WAUGH A B. Neutron powder profile studies of the gamma uranium trioxide phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 1977, **20**(1): 9–19.
- [45] BRINCAT N A, PARKER S C, MOLINARI M, *et al.* *Ab initio* investigation of the  $UO_3$  polymorphs: structural properties and thermodynamic stability. *Inorganic Chemistry*, 2014, **53**(23): 12253–12264.
- [46] SCHOENES J. Optical properties and electronic structure of  $UO_2$ . *Journal of Applied Physics*, 1978, **49**(3): 1463–1465.
- [47] SHI H, CHU M, ZHANG P. Optical properties of  $UO_2$  and  $PuO_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 2010, **400**(2): 151–156.
- [48] SINGH S, GUPTA S K, SONVANE Y, *et al.* *Ab-initio* calculation on electronic and optical properties of  $ThO_2$ ,  $UO_2$  and  $PuO_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **511**: 128–133.
- [49] CHEN Q, LAI X, BAI B, *et al.* Structural characterization and optical properties of  $UO_2$  thin films by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(10): 3047–3050.
- [50] 陈秋云, 赖新春, 白彬, 等.  $UO_2$  薄膜制备和光学常数及厚度测定. 原子能科学技术, 2010, **44**(9): 1126–1130.
- [51] 陈秋云, 赖新春, 王小英, 等.  $UO_2$  的电子结构及光学性质的第一性原理研究. 物理学报, 2010, **59**(7): 4945–4949.
- [52] DEVETTER B M, MYERS T L, CANNON B D, *et al.* Optical and chemical characterization of uranium dioxide ( $UO_2$ ) and uraninite mineral: calculation of the fundamental optical constants. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2018, **122**(35): 7062–7070.
- [53] ELORRIETA J M, BONALES L J, BAONZA V G, *et al.* Temperature dependence of the Raman spectrum of  $UO_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **503**: 191–194.
- [54] MISKOWIEC A, NIEDZIELA J L, SPANO T L, *et al.* Additional complexity in the Raman spectra of  $U_3O_8$ . *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **527**: 151790.
- [55] LIVNEH T, STERER E. Effect of pressure on the resonant multiphonon Raman scattering in  $UO_2$ . *Phys. Rev. B*, 2006, **73**: 085118–085119.
- [56] 吕俊波, 李赣, 郭淑兰. 非理想化学计量比氧化铀的拉曼和红外光谱. 光谱学与光谱分析, 2014, **34**(2): 405–409.
- [57] WINTER P W. The electronic transport properties of  $UO_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 1989, **161**(1): 38–43.
- [58] MEEK T T, VON ROEDERN B, CLEM P G, *et al.* Some optical properties of intrinsic and doped  $UO_2$  thin films. *Materials Letters*, 2005, **59**(8/9): 1085–1088.
- [59] VON ROEDERN B, MEEK T T, HAIRE M J. Some Electrical Properties of Ion-implanted Urania--Part II. National Renewable Energy Lab., Golden, CO(US), 2003.
- [60] SZE S M. Energy Bands and Carrier Concentration. Semiconductor Devices, Physics and Technology. New York: John Wiley and Sons, 1985: 18–19.
- [61] KEIM R, KELLER C. U Uranium: Supplement Volume C5 Uranium Dioxide,  $UO_2$ , Physical Properties. Electrochemical Behavior. Springer Science & Business Media, 2013.
- [62] ARONSON S, RULLI J E, SCHANER B E. Electrical properties of nonstoichiometric uranium dioxide. *The Journal of Chemical Physics*, 1961, **35**(4): 1382–1388.
- [63] HAMPTON R N, SAUNDERS G A, STONEHAM A M. The frequency dependent response of the electrical impedance of  $UO_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 1986, **139**(3): 185–190.
- [64] RUELLO P, PETOT-ERVAS G, PETOT C, *et al.* Electrical conductivity and thermoelectric power of uranium dioxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88**(3): 604–611.
- [65] DUGAN C L, PETERSON G G, MOCK A, *et al.* Electrical and material properties of hydrothermally grown single crystal (111)  $UO_2$ . *The European Physical Journal B*, 2018, **91**(4): 67.
- [66] DJERASSI H, SORRIAUX A P. Thermoelectric properties of the uranium oxide  $U_3O_8$ . *Journal of Applied Physics*, 1972, **43**(3): 1275–1276.
- [67] AN Y Q, TAYLOR A J, CONRADSON S D, *et al.* Ultrafast hopping dynamics of  $5f$  electrons in the Mott-insulator  $UO_2$ , studied by femtosecond pump-probe spectroscopy. *Physical Review Letters*, 2011, **106**(20): 49–80.
- [68] YOUNG R A. Model for the electronic contribution to the thermal and transport properties of  $ThO_2$ ,  $UO_2$ , and  $PuO_2$  in the solid and liquid phases. *Journal of Nuclear Materials*, 1979, **87**(2/3): 283–296.
- [69] HARDING J H, MARTIN D G. A recommendation for the thermal conductivity of  $UO_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 1989, **166**(3): 223–226.
- [70] ARING K, SIEVERS A J. Thermal conductivity and far-infrared absorption of  $UO_2$ . *Journal of Applied Physics*, 1967, **38**(3): 1496–1498.
- [71] MOORE J P, MCELROY D L. Thermal conductivity of nearly stoichiometric single-crystal and polycrystalline  $UO_2$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 1971, **54**(1): 40–46.
- [72] GOFRYK K, DU S, STANEK C R, *et al.* Anisotropic thermal conductivity in uranium dioxide. *Nature Communications*, 2014, **5**(4551): 1–7.
- [73] RONCHI C, SHEINDLIN M, MUSELLA M, *et al.* Thermal conductivity of uranium dioxide up to 2900 K from simultaneous measurement of the heat capacity and thermal diffusivity. *Journal of Applied Physics*, 1999, **85**(2): 776–789.
- [74] VLAHOVIC L, STAICU D, KÜST A, *et al.* Thermal diffusivity of  $UO_2$  up to the melting point. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **499**: 504–511.
- [75] CHAPMAN A T, CLARK G W. Growth of  $UO_2$ , single crystals using the floating-zone technique. *Journal of the American Ceramic Society*, 1965, **48**(9): 494–495.
- [76] HERRICK C C, BEHRENS R G. Growth of large uraninite and thorinite single crystal from the melt using a cold-crucible technique. *Journal of Crystal Growth*, 1981, **51**(2): 183–189.
- [77] BURGETT E, DEO C, PHILLIPOT S. Fuel Performance Experiments on the Atomistic Level, Studying Fuel Through Engineered Single Crystal  $UO_2$ . Battelle Energy Alliance, LLC, Idaho Falls, ID (United States), 2015.
- [78] BUGARIS DANIEL E, ZUR LOYE HANS-CONRAD. Materials discovery by flux crystal growth: quaternary and higher order oxides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**: 3780–3811.
- [79] MANN M, HUNT E, YOUNG C, *et al.* Hydrothermal Growth and Characterization of  $UO_2$  Single Crystals for Neutron Radiation Detection (Conference Presentation)/Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XVIII. International Society for Optics and Photonics, 2016, **9968**: 99680R.
- [80] MANN J M, KOLIS J, HUNT E. Uranium Dioxide Based Crystals and Methods of Fabrication. US. 20160348267. 2016.
- [81] SINGH R N, COBLE R L. Growth of uranium dioxide single crystals by chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 1974, **21**(2): 261–266.
- [82] FAILE S P. Growth of uranium dioxide crystals using tellurium tetrachloride and argon. *Journal of Crystal Growth*, 1978, **43**(1): 133–134.