

文章编号: 1007-4627(2011)03-0321-05

# Ne 离子束辐照引起 $Gd_2Ti_2O_7$ 烧绿石体积肿胀效应研究\*

李玉红, 许春萍

(兰州大学核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 在液氮低温下用 400 keV 的  $Ne^{2+}$  离子束对  $Gd_2Ti_2O_7$  多晶烧绿石进行了辐照实验研究, 离子束辐照量范围为  $5 \times 10^{14} - 1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>。利用掠 X 射线衍射技术对样品辐照层的结构变化进行了分析表征, X 射线的掠射角分别为  $\gamma = 0.25^\circ, 0.5^\circ, 1^\circ$  和  $3^\circ$ 。结果表明: 在该实验条件的离子束辐照下,  $Gd_2Ti_2O_7$  辐照层会发生明显的体积肿胀效应, 体积肿胀程度随入射离子束辐照量的增大而增大; 在同一辐照量下, 辐照层的体积肿胀程度也随 X 射线入射角的增大而增大。当辐照量达到  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 时, 辐照层发生非晶化相变。

**关键词:**  $Gd_2Ti_2O_7$ ; 离子束辐照; 掠 X 射线衍射技术; 体积肿胀效应

**中图分类号:** O571      **文献标识码:** A

## 1 引言

核废料固化处置是核燃料循环中的一个重要环节, 其成败直接关系到人类的安全和核能事业的可持续健康发展。核废物的固化过程是将核废物封存在基体材料(固化体)中, 使封存的放射性废物在经历漫长岁月的衰变后, 变得相对稳定和安全, 在此期间不发生放射性核泄露。因此, 放射性核废物的固化是核废物处置中最关键的环节之一, 直接决定着放射性核素的安全性。因此, 国际上一些有核国家已经把对核废物固化体的研究提高到国家战略的高度<sup>[1]</sup>。前期的研究结果表明: 一些具有  $M_1O_7$  分子式的烧绿石相, 特别具有  $A_2B_2O_7$  [ $A = La$  到  $Lu, Sc$  和  $Y, B = Ti, Zr, Hf, Th, U$  和  $Sn$  等] 化学组分的烧绿石复合氧化物陶瓷具有很高的密度和包容量及良好的抗浸出和抗辐射性能。所以  $A_2B_2O_7$  烧绿石复合氧化物陶瓷被认为是固化高放射性核废物和进行最终地质处置的理想固化体<sup>[2-3]</sup>。

为了在较短的时间内从实验上评估材料的耐辐射性能, 载能离子束对材料的辐射损伤效应实验是模拟放射性核素对固化体辐射效应很有效的一种实验技术。美国密西根大学的研究者在重离子束辐照

下, 利用原位透射电子显微镜(TEM)技术对具有  $A_2B_2O_7$  化学组分的烧绿石进行了大量的实验研究<sup>[4-8]</sup>, 但至今, 还没有轻离子束辐照  $A_2B_2O_7$  烧绿石的实验研究报告。

基于此, 本课题组开展了一系列有关轻离子束辐照  $A_2Ti_2O_7$  烧绿石的实验研究, 并取得一些重要的研究成果<sup>[9-10]</sup>, 本文利用 GIXRD 技术, 对在液氮低温下, 用 400 keV  $Ne^{2+}$  离子束辐照  $Gd_2Ti_2O_7$  烧绿石所引起的体积肿胀效应进行了研究。

## 2 实验

利用传统陶瓷制作工艺, 用纯度为 99.99% 的  $Gd_2O_3$  (美国 Alfa Aesar 公司生产) 和的  $TiO_2$  (美国 Aldrich 化学公司生产) 的粉末合成  $Gd_2Ti_2O_7$  多晶。所合成  $Gd_2Ti_2O_7$  样品的质量密度几乎与理论值一致, 为  $\rho = 7.369$  g/cm<sup>3</sup>。利用 GIXRD 技术对合成的样品进行了结构分析, 结果表明, 样品具有纯的烧绿石相结构。

离子束辐照实验是在美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的 200 kV Danfysik 高流强离子注入机上完成的。离子束辐照的条件为 400 keV  $Ne^{2+}$  离子束, 正入射, 束流强度为约  $1 \times 10^{12}$  ions/(cm<sup>2</sup> · s), 样品

\* 收稿日期: 2010-12-07; 修改日期: 2010-12-27

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10775062, 10975065); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(lzujbky-2009-25)

作者简介: 李玉红(1971—), 女(汉族), 甘肃会宁人, 副教授, 博士, 从事材料物理与原子核物理研究;

E-mail: liyuhong@lzu.edu.cn

的基底温度为液氮低温( $\sim 77$  K)。

用 Bruker D8 型全自动掠入射角 X 射线衍射仪 (GIXRD, Cu  $K_{\alpha}$ ) 测定样品的结构。测试条件为 X 射线的入射角  $\gamma = 0.25^\circ, 0.5^\circ, 1^\circ$  和  $3^\circ$ ,  $2\theta$  扫描范围  $10^\circ - 80^\circ$ ,  $2\theta$  步长为  $0.25^\circ$ , 记录一个点的时间为 4 s。

### 3 结果与讨论

图 1 给出了未辐照样品和辐射量为  $5.0 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 样品的掠 X 射线衍射技术 (GIXRD) 谱图。从图中可以看出, 未辐照样品的 XRD 数据与 JCPDS 标准卡 (卡号: 73-1698) 完全一致 (见图 1(a)), 这说明本实验所制备的  $Gd_2Ti_2O_7$  样品是纯的烧绿石相。当  $\gamma = 0.25^\circ$  和  $0.5^\circ$  时, 样品的 XRD 谱图与未辐照样品的 XRD 谱图相似, 只是衍射峰位 ( $2\theta$ ) 略向小角度方向移动, 且  $2\theta$  随  $\gamma$  的增大而减小。当  $\gamma = 1^\circ$  和  $3^\circ$  时, 在每个衍射峰的右侧又出现了一个衍射峰, 而且该峰的峰位与未辐照样品的峰位一致; XRD 左侧峰的峰位随  $\gamma$  的增大而减小。与  $\gamma = 1^\circ$  的 XRD 相比较,  $\gamma = 3^\circ$  时, 右侧衍射峰的相对强度变大。图 1 中的插图为所有样品 (222) 衍射晶面的放大图。需要指出的是, 在  $7.0 \times 10^{14}$  和  $1.0 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 量辐射下, 样品的 XRD 谱与  $5.0 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 的规律完全相同。

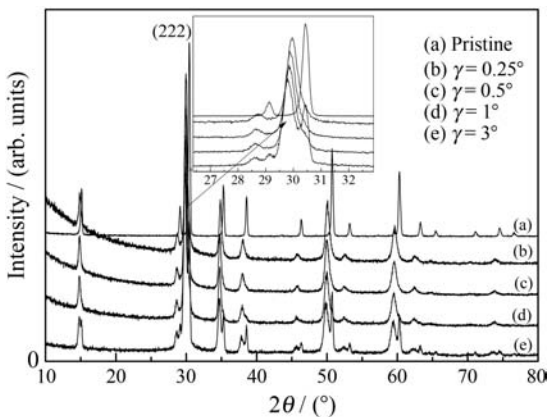


图 1 未辐照样品和辐射量为  $5.0 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 样品在不同 X 射线入射角 ( $\gamma$ ) 的 GIXRD 谱图

为了理解 X 射线入射角 ( $\gamma$ ) 对辐照层 XRD 的影响, 图 2 给出了利用全反射临界角法及几何计算法得到的 X 射线在  $Gd_2Ti_2O_7$  中的深度随  $\gamma$  的变化曲线<sup>[11-12]</sup>。由图可以看出, X 射线的探测深度随  $\gamma$  的增大而增大。当  $\gamma = 3^\circ$  时, 根据全反射曲线, X

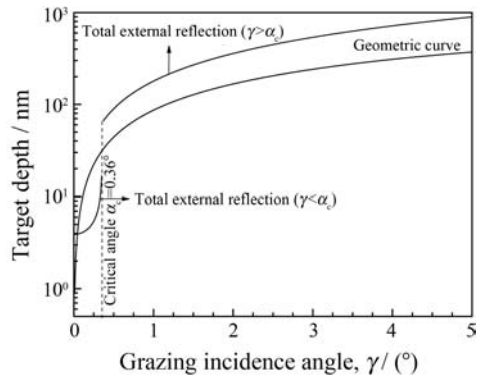


图 2 X 射线在  $Gd_2Ti_2O_7$  中的深度随 X 射线入射角 ( $\gamma$ ) 的变化关系曲线

射线在  $Gd_2Ti_2O_7$  中的深度约 540 nm, 由蒙特卡罗方法模拟程序 SRIM2008 估算<sup>[13]</sup>, 400 keV 的 Ne 离子在  $Gd_2Ti_2O_7$  中的射程为  $(411 \pm 125)$  nm, 所以, 当  $\gamma = 3^\circ$  时, 辐照样品的 XRD 谱同时来自辐照层和未辐照层, XRD 衍射谱表现为是两组烧绿石相衍射峰的叠加。当  $\gamma = 0.25^\circ$  和  $0.5^\circ$  时, X 射线在  $Gd_2Ti_2O_7$  中的深度小于 100 nm, 其远远小于离子束在  $Gd_2Ti_2O_7$  中的射程, 所以 XRD 谱仅仅表征样品表面的辐照层。当  $\gamma = 1^\circ$  时, 虽然从图 2 中得到的 X 射线在  $Gd_2Ti_2O_7$  中最大深度小于 200 nm, 但在 XRD 中表现出未辐照层的 XRD 谱峰, 这是由于离子束辐照引起样品辐照层的体积发生肿胀 (见下面的详细讨论), 从而使辐照层的密度变小。相应地, X 射线在  $Gd_2Ti_2O_7$  中的实际深度比由图 2 中估算出的深度大, 从而导致在  $\gamma = 1^\circ$  时, XRD 也探测到一部分未辐照层的结构信息。另外, 由于  $\gamma = 3^\circ$  时 X 射线在样品中的深度大于  $\gamma = 1^\circ$  时在样品中的深度, 所以  $\gamma = 3^\circ$  时右侧的衍射峰强度大于  $\gamma = 1^\circ$  时相应的衍射峰强度。

图 3 给出了 X 射线在  $\gamma = 3^\circ$  角度入射时, 未辐照样品和辐照量分别为  $5 \times 10^{14}$ ,  $7 \times 10^{14}$ ,  $1 \times 10^{15}$  和  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 的 XRD 谱图。根据蒙特卡罗方法模拟程序 SRIM2008 估算<sup>[13]</sup>, 这些量辐照相应的离位损伤峰值分别为  $\sim 0.16, 0.22, 0.32$  和  $3.2$  dpa (每原子的位移)。由图 3 可以看出, 对辐照量为  $5 \times 10^{14}$ ,  $7 \times 10^{14}$  和  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 样品的 XRD 图谱 (图 3 中 (a), (b) 和 (c)), 所有样品的衍射峰都表现为两个峰的叠加。即 XRD 为两组具有不同  $2\theta$  烧绿石相 XRD 的叠加, 其中, 样品右侧的

一组衍射峰的峰位与辐照量无关,几乎与未辐照样品的 XRD 衍射峰位一致;而左侧一组衍射峰的峰位随着辐照量的增加,  $2\theta$  向小角度方向移动。当辐照量增大到  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> (如图 3(e)) 时,在 (222) 衍射峰周围出现了明显宽化,这表明在 3.2 dpa 的辐照量下,样品发生了非晶化相变。

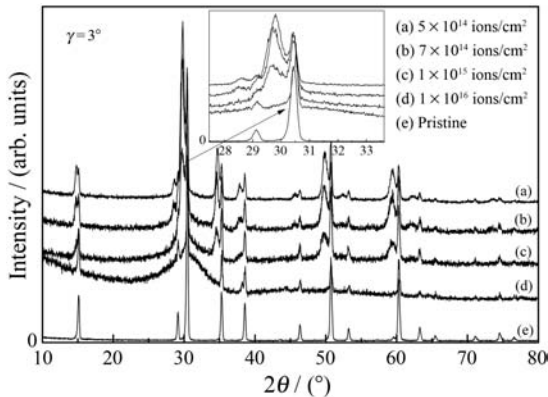


图 3 X 射线在  $\gamma = 3^\circ$ , 未辐照样品和辐照量分别为  $5 \times 10^{14}$ ,  $7 \times 10^{14}$ ,  $1 \times 10^{15}$  和  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 的 XRD 谱图

图 4 给出了 X 射线在  $\gamma = 0.5^\circ$  入射下, 未辐照样品和辐照量分别为  $5 \times 10^{14}$ ,  $7 \times 10^{14}$  和  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 的 XRD 谱图。由图可以看出, 所有辐照样品的 XRD 谱与未辐照样品的 XRD 谱相似, 只是  $2\theta$  随辐照量的增大向小角度方向移动。这说明在该实验条件的离子束辐照下, 辐照层并没有发生从有序相到无序相的结构相变<sup>[14]</sup>。根据布拉格方程  $2d\sin\theta = k\lambda$ , 当  $2\theta$  减小时, 晶体的晶面间距变大。对烧绿石相, 晶格常数  $a$  与晶面间距  $d$  之间的关系为  $a = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ , 所以相应的晶格常数  $a$  变

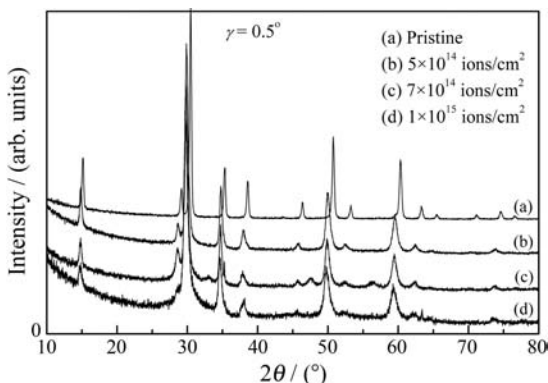


图 4 在  $\gamma = 0.5^\circ$  角度 X 射线入射下, 未辐照样品和辐照量分别为  $5 \times 10^{14}$ ,  $7 \times 10^{14}$  和  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 的 XRD 谱图

大。这表明在离子束辐照后, X 射线所对应的  $2\theta$

减小, 晶格常数变大, 即辐照后,  $Gd_2Ti_2O_7$  晶体的体积发生了肿胀效应, 并且体积的肿胀程度随辐照量的增加而增大。

为了定量表征  $Gd_2Ti_2O_7$  晶体在 400 keV Ne 离子束辐照样品层的晶格常数变化, 图 5 给出了在不同 X 射线角度入射下, 未辐照样品和辐照量分别为  $5 \times 10^{14}$ ,  $7 \times 10^{14}$  和  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 样品的晶格常数随辐照量的变化曲线。由图可以看出, 在  $\gamma$  相同时, 辐照样品的晶格常数大于未辐照样品的晶格常数, 且晶格常数随辐照量的增加而增大; 对一样品, 晶格常数随  $\gamma$  的增大而增大。在本实验中, 造成晶格常数变化的因素主要有两个: 应力和辐照效应。对未辐照样品, 应力是影响晶格常数变化的主要因素, 当  $\gamma = 0.25^\circ$  和  $0.5^\circ$  时, 由图 2 可以看出, X 射线在  $Gd_2Ti_2O_7$  中的深度小于 100 nm, 即由 XRD 所计算出的晶格常数只反应样品表面很薄层的晶格常数大小, 由于样品在表面抛光过程中, 外力会在样品表面引起三向压应力, 而三向压应力会导致晶格常数变小。当  $\gamma = 1^\circ$  和  $3^\circ$  时, 由 XRD 计算得到的晶格常数反应的是距离样品表面较深层样品的晶格常数大小。对辐照样品, 晶格常数的变化会同时受到样品表面应力和辐照效应两方面因素的影响。

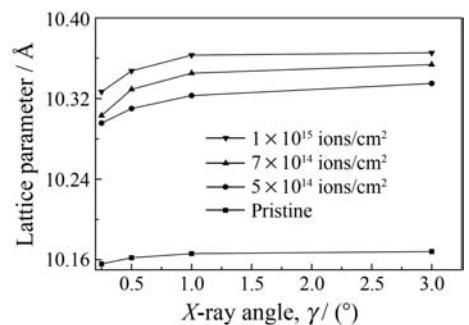


图 5 未辐照样品和在  $5 \times 10^{14}$ ,  $7 \times 10^{14}$  和  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 辐照量下样品的晶格常数与  $\gamma$  的关系

为了扣除表面应力对晶格常数的影响, 图 6 给出了辐照量为  $5 \times 10^{14}$ ,  $7 \times 10^{14}$  和  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 样品的晶格体积变化率 ((辐照样品的晶格体积 - 未辐照样品的晶格体积) / 未辐照样品的晶格体积) 与辐照量及  $\gamma$  之间的关系。其中, 晶格体积的计算是由晶格体积和晶格常数之间的关系计算得到。由于烧绿石相  $Gd_2Ti_2O_7$  是立方结构, 所以晶格的体积为  $V = a^3$ , 其中,  $a$  为晶格常数。从图中可以看出, 当  $\gamma$  相同时, 辐照层的晶格体积变化率随辐照量的

增加而增大,在同一辐照量下,体积变化率也随  $\gamma$  的增大而增大,即样品的晶格体积肿胀程度随辐照层的深度增加而增大。

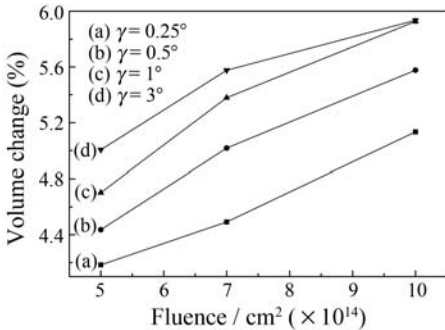


图 6 辐照样品的体积变化与辐照量及  $\gamma$  之间的关系

图 7 给出了在各种辐照量和不同角度 X 射线入射下,晶格体积变化率与平均离位损伤峰值(以  $\langle dpa \rangle$  为单位)之间的关系。其中,  $\langle dpa \rangle$  是根据 X 射线在  $Gd_2Ti_2O_7$  中的探测深度随 X 射线入射角 ( $\gamma$ ) 的变化关系(图 2)及根据蒙特卡罗方法模拟程序 SRIM2008<sup>[11]</sup> 估算出的。由图可以看出,在不同的 X 射线入射角  $\gamma = 0.25^\circ, 0.5^\circ, 1^\circ$  和  $3^\circ$  入射下,根据 XRD 计算出的晶格体积的膨胀率都随  $\langle dpa \rangle$  的增大而增大,不同辐照量和 X 射线入射角度下,相同的  $\langle dpa \rangle$  所造成的晶格体积肿胀程度相近。

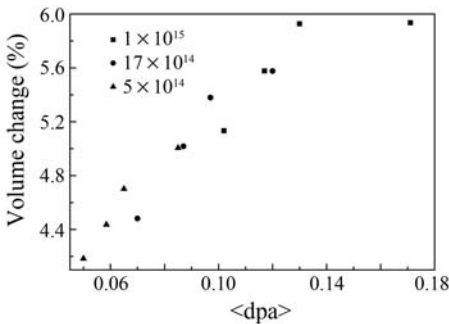


图 7 辐照样品的体积变化与平均离位损伤峰值(以  $\langle dpa \rangle$  为单位)之间的关系

### 4 结论

通过 400 keV  $Ne^{2+}$  离子束在液氮低温下对  $Gd_2Ti_2O_7$  多晶烧绿石的辐照结果表明,当离子束的辐照量为  $5 \times 10^{14} - 1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 时,  $Gd_2Ti_2O_7$  辐照层未发生从有序相到无序相的结构相变,但辐

照层的体积发生了肿胀效应,当离子束的辐照量为  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 时,  $Gd_2Ti_2O_7$  发生了非晶化相变。样品辐照层的体积肿胀程度随辐照量的增加而增大,也随辐照层深度的增加而增大。在不同的 X 射线入射角 ( $\gamma = 0.25^\circ, 0.5^\circ, 1^\circ$  和  $3^\circ$ ) 入射下,辐照层晶格体积的肿胀率都随着平均  $\langle dpa \rangle$  的增大而增大。

**致谢:** 本论文的部分实验工作是在美国洛斯阿拉莫斯国家实验室完成的,作者特别感谢美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的 Yongqiang Wang, Sickafus E Kurt 和 Valdez A James 教授。

### 参考文献 (References):

- [1] Ewing R C, Weber W J, Clinard F W. Progress in Nuclear Energy, 1995, **26**: 63.
- [2] Ewing R C, Weber W J, Lian J. J Appl Phys, 2004, **95**: 5949.
- [3] Lian J, Wang L M, Ewing R C, et al. Nucl Instr and Meth, 2005, **B241**: 365.
- [4] Lian J, Chen J, Wang L M, et al. Phys Rev, 2003, **B68**: 134107.
- [5] Lian J, Wang L M, Ewing R C, et al. Nucl Instr and Meth, 2006, **B242**: 448.
- [6] Lian J, Zu X T, Kutty K V G, et al. Phys Rev, 2002, **B66**: 054108.
- [7] Weber W J, Ewing R C, Catlow C R A, et al. J Mater Res, 1998, **13**: 1434.
- [8] Chen J, Lian J, Wang L M, et al. Appl Phys Lett, 2011, **28**: 06 6102.
- [9] LI Y H, XU C P, GAO C, et al. Chin Phys Lett, 2001, **79**: 1989.
- [10] LI Y H, Uberuaga B P, Jiang C, et al. Nature Materials. (submitted).
- [11] Cullity B D. Elements of X-Ray Diffraction (2nd Edition). Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1994. 513.
- [12] Rafaja D, Valvoda V, Perry A J, et al. Surf Coat Technol, 1997, **92**: 135.
- [13] Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) [EB/OL]. [2010-11-07]www.srim.org.
- [14] Sickafus K E, Grimes R W, Valdez J A, et al. Nature Materials, 2007, **6**: 217.

# Swelling Effects of Pyrochlore $Gd_2Ti_2O_7$ Induced by Ne Ion Irradiation<sup>\*</sup>

LI Yu-hong<sup>1)</sup>, XU Chun-ping

(School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Polycrystalline pyrochlore  $Gd_2Ti_2O_7$  compounds were irradiated with 400 keV  $Ne^{2+}$  ions at cryogenic temperature ( $\sim 77$  K). The irradiation fluences was ranging from  $5 \times 10^{14}$  to  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, corresponding to a peak ballistic damage dose of  $\sim 0.16$  to 3.3 displacements per atom  $\langle dpa \rangle$ . Irradiation-induced structural evolution was examined using grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) at angles from 0.25° to 3° degrees. It was found that the lattice parameter increases as a function of (1) X-ray incident angle and (2) ion irradiation fluence, suggesting that the irradiated layer is volumetrically swelled compared with the underlying un-irradiated substrate. At ion fluence of  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, the irradiation layer was found to be amorphous.

**Key words:**  $Gd_2Ti_2O_7$ ; ion irradiation; GIXRD; swelling effect

---

\* Received date: 7 Dec. 2010; Revised date: 27 Dec. 2010

\* Foundation item: National Natural Science Foundation of China(10775062, 10975065); Fundamental Research Funds for the Central Universities(lzujbky-2009-25)

1) E-mail: liyuhong@lzu.edu.cn.