

文章编号: 1007-4627(2019)02-0230-05

Lu₂Ti₂O₇ 和 Lu₂TiO₅ 陶瓷材料的 Kr 离子辐照损伤研究

付上朝, 张建[†], 谢秋荣, 叶成, 郭奇勋

(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

摘要: 钛酸盐因其优异的物理化学性能, 可作为高放射性核废物(HLW)和锕系元素(钷)的重要候选固化材料之一。采用传统的陶瓷烧结工艺制备了多晶的Lu₂Ti₂O₇和Lu₂TiO₅陶瓷材料。在室温下, 用800 keV Kr²⁺对两种材料进行辐照, 辐照后的样品采用GIXRD进行表征, 观察到两种样品都经历了先肿胀、然后再发生非晶相变的过程。不同的是Lu₂Ti₂O₇的晶格肿胀程度大于Lu₂TiO₅。另外, Lu₂TiO₅样品的辐照到 2×10^{14} ions/cm²时非晶含量达95.54%, 而Lu₂Ti₂O₇样品在此剂量下非晶含量只有74.66%。通过第一性原理计算了Lu₂Ti₂O₇晶体的晶格肿胀随反位浓度的变化关系, 结果表明, Lu₂Ti₂O₇出现非晶前的晶格肿胀主要由阳离子反位导致, 而Lu₂TiO₅是无序的萤石结构, 其辐照所导致的晶格肿胀不含阳离子反位的贡献, 晶格肿胀程度较低。

关键词: 辐照; 晶格肿胀; 非晶相变; 第一性原理

中图分类号: O571 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.36.02.230

1 引言

核能的发展, 导致越来越多的核废料产生, 核废料的储存成为了核能持续发展所必须面对和解决的主要问题。其中, 高放射性核废料因其半衰期长、放射性强^[1], 需要另行处理, 目前为止, 高放射性核废料切实可行的处理方式是对其进行深地质处置——将其固化后, 择址进行深地质掩埋^[2]。

Lu₂Ti₂O₇与Lu₂TiO₅同属于空间群Fd-3m(No.227)^[3], 它们都是萤石结构MO₂的衍生物。烧绿石结构Lu₂Ti₂O₇中, 半径较大的Lu³⁺位于16d位置处, 配位数为8, 处于8个氧离子组成的立方体内。较小半径的Ti⁴⁺位于16c位置处, 配位数为6, 处在6个氧离子构成的六面体内。氧离子缺失1/8, 以氧空位的形式表现出来, 氧离子和氧空位构成简单立方结构。烧绿石结构Lu₂Ti₂O₇中, 阳离子、氧离子、氧空位有序存在^[4]。与Lu₂Ti₂O₇有所不同, Lu₂TiO₅的阳离子长程上是无序的萤石结构^[5]。Lu₂Ti₂O₇作为钛酸盐的一种, 因其化学稳定性好、浸出率低等优点, 可作为重要的潜在的核废物固化材料^[6]。固化材料会长期被核废料中高放射性核素 α 衰变产生的反冲核辐照, 一旦固化材料出现辐照损伤, 尤其是非晶化, 就会使得其化学稳定性降低、浸出率提高^[7], 因此, Lu₂Ti₂O₇的抗辐照性能被广泛研究。Yang等^[8]使用400 keV Ne²⁺, 2.7 MeV

Ar¹¹⁺以及6.5 MeV Xe²⁶⁺辐照Lu₂Ti₂O₇, 发现这几种离子辐照下烧绿石结构Lu₂Ti₂O₇都发生了非晶和晶格肿胀, 但是重离子使得Lu₂Ti₂O₇的非晶与晶格肿胀更容易发生。Zhang等^[9]使用轻离子He⁺辐照烧绿石结构Lu₂Ti₂O₇, 发现了Lu₂Ti₂O₇在He⁺辐照下发生了晶格肿胀, 且肿胀程度与辐照剂量呈线性相关。但是, 迄今为止, 很少有对Lu₂TiO₅的辐照性能的研究。因此, 本研究利用800 keV Kr²⁺在不同剂量下分别辐照Lu₂Ti₂O₇与Lu₂TiO₅, 比较二者之间辐照结果的不同, 并对它们的辐照结果之间的差异进行一定的解释。

2 实验

2.1 样品制备

多晶陶瓷Lu₂Ti₂O₇和Lu₂TiO₅通过传统的固态烧结法制成。样品原料为99.99%的Lu₂O₃和TiO₂粉末原料粉末在1000 °C下去结晶水后, 按1:2和1:1的两种摩尔比混合, 分别置于罐中球磨4 h, 之后将混合后的样品压片, 并置于1200 °C的烧结炉中烧结24 h。然后将第一次烧结后的样品研磨成粉, 压片成型, 分别置于1450 °C和1400 °C的烧结炉中烧结48 h, 实验中的温度的选择主要依据Lu₂O₃和TiO₂的T-C相图^[10]。两次烧结后得到的样品分别用X射线衍射(XRD)表征, 发现摩尔比为1:2和1:1的样品经两次烧结后分别得到

收稿日期: 2018-09-19; 修改日期: 2019-04-12

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2017J01007); 厦门大学能源学院发展基金项目(2018NYFZ01)

作者简介: 付上朝(1993-), 男, 贵州六盘水人, 硕士, 从事核工程与材料方面的研究; E-mail: 848807790@qq.com

[†]通信作者: 张建, E-mail: zhangjian@xmu.edu.cn.

立方的 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 Lu_2TiO_5 结构, 无杂相, 两种样品的密度分别为约理论密度的 96% 和 95.3%。烧结样品切割后用 SiC 砂纸和金刚石研磨膏抛光至镜面。

2.2 离子辐照和 SRIM 模拟

样品制备完成后, 进行离子辐照实验。实验采用的离子注入机是厦门大学粒子束材料实验室的 400 kV 美国静电公司 (NEC) 的离子注入机。辐照温度是室温, 离子剂量率为 1.6×10^{11} ions/cm²·s, 辐照离子为 800 keV Kr^{2+} 。

本实验中, 运用 Stopping Range of Ion in Matters (SRIM)^[11] 模拟软件来评估入射离子进入材料后, 材料 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的损伤程度以及入射离子在 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中的分布情况。SRIM 模拟采用的是基于 Kinchin-Pease 模型的快速计算, Lu, Ti, O 的离位阈能值设置为默认值, 分别为 25, 25, 28 eV。图 1 是 800 keV Kr^{2+} , 辐照剂量为 2.0×10^{14} ions/cm² 时辐照磷灰石的 SRIM 模拟结果。由图可知在该辐照条件下, 辐照的损伤峰值对应的深度在 16 nm 左右。随着辐照深度的不断增大, 位移损伤和离子浓度先是不断增大。在辐照深度约 16 nm 时, 位移损伤达到最大值 0.54 dpa(displacement per atom), 然后随着辐照深度的继续增大, 位移损伤不断减小, 直至约 580 nm 时变为 0。在辐照深度约 300 nm 时, 离子浓度最大, 约为 0.005%, 然后随着辐照深度的继续增大, 离子浓度逐渐减小, 在约 580 nm 时变为 0。值得注意的是: 入射离子在 Lu_2TiO_5 的分布、 Lu_2TiO_5 的损伤程度与 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的情况相似, 所以这里只呈现了 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的 SRIM 模拟图。

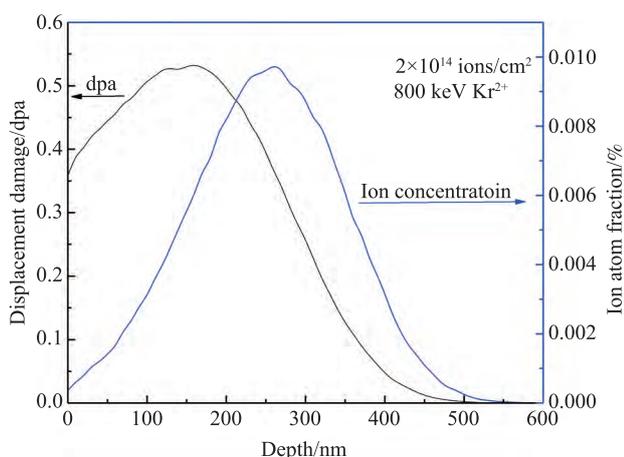


图 1 (在线彩图) 800 keV Kr^{2+} 在 2.0×10^{14} ions/cm² 剂量下辐照烧绿石结构 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的 SRIM 模拟图

2.3 GIXRD 测试

由图 1 的 SRIM 模拟结果可知, 800 keV Kr^{2+} 的辐照损伤峰值在 160 nm 左右, 因此为了更好地表征表面辐照损伤薄膜层的结构信息, 必须采用对表面敏感的 GIXRD 进行表征。X 射线在材料中的穿透深度可通过几何模型和临界角全反射模型来估算^[12-13]。在几何模型中, X 射线穿透深度可以由 $\text{Depth} = \sin(\alpha)\sin(2\theta - \alpha) / \mu(\sin(\alpha) + \sin(2\theta - \alpha))$ 确定, 其中: α 为 X 射线的入射角, θ 为 X 射线衍射角的 1/2; μ 为 X 射线在材料中的线性质量吸收系数。在临界角全反射模型中, X 射线穿透深度可由下面两个等式确定, 当 $\alpha < \alpha_c$ 时, $\text{Depth} = \lambda / [2\pi\sqrt{\alpha_c^2 - \alpha^2}]$; 当 $\alpha > \alpha_c$, $\text{Depth} = \frac{2\alpha}{\mu}$, 其中 $\alpha_c = \lambda\sqrt{\frac{r_e\bar{\rho}_e}{\pi}}$, 公式中 λ 为 X 射线波长, r_e 是经典电子半径, 值为 2.82×10^{-6} nm。 $\bar{\rho}_e$ 是平均电子密度, 可通过一个晶胞内总电子数除以晶胞体积获得, 计算得 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的临界角 α_c 为 0.2582° 。实验所采用的 X 射线衍射仪为日本理学 Rigaku Ultima IV, 靶材为 Cu, X 射线为 $\text{CuK}\alpha$ 。衍射仪工作过程中采用 α - 2θ 模式, 其中入射 X 射线为平行束, 入射 X 射线与样品夹角固定且为 0.5° , 信号接收端逆时针转动以接收不同衍射角下信息。整个过程中, X 射线扫描步长 0.02° , 每步停留时间 2 s, 每个样品用时约 2 h。值得说明的是, 入射角为 0.5° 的 X 射线在样品 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中穿透深度小于 160 nm, 所探测信息均来自辐照层。

3 实验结果

图 2(a) 和 (b) 分别为 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 Lu_2TiO_5 经 800 keV Kr^{2+} 辐照前与辐照后的 GIXRD 谱图, 辐照剂量范围为 $5 \times 10^{12} \sim 6.0 \times 10^{14}$ ions/cm²。对比两者的未辐照的 GIXRD 图可以发现, 在 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中存在两套峰, 一套为萤石峰, 例如衍射峰 (222), (400) 和 (440) 等。而另一套为阴阳离子有序产生的超结构峰; 例如衍射峰 (111), (113) 和 (331) 等, 这两套峰构成烧绿石结构 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的衍射谱图。而 Lu_2TiO_5 图谱只存在萤石峰, 并未出现超结构小峰, 这表明 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中阳离子为有序的烧绿石结构, 而 Lu_2TiO_5 的阳离子呈无序的萤石结构。

在图 2(a) 中, 辐照剂量为 5×10^{12} ion/cm² 时, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的结构变化不大, 但其特征峰 (222)_p, (400)_p, (440)_p 等均向左移动, 表明烧绿石结构正在发生晶格畸

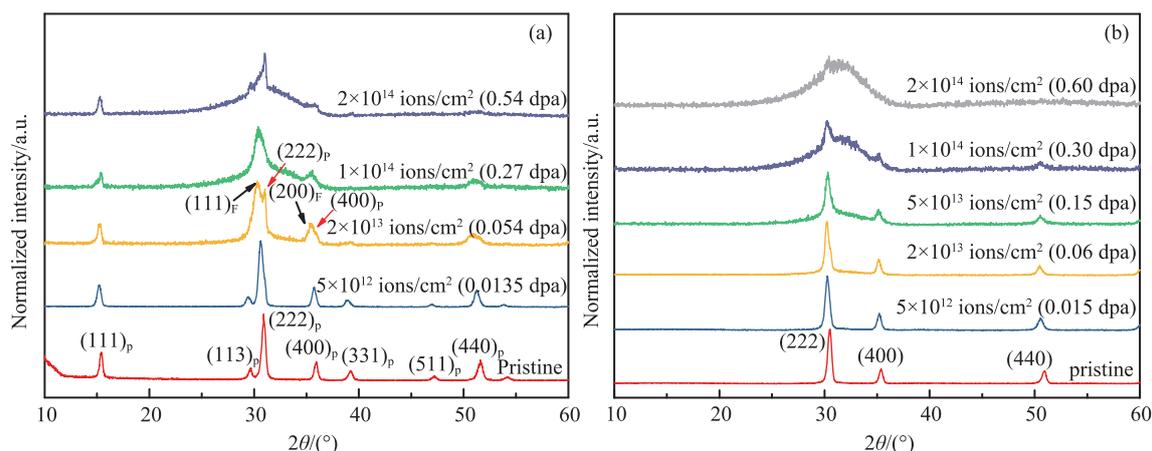


图 2 (在线彩图) $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (a)和 Lu_2TiO_5 (b)经 800 keV Kr^{2+} 辐照前与辐照后的 GIXRD 谱图

胀。随着剂量增加到 2×10^{13} ions/cm² 时, 特征峰 (222)_p 分裂为 (111)_F 和 (222)_p, (400)_p 峰分裂为 (200)_F 和 (400)_p, 此时部分有序烧绿石结构的 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 发生相变转化为无序萤石相, 样品由单一的烧绿石相变为烧绿石相和萤石相的两相混合物。(111)_F 和 (200)_F 峰分别位于 (222)_p 和 (400)_p 峰的左边, 则表明随着萤石相的产生, 样品发生了晶格肿胀现象。而分裂出的 (222)_p 和 (400)_p 峰分别位于原始 (222)_p 和 (400)_p 峰的右边, 则表明在此剂量下烧绿石恢复至原始状态。此时晶格肿胀由以下公式计算得到:

$$\text{Lattice swelling} = \frac{2a_F - a_P}{a_P} \times 100\% \quad (1)$$

当辐照剂量达到 1×10^{14} ions/cm² 时, 特征峰 (222) 周围形成了非晶漫射峰, 表明在此剂量下 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 已经出现非晶相变, 我们通过拟合 GIXRD 谱图的方法计算得到此时 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 样品中的非晶含量约为 35.54%。在此剂量之后, 特征峰 (222) 停止左移, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的晶格肿胀不再继续。当离子辐照剂量达到 2.0×10^{14} ions/cm² 时, 特征峰 (222) 周围形成的非晶漫射峰继续增大, 表明在此剂量下 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 非晶进一步加剧, 此时 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 样品的非晶含量约为 74.66%。

在图 2(b) 中, 对于 Lu_2TiO_5 , 随着剂量增加, 特征峰 (222), (400), (440) 等随辐照剂量的增加均逐渐左移, 表明 Lu_2TiO_5 和 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 一样在辐照下发生晶格肿胀。当辐照剂量达到 5×10^{13} ions/cm² 时, (222) 峰周围出现了非晶漫反射峰, 此时 Lu_2TiO_5 已经出现非晶。高于此剂量之后, (222) 峰的左移停止, 表明 Lu_2TiO_5 的晶格肿胀不再继续。剂量达到 1×10^{14} ions/cm² 时, (222) 峰周围的非晶漫射峰继续增大, Lu_2TiO_5 的非晶含量逐渐增多, 非晶含量约为 78.88%。

剂量达到 2.0×10^{14} ions/cm² 时, Lu_2TiO_5 样品的非晶含量已经为 95.54%, 远大于此剂量下 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的非晶含量。

4 讨论

在本实验设置的剂量下, 800 keV Kr^{2+} 辐照 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 Lu_2TiO_5 , 两种材料都发生了先晶格肿胀, 然后出现非晶相变的过程。但是二者辐照结果也存在一定的差异, 具体表现在: 首先, 两种样品随剂量增加晶格肿胀的趋势虽然相似, 但是最大肿胀程度却存在着差异, 具体见图 3。由图 3 可以看出: 位移损伤达到 0.0125 dpa (对应辐照剂量为 5.0×10^{12} ions/cm²) 之前, 辐照引起的 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 Lu_2TiO_5 的晶格肿胀随损伤的增大而增大, 且二者的晶格肿胀有着相同的增长率。当位移损伤大于 0.0125 dpa 时, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的晶格肿胀继续增加, 而 Lu_2TiO_5 的晶格肿胀不再变化。当位移损伤达到 0.05 dpa 时, 二者的晶格肿胀程度都达到最大, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 与 Lu_2TiO_5 的最大肿胀率分别约为 1.4% 和 0.65%。位移损伤大于 0.05 dpa 后, 二者的

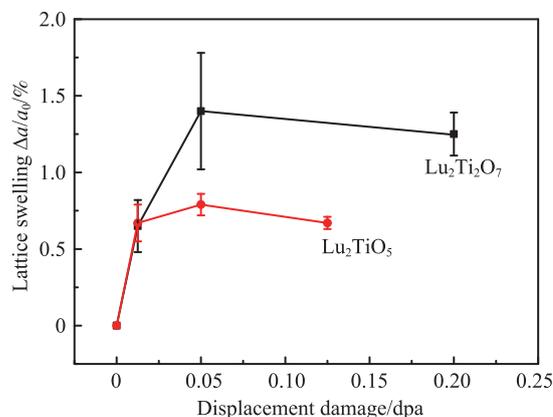


图 3 (在线彩图) 两种材料在 800 keV Kr^{2+} 辐照下产生的晶格肿胀随位移损伤的变化

晶格肿胀程度都不再增加。其次,在辐照剂量达到 2.0×10^{14} ions/cm² 时, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的非晶含量仅为 74.66%, 而 Lu_2TiO_5 的非晶含量已达 95.54%。值得注意的是,在辐照剂量为 1×10^{14} ions/cm² 时,二者的非晶现象已经较为明显,且 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的非晶含量要明显小于 Lu_2TiO_5 的非晶含量。

辐照导致的晶格肿胀既是一个科学问题也是一个现实问题。Johanson 和 Linde^[14] 在 1936 年第一次将晶格的肿胀与无序联系在一起, Li 等^[15] 在利用 Ne^{2+} 辐照 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 实验的基础上,结合第一性原理与分子动力学模拟,研究了辐照下 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 非晶前的晶格肿胀现象,他们的研究表明: $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 辐照导致的晶格肿胀主要归因于其辐照下阳离子反位的产生。在本实验中,我们将 Lu 原子与 Ti 原子交换位置以模拟反位的形成,通过第一性原理方法计算了 Lu 原子与 Ti 原子交换晶格位置导致的 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶胞的肿胀程度。

我们的计算是基于密度泛函理论 (DFT)^[16] 的平面波超软赝势法,计算中交换关联能选用的是广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)^[17] 泛函,计算所采用的截断能为 500 eV,选用 Gamma 方案 $2 \times 2 \times 2$ 的 k 点积分网格对布里渊区积分,计算中原子位置和晶胞体积、形状都得到弛豫,计算的收敛条件为每个原子所受最大的力为 0.05 eV/Å,计算得出的 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的肿胀含量随阳离子交换位置的比例的变化如图 4 所示。

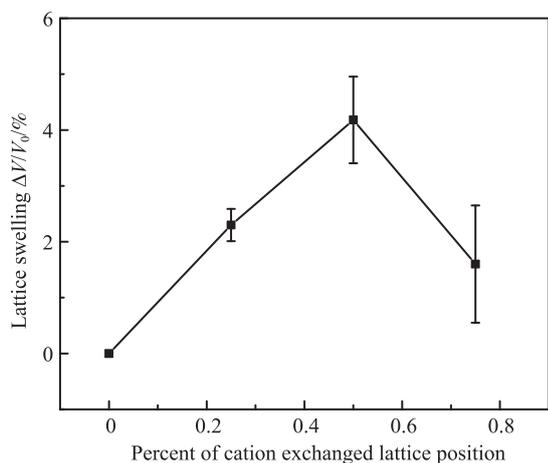


图 4 晶格肿胀程度随交换晶格位置的阳离子比例的变化图

计算结果表明, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的晶格肿胀含量随着阳离子交换位置的比例的增加而呈一个先增加后减小的趋势。当有 50% 的阳离子交换位置 (25% Lu^{3+} , 25% Ti^{4+} , 此时反位达到 100%) 时 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中的阳离子达到完全无序,晶格肿胀达到最大值。这与图 4 中 ~ 0.05 dpa (对应的剂量为 $0 \sim 2 \times 10^{13}$ ions/cm²) 时 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的晶格肿胀变化相符;另一方面,通过

图 3 我们已经知道,在辐照剂量为 2×10^{13} ions/cm² 时, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体内部部分烧绿石结构转变为萤石结构,阳离子无序增多,也即反位的数量在增加。这就表明, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的晶格肿胀主要是阳离子反位所导致的,随着阳离子反位的增加, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的晶格肿胀不断增加。当阳离子反位达到最大值时, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中的阳离子完全无序,烧绿石结构转变为萤石结构,此时晶格肿胀达到最大值。之后再加大辐照剂量,样品不再继续发生晶格肿胀,而是开始出现非晶转变现象。对 Lu_2TiO_5 来说,其阳离子为长程无序的萤石结构,所以其辐照产生的晶格肿胀与 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相比没有反位贡献,所以其晶格肿胀程度没有 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的大。

当辐照剂量达到 2.0×10^{14} ions/cm² 时, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 远小于 Lu_2TiO_5 的非晶程度。具体为, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 在剂量下非晶含量为 74.66%, 而 Lu_2TiO_5 的非晶含量高达 95.54%。Xie 等^[18] 通过实验发现了重离子辐照情况下在烧绿石结构 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中产生了纳米晶。纳米晶的出现使得 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 体系的自由能始终无法突破相变能垒,不能再继续非晶,也即纳米晶的形成增强了烧绿石结构 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的抗辐照非晶性能。这可能是导致 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 不能完全非晶的原因。

5 总结

800 keV Kr^{2+} 辐照 Lu_2TiO_5 和 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 时,二者都经历了一个先晶格肿胀然后发生非晶相变的过程。在此过程中,二者的辐照效应存在着一些差异。首先,在同种剂量下, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的肿胀程度要大于 Lu_2TiO_5 ;其次,两种材料发生非晶转变后,在同种剂量下, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的非晶含量要比 Lu_2TiO_5 的非晶含量大得多。两种陶瓷材料晶格肿胀程度不同,是因为反位是造成 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 肿胀的主要因素,而阳离子呈无序结构的 Lu_2TiO_5 与 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相比,其晶格肿胀少了阳离子反位的贡献,所以其晶格肿胀程度要比 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的晶格肿胀程度低。

参考文献:

- [1] HERBST A M, HOPLEY G W. Nuclear Energy Now[M]. New Jersey: John Wiley Trade, 2007.
- [2] DONG Xiaonan, ZHANG Jian, GUO Qixun, et al. Journal of Xiamen University: Natural Science, 2018, 57(01): 38. (in Chinese)
(董晓园, 张建, 郭奇勋, 等. 厦门大学学报: 自然科学版, 2018, 57(01): 38.)
- [3] LIAN J, WANG L, CHEN J, et al. Acta Materialia, 2003, 51(5): 1493.

- [4] LIAN J, CHEN J, WANG L M, *et al.* *Physical Review B*, 2003, **68**(13): 134107.
- [5] Lau G. C, mcqueen T M, Huang Q, *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, **181**(1): 45.
- [6] SICKAFUS K E, MINERVINI L, GRIMES R W, *et al.* *Science*, 2000, **289**(5480): 748.
- [7] LUMPKIN GREGORY R, EWING RODNEY C. *Phys Chem Minerals* 1988, **16**: 2.
- [8] YANG D, XIA Y, WEN J, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **693**: 565.
- [9] ZHANG J, WANG Y Q, TANG M, *et al.* *Nucl Instr and Meth B*, 2015, **342**: 179.
- [10] PETROVA M A, GREBENSHCHIKOV R G. *Glass Physics and Chemistry*, 2008, **34**(5): 603.
- [11] ZIEGLER J F, ZIEGLER M D, BIRSACK J P. *Nucl Instr and Meth B*, 2010, **268**(11-12): 1818.
- [12] TSUJI K, SATO S, HIROKAWA K. *Review of Scientific Instruments*, 1995, **66**(10): 4847.
- [13] VALDEZ J A, CHI Z, SICKAFUS K E. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, **381**(3): 259.
- [14] JOHANSSON C H, LINDE J O. *Ann Phys (Leipzig)*, 1936, **417**: 1.
- [15] LI Y H, UBERUAGA B P, JIANG C, *et al.* *Physical Review Letters*, 2012, **108**(19): 195504.
- [16] KOHN W, SHAM L J. *Phys Rev A*, 1965, **140**: 1133.
- [17] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18): 3865.
- [18] XIE Q R, ZHANG J, YIN D M, *et al.* *Chinese Physics B*, 2015, **24**(12): 126103.

Radiation Damage of $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and Lu_2TiO_5 Ceramics Caused by Kr Ion Irradiation

FU Shangchao, ZHANG Jian[†], XIE Qiurong, YE Cheng, GUO Qixun
(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, Fujian, China)

Abstract: Titanate are one of the important candidates for solidifying high-level radioactive nuclear waste (HLW) and lanthanide (Plutonium) due to its excellent physical and chemical durability. Polycrystalline $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and Lu_2TiO_5 ceramic materials were prepared by a conventional ceramic sintering process, then the samples were irradiated with 800 keV Kr^{2+} at room temperature, and were subsequently characterized by GIXRD method. In the two kinds of samples, lattice swelling was observed firstly, and then amorphization phase transition took place. However, the lattice swelling of $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ is greater than that of Lu_2TiO_5 . In addition, when $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and Lu_2TiO_5 were irradiated to a fluence of 2×10^{14} ions/cm², the amorphous content of Lu_2TiO_5 sample reaches 95.54%, while the amorphous content of $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sample is only 74.66%. The first-principle was used to calculate the lattice swelling of $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ with increasing of anti-sites concentration. The results show that the lattice swelling of $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ before amorphization is mainly caused by the cation anti-sites. While the pristine Lu_2TiO_5 is a disordered fluorite structure, so that no cation anti-sites will contribute to the lattice swelling of Lu_2TiO_5 during the ion irradiation process. Therefore, the lattice swelling of Lu_2TiO_5 is lower compared to that of $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Key words: irradiation; lattice swelling; amorphous phase transition; first-principle

Received date: 19 Sep. 2018; Revised date: 12 Apr. 2019

Foundation item: Fujian Provincial Natural Science Foundation(2017J01007); Energy Development Foundation of Energy College, Xiamen University (2018NYFZ01)

[†] Corresponding author: ZHANG Jian, E-mail: zhangjian@xmu.xmu.edu.