

文章编号: 1007-4627(2017)03-0667-05

## 锆掺杂二氧化铀中氧缺陷扩散机制的密度泛函计算研究

张瑞谦<sup>1</sup>, 肖红星<sup>1</sup>, 王欢<sup>2</sup>, 张仲<sup>2</sup>, 邹宇<sup>2</sup>, 展长勇<sup>2</sup>, 伍建春<sup>2,†</sup>

(1. 中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料国家重点实验室, 成都 610213;  
2. 四川大学原子核科学技术研究所辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064)

**摘要:** 应用基于量子力学的密度泛函计算和过渡态搜寻的 CI-NEB 方法, 研究了锆掺杂前后二氧化铀晶格中氧空位和氧间隙本征缺陷的扩散机理, 计算了扩散路径和扩散能垒。计算结果表明, 锆掺杂使得氧空位缺陷  $\langle 100 \rangle$  方向的扩散能垒降低了 0.40 eV, 氧间隙交换机制的扩散能垒降低了 0.07 eV。锆掺杂后, 氧空位远低于氧间隙缺陷的扩散能垒。最后分析了扩散过程中氧原子和金属原子之间的键长, 说明锆掺杂导致点缺陷扩散能垒降低与晶格畸变密切相关。

**关键词:** 二氧化铀; 锆; 氧缺陷; 扩散

**中图分类号:** O483      **文献标志码:** A      **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.34.03.667

### 1 引言

二氧化铀 ( $\text{UO}_2$ ) 陶瓷燃料是商用反应堆的主要核燃料。随着压水堆向长周期、高损耗的方向发展, 燃料芯块在安全性上提出了更高的要求。加深损耗会引起核燃料包壳腐蚀增加、导致燃料裂变产物释放率增大, 燃料的辐照肿胀更加恶劣<sup>[1]</sup>。国内外学者从不同角度提出了对  $\text{UO}_2$  燃料的改进方案。一方面, 微量掺杂增大燃料晶粒尺寸或提高导热系数减轻高损耗下  $\text{UO}_2$  肿胀。例如, 添加微量  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  可促进基体晶粒长大, 从而获得粗晶粒燃料, 通过增大辐照后裂变气体产物扩散至晶界的距离, 抑制了燃料裂变气体的释放。但微量掺杂牺牲了一定的导热能力, 燃料性能提高不大<sup>[2,3]</sup>。另一方面, 改进燃料成分提高  $\text{UO}_2$  材料耐辐照、抗腐蚀性能。早在 1963 年, 美国 Feinroth 和 Blerberg 等多个研究组发现氧化铀锆固溶体 ( $\text{Zr}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_2$ ) 的抗高温水腐蚀性明显优于  $\text{UO}_2$  和其他陶瓷核燃料; 氧化铀锆的热导率比  $\text{UO}_2$  稍低, 但不随辐照变化提高; 氧化铀锆的强度也高于  $\text{UO}_2$ <sup>[4,5]</sup>。由于锆具有很小的中子吸收截面及氧化铀锆的优异核性能, 美国、韩国等已相继开展了一系列有关氧化铀锆燃料辐照性能及二元相图等的基础研究<sup>[6,7]</sup>, 我国近年来对于氧化铀锆的基础研究也有所报道<sup>[8]</sup>。现有的实验和理论研究多集中于热力学性质, 但对于该燃料中如原子扩散等运输性质的研究却鲜见报道。

原子尺度的模拟, 特别是基于量子力学的第一性原理计算, 是研究输运现象极具价值的有力工具<sup>[9]</sup>。密度泛函结合过渡态搜索的第一性原理方法已经成功运用于未掺杂的二氧化铀核燃料中原子输运机制的研究, 并揭示辐照导致燃料微观结构的变化。实验上二氧化铀可以形成一系列稳定的不同氧浓度的氧化物: 亚化学计量的  $\text{UO}_{2-x}$ 、化学计量的  $\text{UO}_2$ 、超化学计量  $\text{UO}_{2+x}$ <sup>[10]</sup>。亚化学计量下, 氧的扩散主要依赖于氧空位 ( $\text{V}_\text{O}$ ) 扩散; 超化学计量下, 氧的扩散主要依赖于氧间隙 ( $\text{O}_\text{I}$ ) 缺陷的扩散。Dorado 等<sup>[11]</sup> 通过密度泛函结合 CI-NEB (climbing-image nudged elastic band) 过渡态搜索计算表明, 二氧化铀中氧空位缺陷最低的迁移路径是  $\langle 100 \rangle$  方向, 氧自间隙缺陷的迁移是依靠近邻晶格上氧原子交换机制的间接扩散机制。核燃料微观结构的变化控制着许多基本的材料性质, 例如: 核燃料肿胀和蠕变、核燃料的氧化、锕系元素等裂变产物的重分布等。

锆掺杂进入二氧化铀主要是取代铀形成氧化铀锆固溶体, 而且保持原晶体对称结构不变化<sup>[12]</sup>。因此, 本文将采用密度泛函理论和 CI-NEB 过渡态搜索的计算, 研究锆掺杂情况下二氧化铀中氧空位  $\langle 100 \rangle$  方向和氧自间隙交换机制下的扩散迁移, 对锆掺杂导致的扩散路径和扩散能垒的变化进行分析, 通过扩散过程中的晶格畸变来解释锆掺杂对氧原子扩散能垒的影响, 为二氧化铀中金属掺杂调控缺陷扩散性能提供有益的参考。

收稿日期: 2016-12-08; 修改日期: 2017-05-06

基金项目: 中国核动力设计院反应堆燃料及材料重点实验室基金; 国家自然科学基金资助项目(11405111, 11205107)

作者简介: 张瑞谦(1981-), 男, 四川南充人, 副研究员, 博士, 从事核燃料循环与材料研究; E-mail: zhang\_ruiqian@126.com

† 通信作者: 伍建春, E-mail: jcwu@scu.edu.cn.

## 2 模型构建及计算方法

UO<sub>2</sub> 晶体结构在常温常压下的热力学稳定结构是 CaF<sub>2</sub> 萤石结构, 晶体结构如图 1(a) 所示。其空间群是 Fm $\bar{3}$ m, 空间群号为 225, 实验测量的晶格常数为 5.46 Å。UO<sub>2</sub> 晶体单胞包含 12 个原子, 每一个晶胞内由 4 个 U 原子组成面心立方 (FCC) 的子晶格, 8 个 O 原子组成简立方结构被 U 的子晶格包围。超元胞法是计算晶体中点缺陷形成能的有效方法, 本文采用的是 2a<sub>0</sub>×2a<sub>0</sub>×2a<sub>0</sub>(a<sub>0</sub> 为晶格常数) 的 96 个原子二氧化铀超元胞进行氧缺陷扩散机理的计算研究。Zr 离子的掺入二氧化铀主要以阳离子替位的形式存在于晶格, 研究 Zr 掺杂 UO<sub>2</sub> 时, 所选择的基质体系是在优化好的 96 个原子二氧化铀超元胞基础上进行, 其结构如图 1(b) 所示。

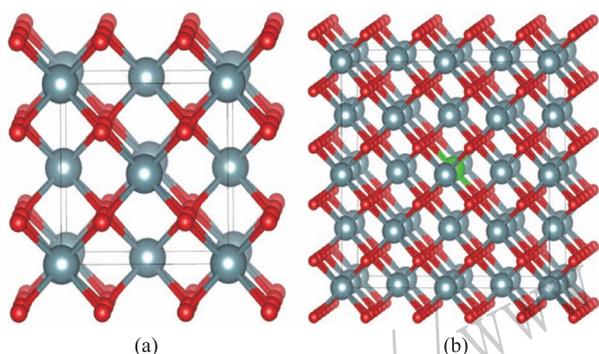


图 1 (在线彩图) 萤石结构二氧化铀晶体结构示意图 (a) 及锆掺杂的二氧化铀超元胞 (2a<sub>0</sub>×2a<sub>0</sub>×2a<sub>0</sub>) 晶体结构示意图 (b)  
图中红色为氧原子, 灰色为铀原子, 青色为锆原子。

文中所有的能量都是应用基于密度泛函理论 (DFT) 的 VASP (Vienna ab initio Simulation Package) 软件包来进行模拟计算<sup>[13,14]</sup>。价电子与离子实之间的相互作用采用缀加平面波赝势方法 (PAW) 处理, 体系的电子之间的交换关联能采用 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) 形式的广义梯度近似的泛函 (GGA) 描述。经过截断能收敛性测试, 计算过程中平面波截断能设置为 400 eV, 布里渊区采用 Monkhorst-Pack 方法自动生成的 2×2×2 网格描述, 结构优化时电子自洽能量的收敛精度为 1×10<sup>-5</sup> eV, 原子间相互作用力的收敛标准为 0.02 eV/Å。基于优化好的二氧化铀晶格结构, 锆掺杂缺陷形成能的其他计算参数设置与二氧化铀晶胞完全相同。本文采用 VTST(Transition State Tools for VASP) 软件包进行基于密度泛函的过渡态扩散路径的搜索<sup>[15]</sup>。计算过程中首先对每一条扩散路径初末状态

进行结构弛豫, 然后在初末状态之间插入 5 个点, 过渡态搜寻算法采用 LBFGS (Limited-memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 法, 计算精度设置为所有结构最大力小于 0.02 eV/Å, 其他参数选用程序包的默认值。

二氧化铀的磁性对于第一性原理计算是较为复杂的问题, 通常的 LDA, GGA 以及 LDA(GGA)+U 往往会算出铁磁基态, 而实验表明 3k 序的反铁磁才是二氧化铀的基态<sup>[16]</sup>。虽然二氧化铀晶体中各种自旋序的计算仍有难度, 但相对于一般点缺陷扩散, 只要考虑自旋极化即能获得误差可以接受的能量值。基于这种设置优化所得二氧化铀晶格常数为 5.405 Å, 与实验值误差在 1.5% 以内, 锆掺杂后超元胞的晶格常数也未发生明显变化。所以, 考虑到计算效率, 本文未对各种不同的自旋序进行讨论, 只是统一采用了自旋极化的密度泛函能量计算, 而且掺杂前后所有的晶格常数均采用优化后的值固定不变。

## 3 计算结果及分析

锆掺杂前后氧空位缺陷的扩散路径如图 2 所示。未掺杂时, 本文中的计算方法所得的氧空位在 <100> 方向的扩散能垒为 0.63 eV, 氧间隙间接扩散能垒为 0.66 eV, 这与 Dorado 等<sup>[11]</sup>采用 GGA+U 方法计算的对应的 0.67, 0.93 eV 在计算误差范围内基本一致。考虑到 GGA+U 方法研究二氧化铀体系可能引入亚稳态等误差, 本文中采用考虑自旋极化的 PAW+GGA 近似也是比较理想的研究方法<sup>[17]</sup>。锆加入后, 其扩散路径的能量改变趋势未发生变化, 说明锆掺杂未改变氧空位的扩散路径。但是, 其扩散的能垒明显降低, 锆掺杂后其扩散能垒为 0.23 eV, 这比未掺杂时降低了 0.40 eV。能垒的降低说明锆掺杂让氧空位的扩散变得极为容易。锆掺杂前后氧间隙缺陷扩散路径如图 3 所示。未掺杂时, 采用自旋极化的 GGA 近似获得的扩散能垒为 0.66 eV。锆掺杂后, 其扩散路径上能量改变趋势也未发生变化, 说明锆掺杂后, 交换机制的氧间隙缺陷扩散仍然有效。计算所得氧间隙缺陷的扩散能垒为 0.59 eV, 不同于氧空位缺陷, 氧间隙扩散能垒只有约 0.07 eV 的下降。

锆掺杂二氧化铀前后, 氧空位 <100> 方向扩散过程中晶体结构变化过程如图 3 所示。氧空位的扩散等效于格点上氧原子扩散到空位处, 因此在计算晶格畸变时下文采用格点上迁移的氧原子周围键长的变化来表征。初始状态, 氧原子和近邻 4 个铀原子的键长均为 2.759

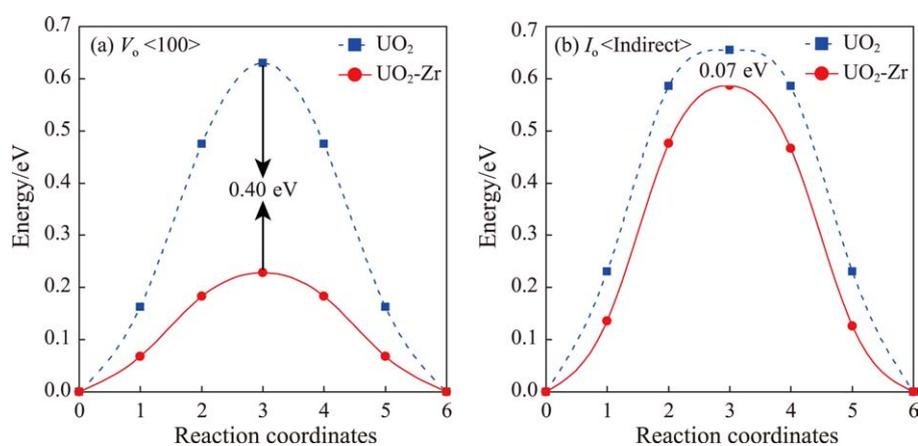


图2 (在线彩图) 锆掺杂二氧化铀对氧空位和氧间隙原子扩散能垒的降低效应  
(a) 氧空位  $\langle 100 \rangle$  扩散能垒降低了 0.40 eV; (b) 氧间隙的间接扩散能垒降低了 0.07 eV。

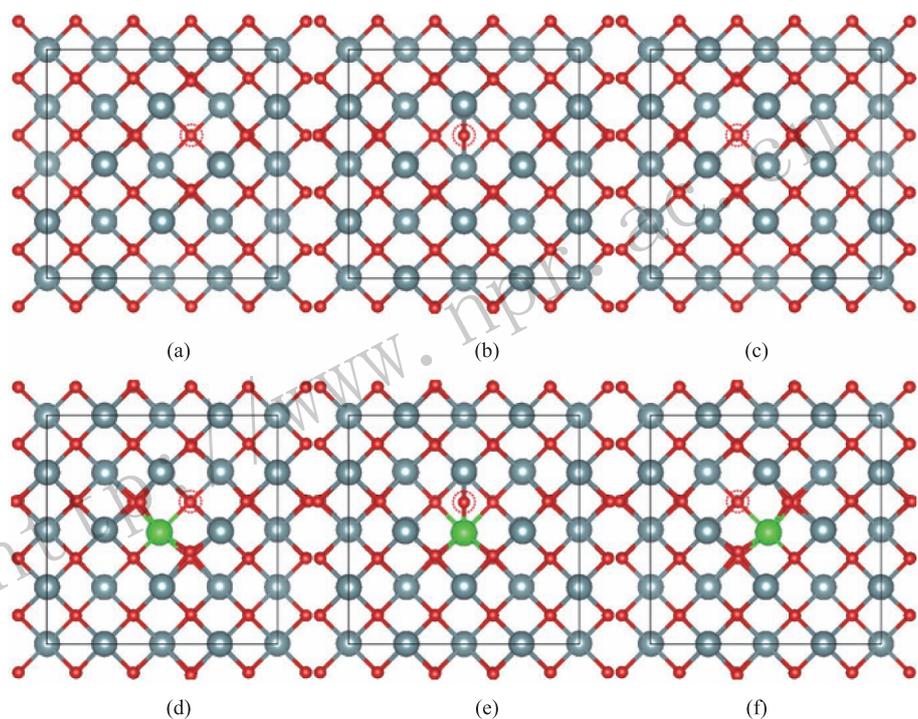


图3 (在线彩图) 氧空位缺陷在锆掺杂前后二氧化铀中  $\langle 100 \rangle$  方向扩散过程的晶体结构图

未掺杂时氧空位  $\langle 100 \rangle$  方向扩散的初始状态(a)、鞍点位置(b)、末态(c); 锆掺杂后氧空位  $\langle 100 \rangle$  方向扩散的初始(d)、鞍点位置(e)、末态(f)。红色虚线圆圈表示氧空位。

Å; 锆掺杂后, 氧与锆原子的键长为 2.704 Å, 而氧与铀原子的键长变为 2.815 Å。氧空位扩散到鞍点位置时, 未掺杂结构中氧与 8 个近邻铀原子的距离均为 3.018 Å; 而锆掺杂结构中氧与 8 个近邻金属原子分为两组, 远离锆的一组是 4 个键长为 3.057 Å, 偏向锆的一组为 2.898 Å。锆掺杂二氧化铀产生了氧空位扩散初始时 2.0% 和鞍点处 4.0% 的晶体结构畸变, 这导致了氧空位  $\langle 100 \rangle$  方向的扩散能垒降低了 63.5%。

锆掺杂二氧化铀前后, 氧间隙交换机制的迁移过程中晶体结构变化如图 4 所示。初始状态时, 纯的二氧化铀中氧间隙原子离周围金属原子(U) 的键长都是 2.526

Å; 锆掺杂后, 氧间隙原子的与近邻的铀原子的键长变为 2.575 Å, 氧间隙与锆原子的键长为 2.443 Å。扩散到鞍点时, 未掺杂结构中氧原子与周围近邻 8 个金属原子键长为 (2.845, 2.394, 2.938, 3.394, 2.394, 2.363, 2.648, 2.938 Å); 锆掺杂后, 氧原子与近邻 8 个金属原子键长为 (2.821, 2.401, 2.911, 3.352, 2.391, 2.363, 2.582, 2.882 Å)。对比掺杂前后键长数据, 锆掺杂导致了鞍点处氧间隙原子与金属原子几乎所有的键长都缩短, 缩短幅度最大达 2.5%。虽然锆掺杂后, 氧间隙原子交换机制扩散过程中晶格畸变幅度小于氧空位扩散情形, 但是也带来了 10.6% 的能垒降低。

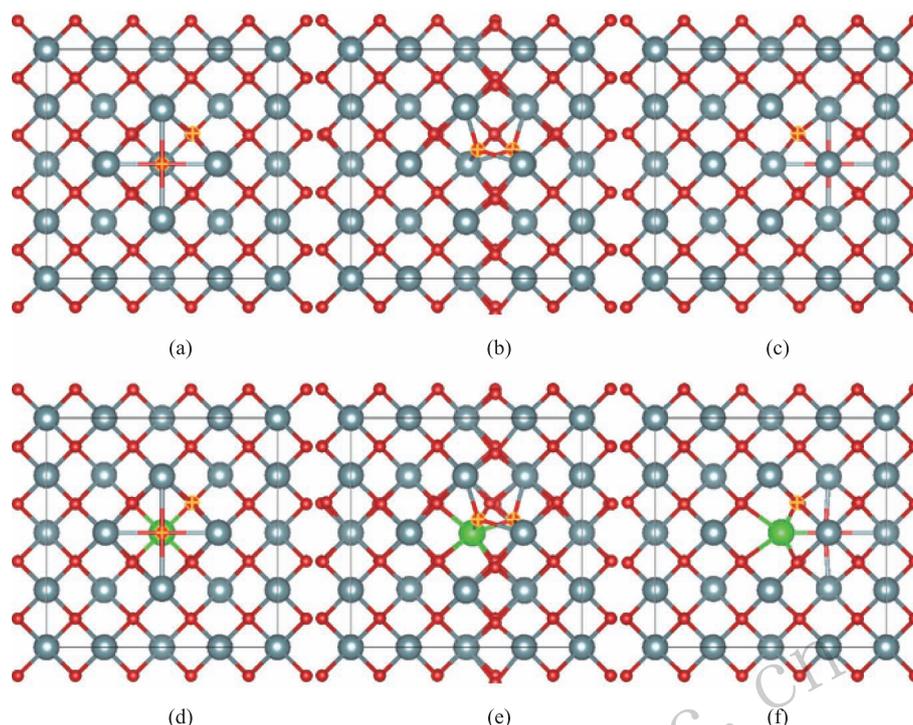


图 4 (在线彩图) 氧间隙缺陷在锆掺杂前后二氧化铈中交换机制扩散过程的晶体结构图

未掺杂时氧间隙缺陷交换机制扩散的初始状态(a)、鞍点位置(b)、末态(c); 锆掺杂后氧间隙扩散的初始状态(d)、鞍点位置(e)、末态(f)。黄色十字表示间隙扩散的氧原子。

锆掺杂二氧化铈增强氧空位和氧间隙缺陷扩散过程中晶格畸变的主要原因是锆的电负性 1.33 小于铈的电负性 1.7<sup>[18]</sup>。电负性小说明原子失去电子能力越强。故而，二氧化铈晶体中锆与氧成键要短于铈与氧成键。电负性较小的锆掺杂带来晶体局域电荷分布的变化，晶格结构上导致了相关键长的缩短效应，并伴随着扩散过程中氧缺陷扩散能垒的降低。而且，在氧空位扩散过程中锆导致的键长缩短效应明显大于在氧间隙扩散过程中的，因此锆掺杂导致的氧空位扩散能垒降低要明显大于氧间隙扩散过程中的能垒降低。

## 4 总结

本文结合 VASP 软件包提供的密度泛函计算和 VTST 软件包提供的 CI-NEB 过渡态搜索计算方法，研究了锆掺杂对萤石结构的二氧化铈晶体中氧缺陷扩散机制的影响。计算发现，锆掺杂使得氧空位  $\langle 100 \rangle$  方向的扩散能垒从 0.63 eV 降低为 0.23 eV，而氧间隙交换机制的扩散能垒从 0.66 eV 降低为 0.59 eV。锆掺杂使得氧空位缺陷扩散能垒远低于氧间隙的扩散能垒，更有利于氧空位的扩散。通过分析扩散过程中氧原子与近邻金属之间的键长大小，我们发现较小电负性的锆掺杂，使得氧缺陷扩散过程中晶格产生了局域收缩的畸变，有利

于氧缺陷的扩散。锆掺杂二氧化铈导致氧缺陷扩散能垒的降低，其更本质的物理机制需要精确研究局域电荷分布变化等因素，这将是我们的下一步研究工作的重点。本研究可以为二氧化铈中金属掺杂调控缺陷扩散性能提供有益的借鉴，也为氧化铈锆的核燃料设计提供必要的理论基础。

## 参考文献:

- [1] RONDINELLA V V, WISS T. *Mater Today*, 2010, **13**: 24.
- [2] WANG H, YIN C, LIU J. *J Alloys Compd*, 2013, **579**: 305.
- [3] SONG K W, KIM S H, NA S H, *et al.* *J Nucl Mater*, 1994, **209**: 280.
- [4] FEINROTH H, OLDHAN G H, STIEFEL J T. IAEA, Vienna, 1963: 209.
- [5] BLERBERG M L, BRMAN R M, LUSTMAN B. IAEA, Vienna, 1963: 319.
- [6] ROMBERGER K A, BAES C E, STONE H H. *P J Inorg Nucl Chem*, 1967, **29**: 1619.
- [7] KULKARNI N K, KRISHNAN K, KASAR U M. *J Nucl Mater*, 2009, **384**: 81.
- [8] LAN J H, WANG L, LI S, YUAN L Y. *J Appl Phys*, 2013, **113**: 183514.
- [9] VATHONNE E, WIKTOR J, FREYSS M. *J Phys Condens Mat*, 2014, **26**: 325501.
- [10] HIGGS J D, THOMPSON W T, LEWIS B J, *et al.* *J Nuc Mater*, 2007, **366**: 297.

- [11] DORADO B, GARCIA P, CARLOT, *et al.* Phys Rev B, 2011, **83**: 035126.
- [12] GRIMES R W, CATLOW C R A. Phil Trans R Soc Lond A, 1991, **335**: 609.
- [13] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Phys Rev B, 1996, **54**: 11169.
- [14] KRESSE G, JOUBERT D. Phys Rev B, 1999, **58**: 1758.
- [15] HENKELMAN G, JÓNSSON H. J Chem Phys, 2000, **113**: 9901.
- [16] ANDERSSON D A, UBERUAGA B P, NERIKAR P V. Phys Rev B, 2011, **84**: 054105.
- [17] DORADO B AMADON B FREYSS M, *et al.* Phys Rev B, 2009, **79**: 235125.
- [18] LIDE D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. 90th Edition. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2009: 9.

## Migration Mechanism of Oxygen in Uranium Dioxide Doped with Zirconium

ZHANG Ruiqian<sup>1</sup>, XIAO Hongxing<sup>1</sup>, WANG Huan<sup>2</sup>, ZHANG Zhong<sup>2</sup>, ZOU Yu<sup>2</sup>, ZHAN Changyong<sup>2</sup>, WU Jianchun<sup>2,†</sup>

(1. National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China;

2. Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** Oxygen vacancy and interstitial diffusion mechanisms in uranium dioxide doped with zirconium are investigated by the density functional theory calculations. The migration pathways and barriers are identified using the climbing-image nudge elastic band (CI-NEB) method. It is found that the vacancy migration barrier along the  $\langle 100 \rangle$  direction decreases by about 0.40 eV, while the indirect interstitial migration barrier decreases by about 0.07 eV in the zirconium doped uranium dioxide. The oxygen vacancy migration barrier is far lower than the oxygen interstitial migration barrier in the uranium dioxide doped with zirconium. Based on the analysis of bond length of local structures during the migration of oxygen atoms, it is concluded that the lattice distortion may be responsible for the reduction of oxygen migration barrier.

**Key words:** uranium dioxide; zirconium; oxygen defect; diffusion

Received date: 8 Dec. 2016; Revised date: 6 May 2017

Foundation item: Foundation of National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Materials; National Natural Science Foundation of China(11405111, 11205107)

† Corresponding author: WU Jianchun, E-mail: [jcwu@scu.edu.cn](mailto:jcwu@scu.edu.cn).