

# $\alpha$ 粒子和 $\text{Kr}^+$ 对 $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$ 的 辐照损伤的 Monte Carlo 模拟

李伟民<sup>1,2</sup>, 董发勤<sup>3,\*</sup>, 卢喜瑞<sup>2</sup>, 李文周<sup>4</sup>, 边亮<sup>3,5</sup>,  
宋功保<sup>2</sup>, 丁艺<sup>2</sup>, 屈爽<sup>2</sup>

1. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900;

2. 西南科技大学 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010;

3. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;

4. 中核兰州铀浓缩有限公司, 甘肃 兰州 730065;

5. 河北地质大学, 河北 石家庄 050000

**摘要:**为研究高能粒子辐照条件下  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  基体的微观损伤机制, 利用蒙特卡罗软件包 SRIM 模拟  $\alpha$  粒子和  $\text{Kr}^+$  在 0.1~10.0 MeV 入射能量范围内,  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  的阻止本领、能量损失、平均投影射程和空位分布。结果表明, 当不同能量的  $\alpha$  粒子入射时, 平均投影射程为 0.43~40.32  $\mu\text{m}$ , 平均一个  $\alpha$  粒子在单位纳米深度产生的空位数约为 10~23 个,  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  以电子阻止本领为主, 能量主要以电离能损的方式损耗; 当不同能量的  $\text{Kr}^+$  入射时, 平均投影射程为 0.04~2.76  $\mu\text{m}$ , 平均一个  $\text{Kr}^+$  在单位纳米深度产生的空位数约为 106~2488 个, 随着入射粒子能量的增加核阻止本领逐渐减小, 电子阻止本领逐渐增加, 能量损失方式由声子能损向电离能损方式转变。入射角度由  $0^\circ$  增加至  $75^\circ$  时,  $\alpha$  粒子入射造成的损伤区深度由 14.5  $\mu\text{m}$  减小至 4.0  $\mu\text{m}$ ,  $\text{Kr}^+$  入射造成的损伤区深度由 1.57  $\mu\text{m}$  减小至 0.2  $\mu\text{m}$ 。

**关键词:**  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$ ; 辐照损伤; 蒙特卡罗模拟;  $\alpha$  粒子;  $\text{Kr}^+$

中图分类号: O571.1; TL24 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2018)05-0294-06

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2017048

## Alpha Particle and $\text{Kr}^+$ Irradiation Damage in $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$ by Monte Carlo Simulation

LI Wei-min<sup>1,2</sup>, DONG Fa-qin<sup>3,\*</sup>, LU Xi-rui<sup>2</sup>, LI Wen-zhou<sup>4</sup>, BIAN Liang<sup>3,5</sup>,  
SONG Gong-bao<sup>2</sup>, DING Yi<sup>2</sup>, QU Shuang<sup>2</sup>

1. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physical, Mianyang 621900, China;

2. Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environment Safety Laboratory,  
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

收稿日期: 2017-07-20; 修订日期: 2018-01-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41302027, 11572054); 973 计划(2014CB8460003); 四川省千人计划(17QR004); 河北省科技计划(D2016403064, 16044601Z, 15211121); 西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室基金项目(15yyhk16); 西南科技大学龙山学术人才科研支持计划(17lxk606)

作者简介: 李伟民(1983—), 男, 黑龙江嫩江人, 讲师, 从事核废物处理与处置研究, E-mail: liweimin1113@126.com

\* 通信联系人: 董发勤(1963—), 男, 陕西扶风人, 博士, 教授, 从事生态环境材料研究, E-mail: fqdong@swust.edu.cn

网络出版时间: 2018-08-17; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180816.0853.004.html>

3. Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

4. Lanzhou Uranium Enrichment Company Limited Under China National Nuclear Corporation, Lanzhou 730065, China;

5. Hebei University of Geosciences, Shijiazhuang 050000, China

**Abstract:** Monte Carlo simulation was conducted for energy of incident ions between 0.1 and 10.0 MeV to investigate irradiation damage in  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$ . Results show that, during alpha particle incident, around 10-23 vacancies can be generated at per nanometre thickness, the depth of damage zone is in the range of 0.43-40.32  $\mu\text{m}$ , and energy is lost mainly by electronic interactions. During  $\text{Kr}^+$  incident, around 106-2 488 vacancies can be generated at per nanometre thickness, and the depth of damage zone is in the range of 0.04-2.76  $\mu\text{m}$ . As the energy of incident particles increases, the nuclear stopping power decreases, the electron stopping power increases, and the energy loss mode changes from phonon energy loss to ionization energy loss. When the incident increases from 0 to 75 degree, during alpha particle incident, the depth of damage zone decreases from 14.5  $\mu\text{m}$  to 4.0  $\mu\text{m}$ , during  $\text{Kr}^+$  incident, the depth of damage zone decreases from 1.57  $\mu\text{m}$  to 0.2  $\mu\text{m}$ .

**Key words:**  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$ ; irradiation damage; Monte Carlo simulation; alpha particle;  $\text{Kr}^+$

烧绿石作为高放废物固化基材的主要矿相之一,是萤石结构的一种变体<sup>[1-2]</sup>,具有立方结构,空间群为  $\text{Fd}3\text{m}$ ,化学式为  $\text{A}(\text{III})_2\text{B}(\text{IV})_2\text{O}_7$  或  $\text{A}(\text{II})_2\text{B}(\text{V})_2\text{O}_7$ , A 位可广泛包容镧系和铷系等元素, B 位可包容 Ti、Hf、Sn 或 Zr 等元素<sup>[3-5]</sup>, 包容铷系核素的人工合成烧绿石已有 500 多种<sup>[6-10]</sup>。

$\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  和  $\text{CaPuTi}_2\text{O}_7$  都具有立方烧绿石结构,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Ce}^{4+}/\text{Pu}^{4+}$  共同占据烧绿石结构中的 A 位, 占据比例各为 50%,  $\text{Ti}^{4+}$  占据烧绿石结构中的 B 位。由于  $\text{Ce}^{4+}$  半径(0.097 nm)与  $\text{Pu}^{4+}$  半径(0.96 nm)接近, 最外层电子排布相同, 因此  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  常被用来作为  $\text{CaPuTi}_2\text{O}_7$  的模拟物质。 $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  的高温合成产物中除主晶相  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$ , 还含有  $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  以及少量的  $\text{CaO}$ , 这些杂相无法通过调节温度或增加烧结时间去除。高温烧结过程中 Ce 元素一部分以  $\text{Ce}^{4+}$  的形式进入  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  和  $\text{CeO}_2$  晶相中, 一部分以  $\text{Ce}^{3+}$  的形式进入  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  和  $\text{CaTiO}_3$  晶相中<sup>[11]</sup>。高温下  $\text{Ce}^{4+}$  向  $\text{Ce}^{3+}$  转变机理目前尚不明确, 且在纯氧条件下也难以获得单一相的烧绿石结构。

对于高放废物固化基材的耐辐照损伤评价, 通常是采用  $\alpha$  粒子或重离子(如  $\text{Kr}^+$ )辐照实验<sup>[12-15]</sup>, 通过测定临界非晶剂量值来判断基材耐辐照损伤的优劣, 由于  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  合成过程中不可避免的含有较多杂相, 对其耐辐照损伤性能也

很难做出准确评价。因此, 本工作拟利用蒙特卡罗程序 SRIM 软件<sup>[16]</sup> 模拟不同能量的  $\alpha$  粒子和  $\text{Kr}^+$  入射条件下单相  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  基材中的辐照损伤, 计算入射深度和空位分布, 分析能量损失过程, 解释基材内部微观损伤机理。

## 1 模拟方法

当入射粒子能量较高时, 粒子的沉积深度以及级联碰撞的时间尺度均超过了分子动力学的计算量的极限, 需要用蒙特卡罗方法来模拟辐照损伤。SRIM 程序采用蒙特卡罗(M-C)模拟方法, 通过计算机模拟跟踪大量入射粒子的运动, 粒子的位置、能量损失以及次级粒子的各种参数均在整个跟踪过程中被存储下来, 最后得到各种所需物理量的期望值和相应的统计误差。

$\alpha$  粒子能量一般为 4.0~8.0 MeV, 高生物毒性铷系核素中的  $^{238}\text{Pu}$  在  $\alpha$  衰变时释放能量为 5.445 MeV (28.7%) 和 5.499 MeV (71.1%),  $^{239}\text{Pu}$  在  $\alpha$  衰变时释放能量为 5.103 MeV (11%)、5.142 MeV (15%) 和 5.155 MeV (73%), 均在 5.0 MeV 左右。而对于重离子的轰击实验, 入射离子能量通常选取 1.0 或 1.5 MeV<sup>[14-15]</sup>。因此, 本工作选取入射离子的类型为  $\alpha$  粒子和  $\text{Kr}^+$ , 入射粒子数量为 10 000 个, 材料厚度 50  $\mu\text{m}$  ( $\alpha$  粒子入射) 和 3.5  $\mu\text{m}$  ( $\text{Kr}^+$  入射), 入射粒子能量选取 0.1~10.0 MeV。

## 2 结果与讨论

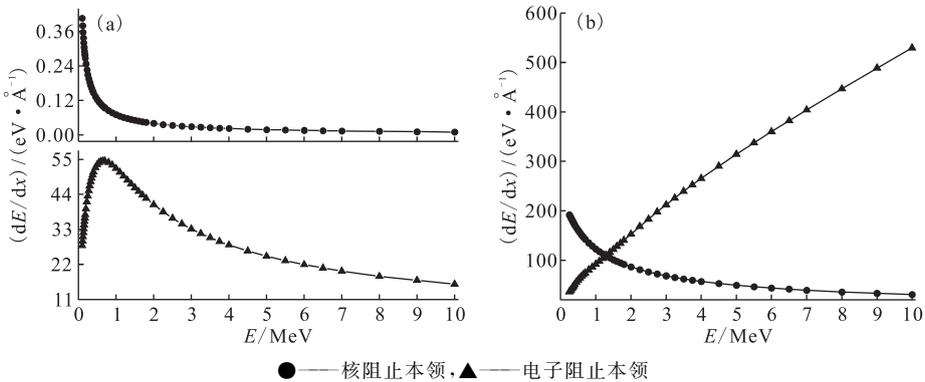
### 2.1 阻止本领与投影射程

阻止本领是一个射线与物质相互作用中基本的物理参数,它对于放射损伤、辐射防护和放射治疗应用研究都具有十分重要的意义。当一个载能粒子在固体中穿行时,其能量损失可以分为两部分,一部分是用于靶原子核做反冲运动的能量,可以用核阻止本领 $(-dE/dx)_n$ 来表示。另一部分是用来激发或电离靶原子核外电子的能量,可以用电子阻止本领 $(-dE/dx)_e$ 来表示。

0.1~10.0 MeV 的  $\alpha$  粒子和  $\text{Kr}^+$  入射时,  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  基体的电子阻止本领和核阻止本领(即单位路程上入射粒子的电离能量损失和核能量损失)随入射能量变化关系示于图 1。图 1(a)表明,  $\alpha$  粒子入射时,  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  基体中的电子阻止本领远大于核阻止本领。随着入射能量增加,核阻止

本领逐渐减小,电子阻止本领呈现先增加后减小的趋势,当入射  $\alpha$  粒子的能量达到 0.650 MeV 时,电子阻止本领达到最大值,为  $54.54 \text{ eV}/\text{\AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ )。图 1(b)表明,  $\text{Kr}^+$  入射时,随着入射粒子能量增加,核阻止本领逐渐减小,而电子阻止本领逐渐增加。当入射粒子能量为 0.1~1.2 MeV 时,核阻止本领大于电子阻止本领,入射能量为 1.3~10.0 MeV 时,电子阻止本领大于核阻止本领。

根据离子在物质中能量损失的机制可分为弹性碰撞能量损失和非弹性碰撞能量损失。弹性碰撞能量损失基本上是离子与物质中原子核碰撞而损失能量,其效果是使物质中原子的质心发生移动,因此,弹性碰撞能量损失对阻止本领的贡献称为核阻止本领。非弹性碰撞能量损失是离子与物质中原子的电子碰撞而损失能量,其效果是使物质中的原子电离或激发,因此,非弹性碰撞能量损失对阻止本领的贡献又称为电子阻止本领<sup>[17-18]</sup>。



●——核阻止本领, ▲——电子阻止本领

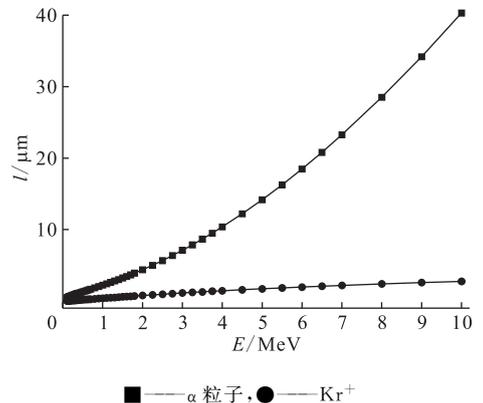
(a)—— $\alpha$  粒子入射, (b)—— $\text{Kr}^+$  入射

图 1 阻止本领随入射能量变化关系

Fig. 1 Stopping power as function of irradiated energy

通过对比可以发现,  $\alpha$  粒子在能量区间为 0.1~10.0 MeV 入射时,电子阻止本领占主要地位,由于其半径小、质量轻,碰撞后产生的位移缺陷较少,主要以非弹性散射通过对靶材料的电离和激发损失能量。而当  $\text{Kr}^+$  入射时,由于其半径大、质量重,碰撞过程中会产生较多的位移缺陷,入射粒子与基体材料原子以弹性碰撞(核阻止本领)为主,并且在低能区弹性散射占主要地位,导致较多位移缺陷产生,高能区非弹性散射占主要地位,能量以电离和激发损失。

$\alpha$  粒子和  $\text{Kr}^+$  在  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  基体中的平均投影射程( $l$ )随入射能量变化关系示于图 2。由图 2 可知,随着入射能量增加,平均投影射程增加,但



■—— $\alpha$  粒子, ●—— $\text{Kr}^+$

图 2 平均投影射程随入射能量变化关系

Fig. 2 Average projected range as function of irradiated energy

在整个能量范围内  $\alpha$  粒子的射程都是大于  $\text{Kr}^+$ 。在 0.1~10.0 MeV 内,  $\alpha$  粒子的平均投影射程为 0.43~40.32  $\mu\text{m}$ ,  $\text{Kr}^+$  的平均投影射程为 0.04~2.76  $\mu\text{m}$ 。

### 2.2 能量损失

入射粒子在基材中的能量损失有三种方式: 位移能损、电离能损和声子能损。对于不同种类、不同能量的入射粒子, 位移能损、电离能损和声子能损所占比例是不同的。能量损失率与入射粒子能量的关系示于图 3, 能量损失率为入射粒子和基体原子能量损失率之和。由图 3 可知, 当  $\alpha$  粒子入射  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  基体时, 能量主要以电离能损

的方式损耗(约为总能量损失率的 94%~99%), 小部分能量以位移能损和声子能损的方式损耗。随着入射粒子能量的增加, 电离能损逐渐增加, 位移能损和声子能损逐渐减小, 且在 0.1~1.0 MeV 范围内变化较为明显。当  $\text{Kr}^+$  入射  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  基体时, 能量主要以电离能损和声子能损的方式损耗, 原子位移造成的能量损失较小(小于 4%)。随着入射粒子能量的增加, 电离能损逐渐增加, 声子能损和位移能损逐渐降低。当入射  $\text{Kr}^+$  能量在 0.1~0.4 MeV 时, 能量主要以声子能损的方式损耗, 入射  $\text{Kr}^+$  能量在 0.4~10.0 MeV 时, 能量主要以电离能损的方式损耗。

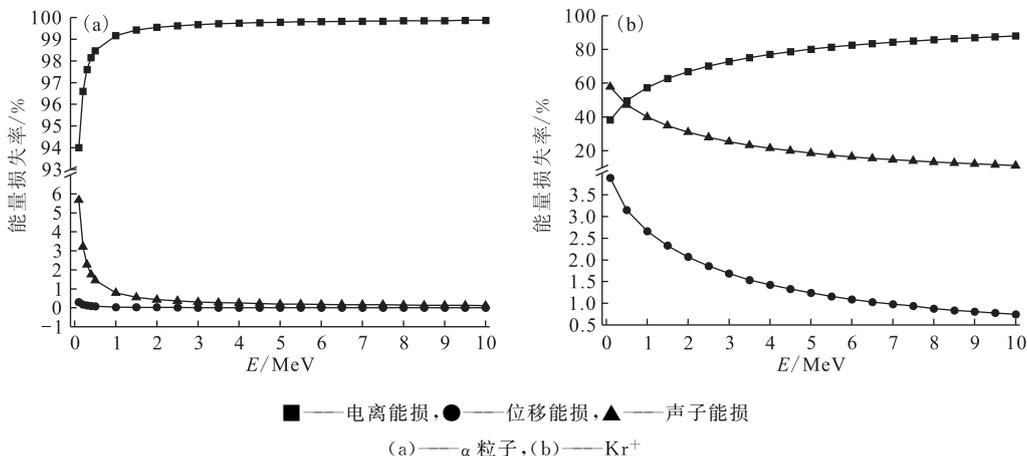


图 3 能量损失率与入射粒子能量的关系

Fig. 3 Energy loss as function of irradiated energy

### 2.3 空位数量

0.1, 1.0, 5.0, 10.0 MeV 的  $\alpha$  粒子和  $\text{Kr}^+$  垂直入射时,  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  中的空位随深度的分布关系示于图 4。图 4 中纵坐标表示平均一个粒子在单位深度(纳米)的空位数( $n_v$ ), 每条曲线的积分分别表示平均一个入射粒子在每纳米深度产生 Ca、Ce、Ti 和 O 的空位数目, 结果列入表 1。图 4 和表 1 表明,  $\alpha$  粒子和  $\text{Kr}^+$  入射时,  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  基材的损伤深度随入射粒子能量增加而增加, 产生的空位数量均以 O 原子空位数量最多, Ti 原子空位次之, Ce 原子空位最少。其中  $\alpha$  粒子入射深度大, 空位数量少, 空位深度约为 0.48~40.5  $\mu\text{m}$ , 平均一个  $\alpha$  粒子在单位纳米深度空位数约为 10~23 个。 $\text{Kr}^+$  入射深度小, 空位数量多, 空位深度约为 0.04~2.59  $\mu\text{m}$ , 平均一个  $\text{Kr}^+$  在单位纳米深度空位数约为 106~2 488 个。

除了能量, 入射角度也是影响空位分布的重

要因素。角度(入射粒子初始速度与表面法线的夹角)分别为  $0^\circ$ 、 $25^\circ$ 、 $50^\circ$  和  $75^\circ$  的粒子(入射粒子能量为 5.0 MeV)入射时,  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  中的空位随深度的分布关系示于图 5。由图 5 可知, 随着入射角度的增加, 空位分布的峰位置变浅, 即损伤区

表 1 平均一个入射粒子产生的空位数量  
Table 1 Average number of vacancies produced by one incident ion

入射粒子类型	E/MeV	空位数量				空位总数
		Ca	Ce	Ti	O	
$\alpha$ 粒子	0.1	1	1	2	6	10
	1.0	2	2	3	8	15
	5.0	2	2	4	10	19
	10.0	3	3	5	12	23
$\text{Kr}^+$	0.1	12	9	23	62	106
	1.0	99	77	189	505	869
	5.0	232	180	447	1 199	2 058
	10.0	281	219	541	1 447	2 488

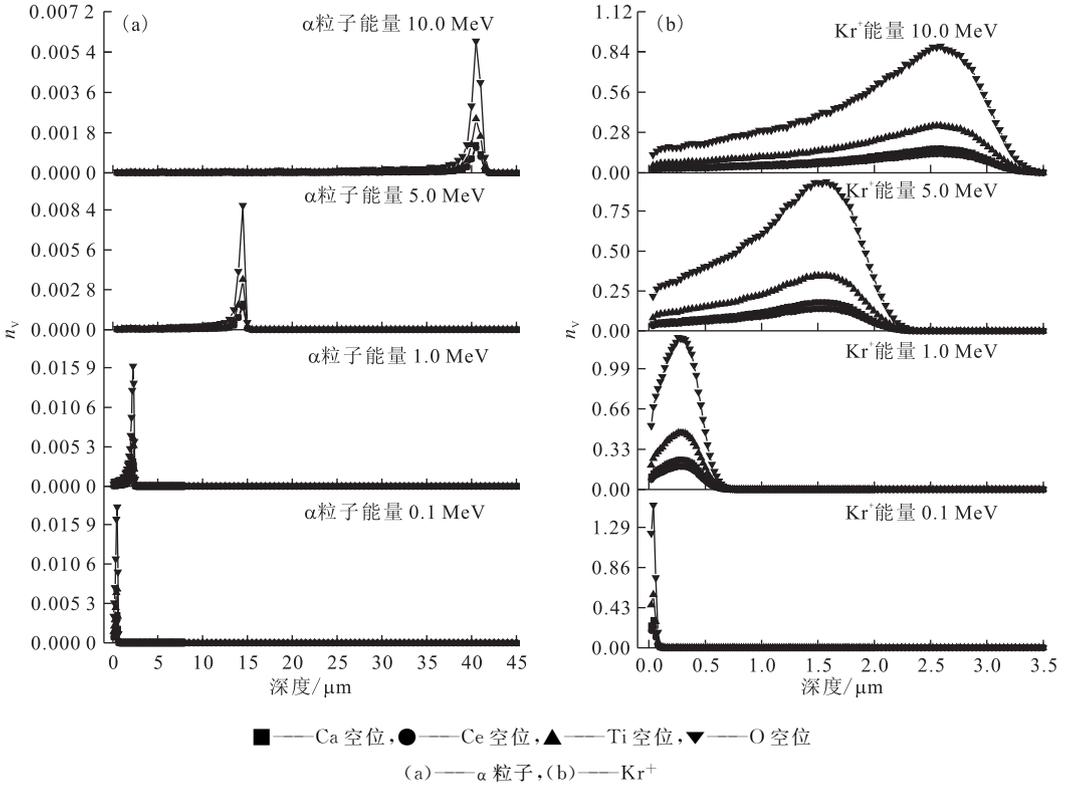


图 4 垂直入射时空位数量随深度的分布关系

Fig. 4 Vacancy distribution as function of depth in condition of vertical incidence

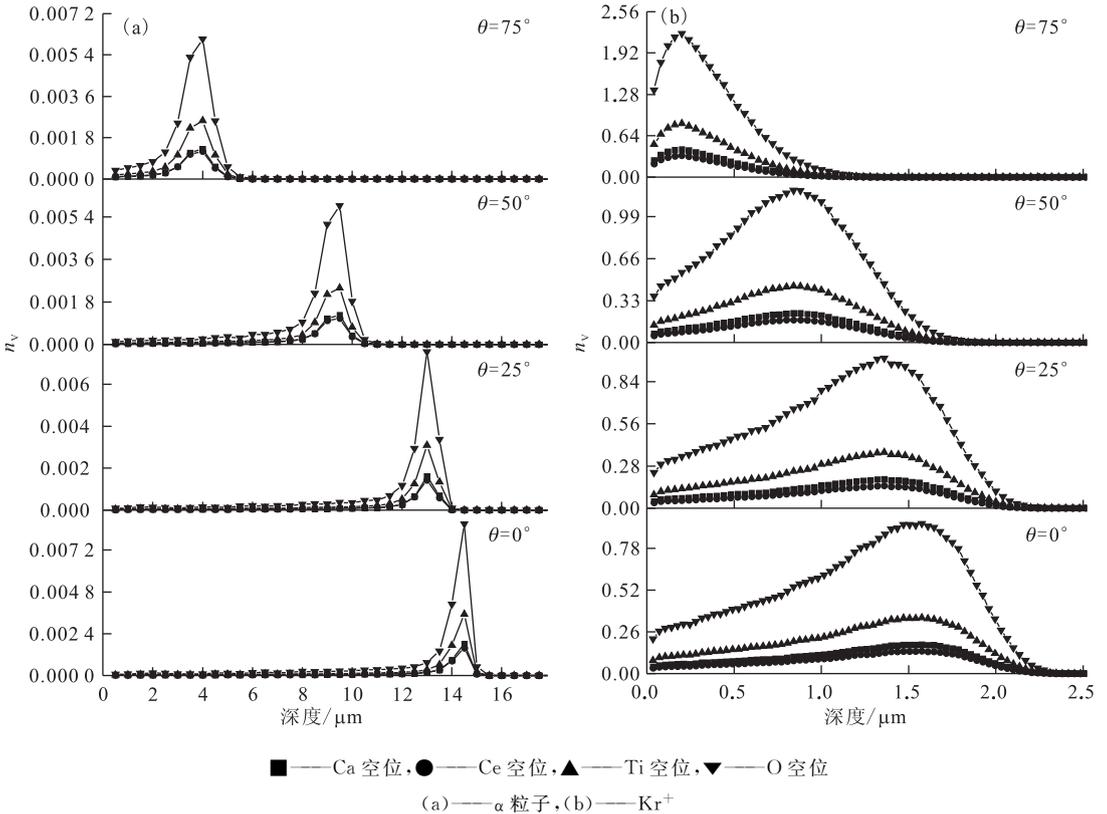


图 5 不同角度入射时空位数量随深度的分布关系

Fig. 5 Vacancy distribution as function of depth in condition of different angles incidence

深度变小。 $\alpha$  粒子入射时损伤区深度由  $14.5 \mu\text{m}$  (角度为  $0^\circ$ ) 减小至  $4.0 \mu\text{m}$  (角度为  $75^\circ$ ),  $\text{Kr}^+$  入射时, 损伤区深度由  $1.57 \mu\text{m}$  (角度为  $0^\circ$ ) 减小至  $0.2 \mu\text{m}$  (角度为  $75^\circ$ )。产生的空位的数量依然是 O 原子空位数量最多, Ti 原子空位次之, Ce 原子空位最少, 说明入射粒子的角度对空位类型的比例影响较小。

### 3 结 论

利用蒙特卡罗软件包 SRIM 模拟了  $0.1 \sim 10.0 \text{ MeV}$  能量的  $\alpha$  粒子和  $\text{Kr}^+$  对  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$  基材的辐照损伤。当  $\alpha$  粒子入射时, 生成的空位数少, 基材的损伤小, 入射深度大, 以电子阻止本领为主, 能量主要以电离能损方式损耗。 $\text{Kr}^+$  入射时, 生成的空位数多, 基材的损伤大, 入射深度小, 在低能量入射范围内以核阻止本领为主, 能量主要以声子能损方式损耗, 在高能量入射范围内以电子阻止本领为主, 能量主要以电离能损方式损耗。入射粒子角度变化所引起的损伤区深度变化较为明显, 而对空位类型的比例影响较小。

### 参考文献:

- [1] Ewing R C, Weber W J, Lian J. Nuclear waste disposal—pyrochlore ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ): nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides[J]. *J Appl Phys*, 2004, 95(11): 5949-5971.
- [2] Zhang F X, Wang J W, Lian J, et al. Phase stability and pressure dependence of defect formation in  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlores[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(4): 045503.
- [3] Liu Z G, Ouyang J H, Zhou Y, et al. Influence of ytterbium and samarium oxides codoping on structure and thermal conductivity of zirconate ceramics [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29(4): 647-652.
- [4] Lumpkin G R, Ewing R C. Alpha-decay damage in minerals of the pyrochlore group[J]. *Phys Chem Miner*, 1988, 16(1): 2-20.
- [5] Lutique S, Javorsky P, Konings R J M, et al. The low-temperature heat capacity of some lanthanide zirconates[J]. *J Chem Thermodyn*, 2004, 36(7): 609-618.
- [6] Aleshin E, Roy R. Crystal chemistry of pyrochlore[J]. *J Am Ceram Soc*, 1962, 45(1): 18-25.
- [7] Mccauley R A. Structural characteristics of pyrochlore formation[J]. *J Appl Phys*, 1980, 51(1): 290-294.
- [8] Chakoumakos B C, Ewing R C. Crystal chemical constraints on the formation of actinide pyrochlores [C]. *MRS Proceedings*, 1984, 44: 641-646.
- [9] Raison P E, Haire R G, Sato T, et al. Fundamental and technological aspects of actinide oxide pyrochlores: relevance for immobilization matrices [C]. *MRS Proceedings*, 1999, 556: 3-10.
- [10] Begg B D, Hess N J, McCreedy D E, et al. Heavy-ion irradiation effects in  $\text{Gd}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x)\text{O}_7$  pyrochlores[J]. *J Nucl Mater*, 2001, 289(1-2): 188-193.
- [11] Garvie L A J, Xu H, Wang Y F, et al. Synthesis of  $(\text{Ca}, \text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : a pyrochlore with mixed-valence cerium[J]. *J Phys Chem Solids*, 2005, 66(5): 902-905.
- [12] Matzke H, Whitton J L. Ion-bombardment-induced radiation damage in some ceramics and ionic crystals: determined by electron diffraction and gas release measurements[J]. *Can J Phys*, 1966, 44(5): 995-1010.
- [13] Wang L M, Ewing R C. Detailed in situ study of ion beam-induced amorphization of zircon[J]. *Nucl Instrum Meth B*, 1992, 65(1-4): 324-329.
- [14] White T J, Ewing R C, Wang L M, et al. Temperature dependence of amorphization for zirconolite and perovskite irradiated with 1 MeV krypton ions[J]. *MRS Proceedings*, 1994, 353: 1413-1420.
- [15] Ewing R C, Wang L M. Amorphization of zirconolite: alpha-decay event damage versus krypton ion irradiation[J]. *Nucl Instrum Meth B*, 1992, 65(1-4): 319-323.
- [16] Ziegler J F, Ziegler M D, Biersack J P. SRIM—the stopping and range of ions in matter (2010) [J]. *Nucl Instrum Meth B*, 2010, 268(11-12): 1818-1823.
- [17] Ziegler J F. The stopping and range of ions in solids[J]. *Ion Implantation Sci Technol*, 1984, 10(1): 51-108.
- [18] 汤家镛, 张祖华. 离子在固体中的阻止本领、射程和沟道效应[M]. 北京: 原子能出版社, 1988.