

U₃Si₂ 中 Xe 的溶解扩散行为及 Al 原子掺杂的影响*

冯贤云¹⁾, 龚流海¹⁾, 邹嘉杰¹⁾, 陈璐艺¹⁾, 任县利^{1)2)3)†}

1) (贵州大学材料科学与冶金工程学院, 贵阳, 550025)

2) (国家关键构建抗疲劳制造技术中试平台 (重点培育), 贵阳, 550025)

3) (贵州省高性能金属结构材料与制造技术工程实验室, 贵阳, 550025)

摘要

U₃Si₂ 作为一种极具潜力的耐事故燃料, 其服役性能受到裂变气体积累及其诱导肿胀行为的显著影响。作为主要裂变气体产物, Xe 占裂变气体总量的 85% 以上。本文采用第一性原理方法, 系统研究了 U₃Si₂ 中 Xe 的溶解、成团与扩散行为。由于 Xe 原子尺寸较大, 其更易溶解于 U₃Si₂ 中的空位缺陷, 并且在间隙位点难以自发形成稳定的双原子团簇。扩散势垒计算结果表明, Xe 在 U₃Si₂ 中的扩散具有明显各向异性: 间隙扩散能垒较高, 而空位辅助扩散能垒显著较低, 说明空位辅助机制主导 Xe 在 U₃Si₂ 中的扩散过程。此外, Al 掺杂可进一步降低局域环境中 Xe 的溶解能和扩散势垒, 表明其有利于 Xe 的局域溶解、成团与扩散。上述结果从原子尺度阐明了 Xe 在 U₃Si₂ 中的行为特征及 Al 掺杂的影响, 并为理解裂变气体的早期演化行为及优化 U₃Si₂ 燃料体系提供了理论依据。

关键词: U₃Si₂ 燃料, 第一性原理计算, Xe 溶解与扩散, Al 掺杂, 裂变气体行为

PACS: 61.72.J-, 66.30.J-, 71.15.Mb, 28.41.Bm

基金: 贵州省基础研究计划面上项目 (批准号: MS [2026] 168); 国家自然科学基金基

金青年基金项目 (批准号: 12105059); 贵州大学优秀人才培养计划项目 (批准号: 20210032)

† 通讯作者.E-mail: renxianli_1@163.com

1. 引言

U_3Si_2 因其高铀密度、优良导热性及独特的热物理性质, 被认为是极具应用前景的耐事故燃料 (ATF) ^[1,2]。然而, 在服役过程中, 约 15% 的裂变产物为挥发性气体元素, 主要包括 Xe 和 Kr 等惰性气体, 其中 Xe 占裂变气体总量的 85% 以上 ^[3]。这些裂变气体原子通常在燃料基体中迁移、聚集并逐步形成气泡, 进而导致燃料体积肿胀及服役性能退化 ^[3,4]。同时, 国内已有基于第一性原理的 U_3Si_2 微观性质研究, 为进一步从原子尺度探讨其裂变气体行为提供了理论基础 ^[5]。因此, 深入理解 Xe 在 U_3Si_2 中的原子尺度演化行为, 对于认识辐照条件下燃料内部气泡演化及肿胀机制具有重要意义。

在轻水堆服役温度 (300 °C) 下, 实验上常采用高能 Xe^+ 离子辐照来模拟相应辐照条件。相关研究发现, 在相近辐照水平下, U_3Si_2 中形成的裂变气体气泡主要为平均直径约 2.7 nm 的晶内孤立气泡, 其尺寸小于其他核燃料体系中报道的对应结果 ^[6,7]。此外, 已有研究表明, 当燃耗达到约 6% FIMA 时, U_3Si_2 燃料的肿胀程度明显低于 UO_2 和 UN 燃料 ^[8]。上述现象表明, U_3Si_2 在抑制裂变气体诱导肿胀方面具有一定优势。这可能与 Xe 等裂变气体原子在 U_3Si_2 中较高的溶解度有关。理论计算表明, 相比于 UO_2 和 UN, Xe 在 U_3Si_2 中具有更高的溶解度 ^[9]。这表明 U_3Si_2 基体对 Xe 具有更强的容纳能力, 并提示其在裂变气体早期演化行为调控方面可能具有潜在优势。

相较于 Xe 在不同燃料体系中的溶解行为，其成团机制的研究仍相对有限。一般而言，惰性气体原子可通过双原子成核机制在晶体中形成初始团簇并进一步长大。例如，He 在金属 W 中表现出典型的双原子成核行为。已有研究表明，尽管双 He 原子对在相邻间隙位处会引起更明显的局域晶格畸变，但 He-He 原子对在 W 中具有较强的结合倾向，其结合过程为自发放热反应^[10]。相比之下，Xe 在 U_3Si_2 中是否存在类似的双原子成核机制，目前尚不明确。胡等的第一性原理研究表明，当两个 Xe 原子分别占据双空位中的两个空位中心时，Xe-Xe 原子对的结合表现为放热特征，说明 Xe 原子在空位团中具有自发成对的倾向^[11]。然而，在该构型中，两个 Xe 原子之间的间距超过 3 Å；对于原子间距更近的相邻间隙位构型（约 2.1 Å），双原子成核过程能否自发发生仍有待进一步研究。此外，国内物理期刊中已有针对核燃料体系惰性气体初始成团行为的第一性原理研究，为理解裂变气体在不同核燃料中的早期聚集机制提供了理论参考^[12]。目前，关于 Xe 在 U_3Si_2 中的原子尺度溶解行为、团簇特征及扩散动力学机制，仍缺乏系统的定量研究。

核燃料的服役环境十分苛刻，对其导热性、力学性能等提出了较高要求。通过引入少量金属元素改善燃料的综合性能，被认为是提升其服役性能的重要途径。已有研究表明，Al 掺杂能够同时改善 U_3Si_2 燃料的力学性能和抗氧化性能^[13-18]。与 Mo、Nb、V、Zr 等常见掺杂元素相比，Al 在 U_3Si_2 基体中具有更高的溶解度，因而不易发生元素偏析。此外，Al 也是弥散型燃料中常用的金属基体材料。弥散型燃料通常是指将燃料颗粒弥散分布于金属基体中形成的复合燃料体系。由 U_3Si_2 燃料颗粒与 Al 基体构成的 U_3Si_2/Al 弥散型燃料，是目前试验堆中应用较广的燃料类型之一^[19]。在服役过程中， U_3Si_2 燃料颗粒与 Al 基体之间会发生互扩

散反应，并在反应层内形成 $U_3(Si, Al)$ 化合物，从而对燃料的气体肿胀和热传导等行为产生重要影响。因此，研究局域 Al 掺杂对 U_3Si_2 中裂变气体行为的影响具有重要意义。然而，目前相关理论研究仍相对有限，局域 Al 掺杂对 Xe 行为演化的影响尚缺乏系统认识。

本文采用密度泛函理论 (DFT+ U) 方法，系统研究了 U_3Si_2 中 Xe 的溶解、成团与扩散行为，并进一步分析了 Al 掺杂对上述行为的影响。结果表明，Xe 在间隙位点的溶解能均为较大正值，而在自由体积较大的空位缺陷处更易稳定溶解。在相邻间隙位点构型中，Xe-Xe 原子对的结合能为负值，表明 Xe 在 U_3Si_2 晶体中不易通过双原子成核机制形成稳定团簇。对于扩散行为，本文重点考察了 Xe 在纯 U_3Si_2 中的代表性间隙扩散路径和空位辅助扩散路径。扩散势垒结果表明，Xe 在 U_3Si_2 中的迁移具有明显的机制差异：间隙迁移能垒较高，而空位辅助扩散更易发生，说明空位辅助机制主导 Xe 的扩散行为。进一步地，当 U_3Si_2 晶格中引入 Al 后，Al 附近 Xe 原子的溶解能降低，局域环境中的扩散势垒也明显下降，表明 Al 掺杂有利于 Xe 的局域溶解与扩散。上述结果为理解 Xe 在 U_3Si_2 中的典型演化行为及 Al 掺杂的影响提供了原子尺度依据，并为后续研究更复杂缺陷环境下的裂变气体行为提供了理论参考。

2. 计算方法

本文基于密度泛函理论 (DFT)，采用 VASP 程序包开展第一性原理计算^[20-24]。交换-相关泛函采用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式^[25]。平面波截断能设为 520 eV，结构优化过程中原子受力和总能量的收敛标准分别设为 0.02 eV/Å 和 1×10^{-6} eV。

U_3Si_2 晶体属于四方晶系，空间群为 $P4/\text{mbm}$ 。其单胞包含 10 个原子，其中 U 原子占据 Wyckoff 2a (0.5, 0.5, 0.5) 和 4h (0.68, 0.82, 0.5) 位置，Si 原子占据 4g (0.39, 0.89, 0) 位置。在此基础上，沿 a、b、c 三个晶格方向分别构建 $2\times 2\times 2$ 超胞，如图 1 所示。扩胞后，a 轴和 b 轴长度均由 7.24 Å 增至 14.48 Å，c 轴长度由 3.90 Å 增至 7.80 Å，所得超胞共包含 80 个原子 (48 个 U 原子和 32 个 Si 原子)。该超胞尺寸能够较好地兼顾计算精度与计算成本。计算中，采用 $3\times 3\times 5$ 的 Monkhorst-Pack K 点网格。

为描述 U-5f 电子的强关联效应，本文采用 DFT+ U 方法进行修正^[25]。基于前期研究结果， U_{eff} 取 1.5 eV，该参数已被证明能够较好地描述 U_3Si_2 的晶格参数和电子结构^[26]。此外，在热力学分析中，化学势具有重要作用。计算得到 U_3Si_2 中 U 和 Si 的化学势分别为 -9.61 eV 和 -6.64 eV，与已有文献结果一致^[26]。针对 Xe 原子在 U_3Si_2 中的扩散行为，本文采用 CI-NEB 方法计算其沿代表性间隙扩散路径及空位辅助扩散路径的最小能量路径，并据此确定扩散势垒^[27]。本文主要基于原子尺度模型研究 Xe 在典型局域环境中的溶解、成团与扩散行为，旨在揭示 Al 掺杂对其局域行为的影响。

3 结果与讨论

3.1 U_3Si_2 的结构特征以及缺陷构型

U_3Si_2 超胞呈四方晶格结构，其晶格常数为 $a=b=14.48$ Å， $c=7.80$ Å，与已有研究结果一致^[19,27]。基于 Voronoi 分析，U 原子的 Voronoi 体积 (23.99 Å³) 显著大于 Si 原子 (19.44 Å³)，反映出二者在晶格中所占空间的差异。结合晶体中具

有对称性的 U1-Si 层与 U2 层，可将晶格中的原子位置归纳为三类等效位点，即 Si、U1 和 U2，如图 1 (a) 所示。与此同时， U_3Si_2 中存在四种代表性间隙位点，分别为两类八面体间隙 (Int1 和 Int2) 和两类六面体间隙 (Int3 和 Int4)，其几何构型如图 1 (b) 所示。受局部原子堆积密度差异的影响，各间隙位点的体积存在明显差异，并从 Int1 到 Int4 依次减小，分别为 $18.38 \text{ \AA}^3$ 、 $10.94 \text{ \AA}^3$ 、 $7.93 \text{ \AA}^3$ 和 $5.87 \text{ \AA}^3$ 。该差异对 Xe 原子的溶解行为有重要影响，较大的间隙位点体积更有利于 Xe 的稳定溶解。

空位缺陷可作为 Xe 这类不溶性原子的捕获陷阱，因此本文进一步研究了 U_3Si_2 中空位缺陷的能量特征与结构性质，如图 1 (c) 所示。单空位通过移除对应晶格原子构建，分别记为 V_{Si} 、 V_{U1} 和 V_{U2} 。三种单空位的形成能采用下式计算：

$$E_V^f = E_V - E_{perfect} + \mu_i (i=U, Si), \quad (1)$$

其中， E_V 是晶体中包含单空位的总能量。 $E_{perfect}$ 是理想 U_3Si_2 晶格的总能量。 μ_i 表示被去除原子 i 的化学势。形成能值为负，代表单空位的形成在热力学上是有利的。如图 1 (c1) 所示， V_{Si} 的形成能最低，表明其最易产生，因而在一定温度条件下其浓度可能更高。图 1 (c2) 显示，不同类型单空位具有不同的局域配位环境： V_{U1} 周围有 4 个 Si 原子， V_{U2} 被 7 个 U2 原子包围，而 V_{Si} 则由 2 个 U1 和 3 个 Si 原子配位。该配位差异导致各空位的空间构型与体积上存在显著区别 (V_{U2} : $86.56 \text{ \AA}^3 > V_{U1}$: $45.42 \text{ \AA}^3 > V_{Si}$: $25.57 \text{ \AA}^3$)，影响其对外来原子的捕获能力及扩散路径的演化行为。

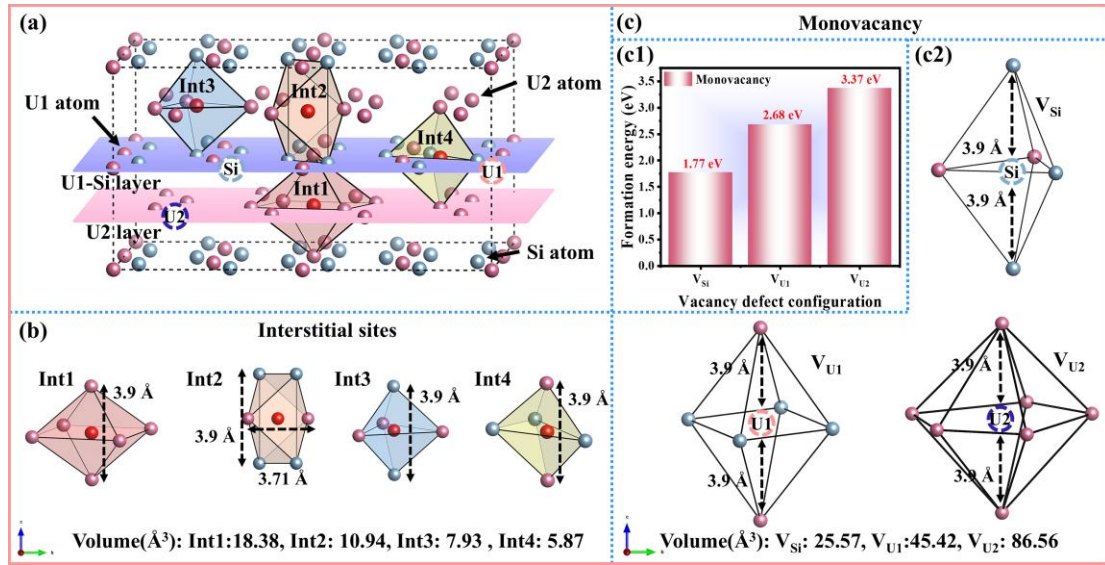


图 1. U_3Si_2 晶体结构及缺陷位置: (a) 单空位及四种间隙位置, (b) 四种间隙多面体, (c) 单空位: (c1) 单空位缺陷形成能, (c2) 三种单空位多面体 (彩色虚线圆环代表单空位缺陷, 彩色棱形体表示间隙位置)

Fig 1. Crystal structure and defect sites in U_3Si_2 : (a) Monovacancy and four interstitial sites, (b) interstitial polyhedral, (c) Monovacancy properties: (c1) Defect formation energy, (c2) polyhedral representations (colored spheres denote vacancy sites; prisms indicate interstitial volumes).

3.2 Xe 原子的溶解与成团行为

3.2.1 Xe 在 U_3Si_2 中的溶解与成团行为

Xe 原子作为裂变气体原子, 既可作为间隙原子进入 U_3Si_2 晶格, 也可通过取代晶格原子形成反位缺陷 (即在单空位溶解)。单个 Xe 原子进入某一间隙位点 (Int) 或空位缺陷位点时, 可通过以下方式计算^[10]:

$$E_s = E_{perfect+X} - E_{perfect} - E_X, \quad (2)$$

$$E_s = E_{V+X} - E_V - E_X, \quad (3)$$

其中, X 表示杂质原子, 这里为 Xe 原子。 $E_{perfect+X}$ 表示系统中 X 原子在一个间

隙多面体的晶格总能量。 E_{V+X} 是空位缺陷捕获 Xe 原子时的晶格总能量。 E_X 是孤立 X 原子的能量 $E_{Xe} = -0.0373$ eV, $E_{Al} = -1.78$ eV。溶解能越低, 说明 X 原子在对应位置越容易溶解。具体计算结果如图 2 所示。在不同间隙位点的两个 Xe 原子形成双原子构型时的结合能由以下方式确定:

$$E_{Xe_m}^b = mE_{perfect+Xe_{Int1}} - E_{perfect+Xe_m} - (m-1)E_{perfect}, \quad (4)$$

其中, $E_{perfect+Xe_{Int1}}$ 是 Xe 原子占据 U_3Si_2 内部一个 Int1 间隙位点的能量。 $E_{perfect+Xe_m}$ 是 m 个 Xe 原子占据 m 个 Int1 位点时的总能量。需要指出的是, 溶解能反映单个 Xe 原子占据某一位点的稳定性, 而结合能反映两个 Xe 原子之间形成团簇的倾向, 因此二者分别对应 Xe 的单原子溶解行为和双原子成团行为。

如图 2(a) 所示, Xe 原子在 U_3Si_2 间隙位点处的溶解能均为较高正值, 表明其在该材料间隙位点处的溶解度极低。在四种间隙位点中, Xe 在 Int1 位点的溶解能最低 (6.28 eV), 说明该八面体间隙是 Xe 相对稳定存在的唯一间隙构型, 与早期研究结论一致 [28]。这一优势主要源于 Int1 位点较大的体积和较高的结构对称性。相比之下, 其余三个间隙位点均无法容纳 Xe 原子。在这些位点中引入 Xe 原子会引起明显的局域结构畸变, 导致 Xe 偏离初始位置并在弛豫过程中迁移至其他位置, 如图 2(b) 所示。

当两个 Xe 原子分别占据相邻 Int1 位点时, 一个沿 c 方向, 一个在 a-b 平面内 (如图 2(c) - (d) 所示)。结构优化表明, 弛豫后 Xe 原子间距均较初始构型增大。具体而言, c 方向 Xe 原子间距从 3.9 Å 增加至 5.82 Å, a-b 平面内 Xe 原子间距从 5.12 Å 增加至 5.64 Å。此外, 不同 Int1 构型中 Xe 原子对的结合能均为负值, 表明相邻间隙位的 Xe 原子成团过程为吸热过程。这可能与间隙位点体积较小、Xe 原子尺寸较大有关。因此, 在 U_3Si_2 中, Xe 原子难以在间隙位点通过自

发结合形成稳定的双原子团簇。

在辐照环境下，空位缺陷是捕获不溶性裂变气体的关键位置。如图 2 (a) 所示，Xe 原子在空位缺陷中的溶解能明显低于其在间隙位点中的溶解能，说明 Xe 在 U_3Si_2 中更倾向于占据空位缺陷。该现象可归因于空位提供了更大的自由体积，从而减弱 Xe 溶解引起的晶格畸变并降低溶解能。此外，图 2 (b) 表明，Xe 进入空位后，在弛豫过程中能稳定停留在空位中心附近，并引起不同程度的缺陷体积膨胀 (对应 Xe 占据 V_{Si} 、 V_{U1} 和 V_{U2} 时，体积变化 ΔV 分别为 26.75%、21.62% 和 18.33%)，其中初始空位自由体积越大，Xe 溶解后引起的缺陷体积膨胀越小，表明相应缺陷附近的晶格畸变相对较弱。

录用稿件，非最终出版稿

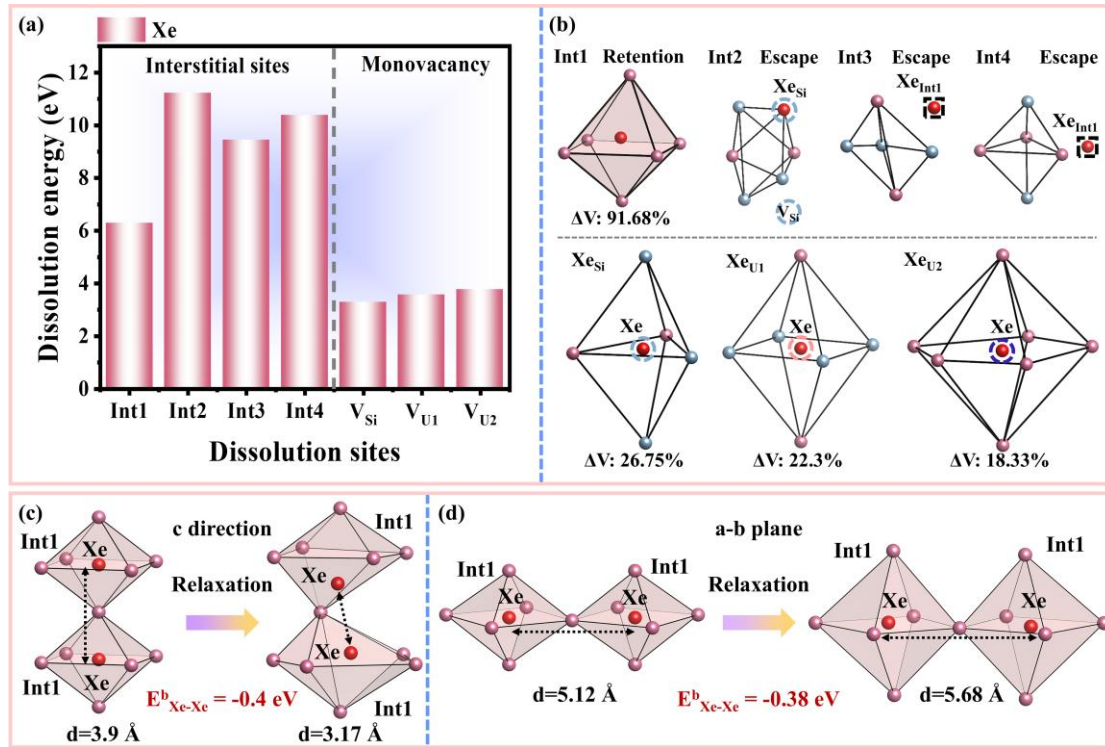


图 2. Xe 原子在 U_3Si_2 中的溶解和结合行为: (a) Xe 原子在间隙位点和空位缺陷的溶解能, (b) Xe 原子在对应缺陷的结构演化, (c) 两个 Xe 原子在沿 c 方向两个相邻 Int1 位置发生结合所需能量和构型, (d) 两个 Xe 原子在 a-b 平面内两个相邻 Int1 位置发生结合所需能量和构型

Fig 2. Xe dissolution in U_3Si_2 : (a) Dissolution energy at interstitial sites and vacancy defects, (b) Structural evolution at corresponding defects, (c) the energies and configurations for the binding of two Xe at two adjacent Int1 sites along the c direction, (d) the energies and configurations for the binding of two Xe at two adjacent Int1 sites within the a-b plane.

3.2.2 Al 原子掺杂对 Xe 溶解与成团的影响

Al 原子在 U_3Si_2 中可溶解于间隙位点或空位缺陷位点 (公式 (2) – (3))。如图 3 (a) 所示, 在各间隙位点中, Al 仅在 Int1 位点表现出负溶解能 (-0.21 eV), 表明其可在该位置自发溶解。对于三种单空位构型 (V_{Si} 、 V_{U1} 、 V_{U2}), Al 的溶解能均为负值, 其中 V_{U1} 最低 (-3.86 eV)。这表明空位可有效捕获 Al 原子, 实现对

空位的占据，从而在一定程度上抑制空位聚集与晶格膨胀。此外，Al 占据空位后仅引起约 6%–8%缺陷体积膨胀，说明空位对 Al 原子具有较好的容纳能力，其所引起的局域晶格畸变相对较弱。

Al 掺杂还会降低 U_3Si_2 单空位形成能 (图 3 (b))。当 Al 取代 Si、U1 或 U2 位点时，各类空位的形成能普遍下降，其中 Al_{U1} 使 V_{Si} 形成能降幅最大 (1.77 降至 0.87 eV)。Al 在不同掺杂位点对空位形成能的影响趋势一致 (图 3 (b))，说明 Al 在多种位点对空位缺陷的影响呈现相似变化趋势。这种现象可能与 Al 和邻近原子的成键特征以及弛豫后缺陷附近晶格膨胀较弱有关。

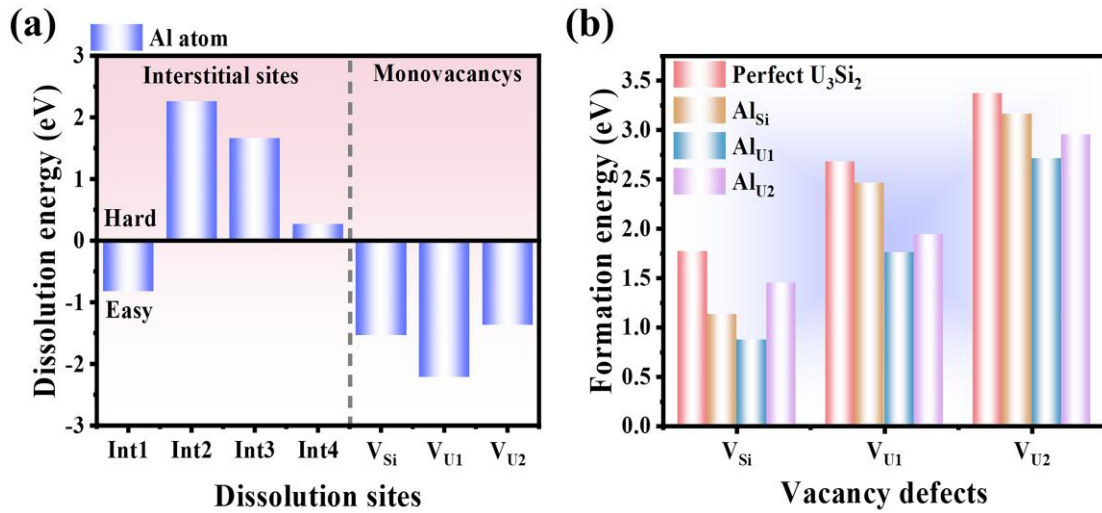


图 3. Al 原子在 U_3Si_2 中的掺杂行为: (a) Al 原子在间隙位点和空位缺陷的溶解能, (b) Al 原子掺杂后 (Al_{Si} , Al_{U1} , Al_{U2}), 对 U_3Si_2 中单空位形成能的影响

Fig 3. Al doping in U_3Si_2 : (a) Energetics and (b) Effect of Al doped at Si, U1, and U2 sites on monovacancy defects formation energy in U_3Si_2 .

如图 4(a) 所示, Al 掺杂使 Xe 在 Int1 间隙位点的溶解能下降。Xe 的溶解能由 6.28 eV 降至 4.46 eV, 说明 Al 掺杂能够显著降低 Xe 占据 Int1 位点所需的能

量。图 4(b) 进一步表明，与未掺杂体系相比，Int1 位点的体积膨胀由 91.68% 降至 69.31%，说明 Al 的掺杂可减小缺陷附近的晶格畸变程度。然而，在 Al 掺杂条件下，其余三个间隙位点 (Int2–Int4) 仍无法容纳 Xe 原子。Al 掺杂也显著影响 Xe 在单空位中的行为 (图 4 (a))。在 Al 掺杂体系中，Xe 在三种空位中的溶解能均降低，表明 Al 增强了空位对 Xe 原子的捕获能力。对比未掺杂体系，图 4 (b) 显示，Xe 存在于 Al 掺杂体系中的空位中心，引起的缺陷体积膨胀较小。这说明 Al 的掺杂有效缓解 Xe 原子引起的晶格畸变。

如图 4 (c) 和 (d) 所示，对比在理想 U_3Si_2 中，当 Al 掺杂后改变了 Xe 在相邻 Int1 位置的成团行为。例如，在沿 c 方向的构型 ($\text{Al}_{\text{U}1}$) 中达到 0.26 eV，在 a-b 平面内的构型 ($\text{Al}_{\text{U}2}$) 中达到 0.66 eV。综合 Xe–Xe 间距的变化与结合能结果，可知 Al 掺杂有利于 Xe 原子在间隙位点发生成团行为，从而更容易形成 Xe 的双原子团簇。

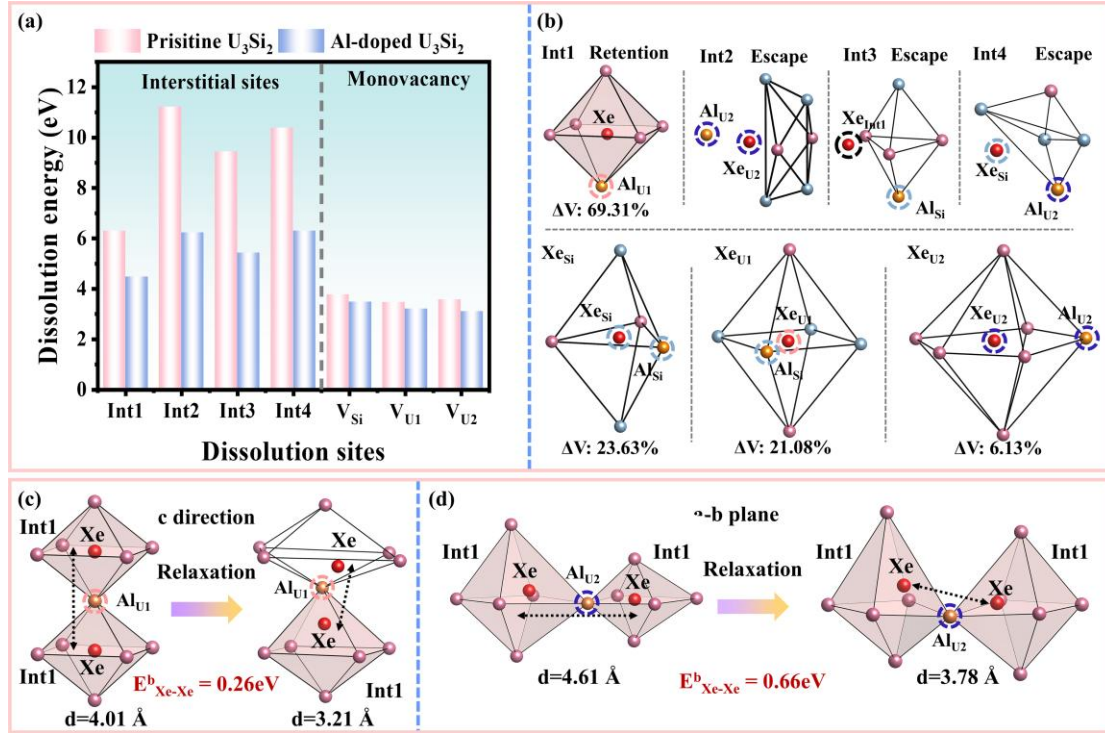


图 4. Al 原子掺杂后, Xe 原子的溶解和结合行为: (a) Xe 原子在间隙位点和空位缺陷的溶解能, (b) Xe 原子在对应缺陷的结构演化, (c) 两个 Xe 原子在沿 c 方向两个相邻 Int1 位置发生结合所需能量和构型, (d) 两个 Xe 原子在 a-b 平面内两个相邻 Int1 位置发生结合所需能量和构型

Fig 4. Al doped U_3Si_2 , Xe dissolution in Al-doped U_3Si_2 : (a) Dissolution energy at interstitial sites and vacancy defects, (b) Structural evolution at corresponding defects, (c) the energies and configurations for the binding of two Xe at two adjacent Int1 sites along the c direction, (d) the energies and configurations for the binding of two Xe at two adjacent Int1 sites within the a-b plane.

3.3 Xe 的扩散行为: 本征扩散及 Al 掺杂效应

3.3.1 Xe 在纯 U_3Si_2 中的扩散行为

为系统揭示 Xe 在 U_3Si_2 中的扩散行为, 本文分别研究了其在纯 U_3Si_2 中的间隙位点扩散与空位辅助扩散机制, 并进一步分析了局域 Al 掺杂对上述扩散路径

及扩散势垒的影响。已有研究表明，惰性气体原子通常通过间隙跳跃或空位辅助机制进行迁移^[11,29-32]。由于 Xe 原子尺寸较大，其在 U_3Si_2 晶格中仅能稳定占据 Int1 位点，因此本文选取相邻 Int1 位点之间的跃迁作为代表性间隙扩散路径（一个是沿 c 方向的跳跃，一个是在 a-b 平面内的跳跃）。对于空位辅助扩散，则选取 Xe 在相关空位缺陷构型之间的典型扩散过程进行分析，以表征缺陷辅助条件下的扩散特征。

如图 5 (a) 和 (b) 所示，Xe 原子沿 Int1–Int1 路径的间隙扩散具有较高的扩散能垒：沿 c 方向的能垒为 3.67 eV，而在 a-b 平面内的能垒高达 5.86 eV。这说明 Xe 难以在完整晶格中进行间隙扩散，仅在较高温度条件下才可能被激活。与此同时，沿不同晶向扩散时，能垒存在明显差异，表明 Xe 在 U_3Si_2 中的间隙扩散具有显著的各向异性。

相比之下，空位辅助扩散路径表现出明显更低的扩散能垒，如图 5 (c)–(h) 所示。其中，图 5 (c) 和 (d) 对应的 $\text{Xe}_{\text{Si}}\text{--Xe}_{\text{Si}}$ 路径和 $\text{Xe}_{\text{U1}}\text{--Xe}_{\text{U1}}$ 路径分别表现出 0.33 eV 和 0.37 eV 的较低扩散能垒，说明这两类空位相关路径更有利于 Xe 扩散。而图 5 (e)–(h) 所示其余空位辅助扩散路径的能垒相对较高，表明不同类型空位及局域结构环境对 Xe 扩散的促进作用存在差异。总体来看，空位缺陷能够显著降低 Xe 原子的扩散势垒。这主要是因为空位为 Xe 提供了更大的局域自由体积，从而减弱了扩散过程中引起的晶格畸变。由此可见，在存在缺陷的条件下，Xe 更倾向于通过空位辅助机制发生扩散。

此外，不同空位辅助路径的正向与反向能垒存在明显不对称性，表明 Xe 在缺陷环境中的扩散过程受到局域结构和配位环境的显著影响。结合 U_3Si_2 四方晶格结构的特征可以看出，无论是间隙扩散还是空位辅助扩散，Xe 迁移均表现出

一定的各向异性。其中，间隙扩散受高势垒限制更为明显，而空位辅助扩散则更可能成为 Xe 在 U_3Si_2 中的主导扩散机制。

综上，图 5 所示代表性路径的扩散势垒结果表明，Xe 在 U_3Si_2 中的扩散行为主要受缺陷环境控制。与高势垒的间隙扩散相比，空位辅助扩散具有更低的扩散势垒，因此在实际辐照条件下更可能主导 Xe 的迁移与后续演化过程。

3.3.2 Al 对 Xe 原子扩散的影响

Al 掺杂可显著影响 Xe 在 U_3Si_2 中的迁移行为，如图 5 所示。对于代表性的间隙扩散路径，Al 掺杂后 Xe 的扩散势垒明显降低：沿 c 方向的 Int1-Int1 迁移能垒由 3.67 eV 降至 0.92 eV，而在 a-b 平面内的迁移能垒则由 5.86 eV 降至 0.84 eV。该结果表明，Al 的引入能够显著降低 Xe 在相邻间隙位点之间扩散所需克服的势垒，从而促进 Xe 的间隙扩散。

Al 掺杂对空位辅助扩散路径也表现出类似影响。与纯 U_3Si_2 相比，Al 掺杂后所有空位辅助扩散路径的扩散能垒均有所下降。例如， $Xe_{Si} - Xe_{Si}$ 路径的扩散能垒由 0.33 eV 降至 0.16 eV， $Xe_{U1} - Xe_{U1}$ 路径则由 0.37 eV 降至 0.21 eV。这说明 Al 掺杂不仅能够降低 Xe 在完整晶格中扩散时的能垒，也能够进一步增强缺陷环境下 Xe 的扩散能力。

根据 Arrhenius 关系，扩散系数与扩散势垒呈指数关系，因此势垒的降低将显著增强 Xe 的热激活扩散能力。结合本文结果可知，Xe 在 U_3Si_2 中的间隙扩散势垒较高，而空位辅助扩散势垒显著较低，表明在服役温度条件下空位辅助机制更可能主导 Xe 的迁移过程。与此同时，Al 掺杂进一步降低了局域扩散势垒，说明其可能增强 Xe 在局域缺陷环境中的热激活扩散。需要指出的是，扩散系数的

严格定量估算仍需结合尝试频率、跳跃距离及缺陷浓度等动力学参数，超出了本文的研究范围。

综合不同扩散路径的结果可以看出，Al 掺杂并未改变 Xe 在 U_3Si_2 中以空位辅助扩散为主的特征，但显著降低了局域环境中的扩散势垒，从而增强了 Xe 的扩散能力。这表明，Al 掺杂可能促进 Xe 在局域环境中的扩散与成团，并进一步影响裂变气体的后续演化行为。

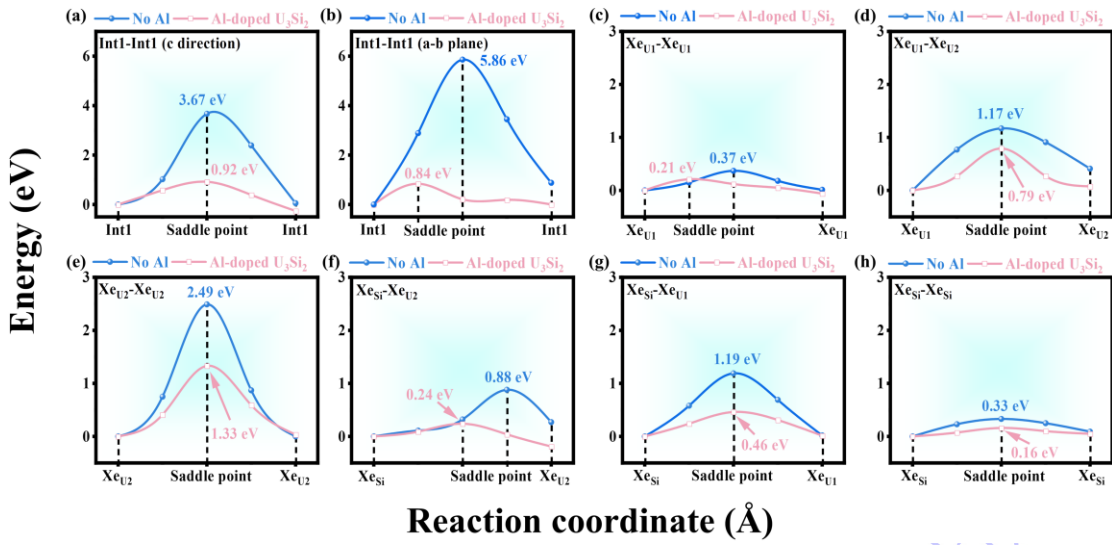


图 5. Xe 通过间隙位点跳跃和空位辅助机制在完美 U_3Si_2 和 Al 掺杂的 U_3Si_2 中的扩散能垒：

(a, b) 间隙位点跳跃的扩散能垒, (c-h) 空位辅助机制的扩散能垒

Fig 5. Diffusion barriers for Xe in perfect and Al-doped U_3Si_2 via interstitial and vacancy-mediated mechanisms: (a, b) interstitial hopping; (c-h) vacancy-assisted migration.

3.4 电子性质分析

为揭示 Xe 溶解及 Al 掺杂对 U_3Si_2 局域电子结构的影响，我们进行了电子局域函数 (ELF) 分析。在 U_3Si_2 内部 (图 6 (a))， Si-Si 键表现出明显的共价特征 ($ELF > 0.7$)，而 U1-Si 键则呈现离子性，电子密度偏向 Si 原子。相反，U2-U2 键的 ELF 值较低且均匀分布 (< 0.3)，反映其金属键特性，表明 U_3Si_2 具有复杂键

合环境。

Xe 溶解后的 ELF 分布 (图 6 (b)) 显示, Xe 原子与周围 Si 原子之间出现显著的电子局域化区域, 说明二者存在较强的相互作用; 而 Xe 与 U 原子间无明显电子富集, 表明其相互作用较弱。这与 Xe 作为惰性气体主要通过范德华力与基体作用的预期一致, 也解释了其在空位缺陷中的优先捕获行为

进一步分析, 当 Al 原子掺杂进入晶格时 (图 6 (c)), 无论取代 Si、U1 或 U2 位点, 均在 Al 与邻近 Si 原子间形成中间范围的 ELF 区域 (0.4-0.7), 表明存在具有部分共价性质的 Al-Si 键。该键合改变了局部电子分布, 弱化了邻近 U-Si 和 U-U 键, 为 Xe 原子的溶解提供了更松弛的化学环境。

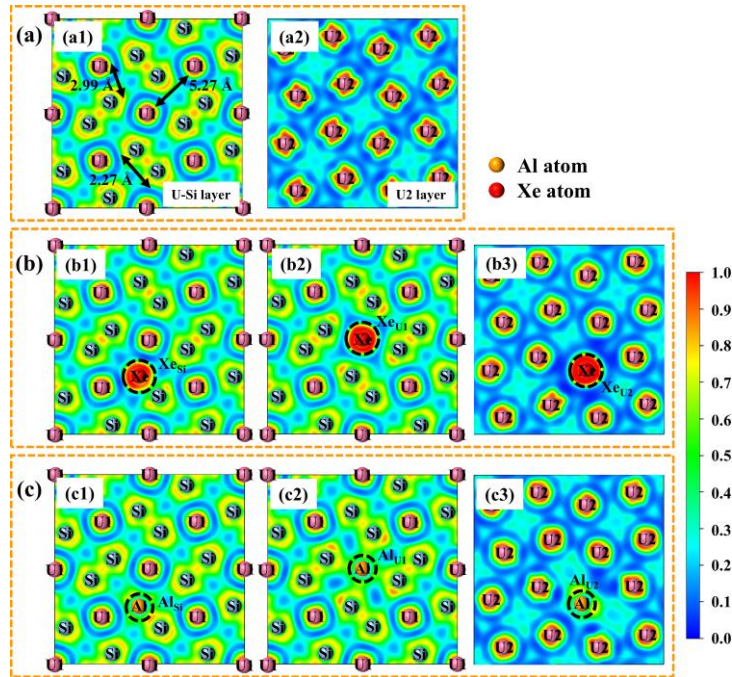


图 6. 电子局域函数: (a) 完美 U_3Si_2 , (b) Al 掺杂后, (c) Xe 原子溶解后

Fig 6. Electron Localization Function (ELF) of: (a) perfect U_3Si_2 , (b) U_3Si_2 with a dissolved Xe atom, and (c) Al-doped U_3Si_2 .

ICOHP 分析用于比较 Xe 与 Al 在 U_3Si_2 缺陷附近的局域成键强度差异 [33]。

对于 Xe 原子，其在 U1 空位 (Xe_{U1}) 时与 Si 的 ICOHP 值为 -0.74，明显高于与 U 原子的相互作用 ($Xe-U1$: -0.55, $Xe-U2$: -0.66)，表明 Xe 更易与 Si 形成较强相互作用，使其优先溶解在富 Si 区域的 U1 空位，与 ELF 结果一致。然而，Xe-Si 键强度 (-0.74) 仍显著弱于 Al-Si 键 (-1.13)，结合 Xe 更大的原子尺寸，使其难以发生溶解，与溶解能计算结果相符。

当 Al 占据 U1 空位 (Al_{U1}) 时，其与 Si 原子间的 ICOHP 值为 -1.13，显著强于与 U 原子的相互作用 ($Al-U1$: -0.57, $Al-U2$: -0.45)，表明 Al 优先与 Si 形成共价键。这种成键现象可解释 Al 更倾向于稳定在 V_{U1} 缺陷中，即 V_{U1} 周围提供了更多近邻 Si 原子，使 Al 能够形成更充分的 Al-Si 成键相互作用。相比 V_{U1} ，尽管 V_{U2} 的空间更大，但其配位环境以 U 原子为主，而 Al-U 相互作用较弱，因此对应的溶解能更高。这说明原子键作用是影响 Al 掺杂位点选择的关键因素。

更重要的是，Al 掺杂不仅引入强 Al-Si 键，还调节了局部键合网络。在 Al_{U1} 构型中，Si-Si 键和 Si-U1 键的 $|ICOHP|$ 均减小：前者由 1.52 降至 1.46，后者由 0.71 降至 0.66。这表明 Al 的引入削弱了局部键合强度，并使得局域电子结构发生变化。与此相对应，缺陷周围的晶格畸变可得到一定程度的缓解。因此，Xe 原子在对应缺陷位点的溶解能降低，即从能量角度看 Xe 更容易被这些位点捕获。

表 1. 理想 U_3Si_2 和 Xe/Al 原子存在时的 U_3Si_2 系统中原子对的 ICOHP 值

Table 1. ICOHP values for atomic pairs in perfect and Xe/Al-Doped U_3Si_2

Atomic bonding	The value of ICOHP for the nearest atomic pair						
	Perfect U_3Si_2	Xe _{U1}	Xe _{U2}	Xe _{Si}	Al _{U1}	Al _{U2}	Al _{Si}
U1-U1	-0.50	-0.24	-0.25	-0.49	-0.51	-0.61	-0.25
U2-U2	-0.51	-0.32	-0.23	-0.32	-0.37	-0.25	-0.27
U1-U2	-0.92	-0.93	-0.97	-0.78	-0.82	-1.1	-0.63
Si-Si	-1.52	-1.62	-1.37	-1.44	-1.56	-1.32	-1.51
Si-U1	-0.71	-0.74	-0.76	-0.74	-0.71	-0.68	-0.67
Si-U2	-0.73	-0.84	-0.93	-0.98	-0.92	-0.85	-0.88
Xe-U1	-	-0.55	-0.65	-1.00	-	-	-
Xe-U2	-	-0.66	-0.62	-1.01	-	-	-
Xe-Si	-	-0.74	-0.71	-1.21	-	-	-
Al-U1	-	-	-	-	-0.57	-0.47	-0.66
Al-U2	-	-	-	-	-0.45	-0.26	-0.67
Al-Si	-	-	-	-	-1.13	-1.03	-1.18

4. 结论

本研究基于第一性原理计算，系统研究了 U_3Si_2 中 Xe 的溶解、成团与扩散行为，并分析了 Al 掺杂对 Xe 行为的影响。结果表明，Xe 的溶解倾向受原子尺寸与缺陷体积共同影响。与间隙位点相比，Xe 更倾向于在体积更大的 U1 或 U2 单空位处发生溶解。对于成团行为，在间隙位点，Xe-Xe 原子对的结合能为负值，说明 Xe 原子无法在间隙位点形成双原子团簇。扩散结果表明，Xe 在 U_3Si_2 中的扩散表现出明显的各向异性。相比于高能垒的间隙扩散 (3.62 及 5.8 eV)，空位辅助扩散具有更低的扩散势垒 (0.33 eV)，说明空位辅助机制主导 Xe 在 U_3Si_2 中的扩散行为。

Al 掺杂后，Al 在 U_3Si_2 中表现出有利的溶解倾向，这主要与其与邻近 Si 原子形成的共价键有关。进一步地，Al 通过多种机制共同影响 Xe 行为。一方面，Al 掺杂降低了 Xe 原子在对应缺陷位点的溶解能，表明 Al 能够促进 Xe 原子的

溶解。另一方面, Al 的引入使 Xe-Xe 原子对的结合能由负值变为正值, 说明其有利于 Xe 原子在间隙位点形成双原子团簇。此外, 尽管 Al 掺杂并未改变 Xe 以空位辅助扩散机制为主的扩散特征, 但可显著降低局域环境中的扩散势垒, 从而增强 Xe 的扩散能力。因此, Al 掺杂可能促进 Xe 在局域环境中的早期扩散与成团, 并进一步影响裂变气体的后续演化行为。

本工作从原子尺度阐明了 U_3Si_2 中 Xe 的关键行为特征, 并揭示了 Al 掺杂对 Xe 溶解与迁移的影响机制。相关数据与机制认识可为 Al 掺杂的 U_3Si_2 体系开展裂变气体行为评估与后续模型分析提供原子尺度依据。

参考文献

- [1] Zinkle S J, Terrani K A, Snead L L 2016 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **20** 401
- [2] Chen S, He X, Yuan C 2020 *Nucl. Sci. Tech.* **31** 32
- [3] Walker C T, Bremier S, Portier S, Hasnaoui R, Goll W 2009 *J. Nucl. Mater.* **393** 212
- [4] Sun D, Yang Q, Zhao J, Gao S, Xin Y, Zhou Y, Yin C, Chen P, Zhao J, Wang Y 2024 *Chin. Phys. B* **33** 016105
- [5] Wang K, Qiao Y J, Zhang X H, Wang X D, Zheng T, Bai C Y, Zhang Y M, Du S Y 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 227102 (in Chinese) [王坤, 乔英杰, 张晓红, 王晓东, 郑婷, 白成英, 张一鸣, 都时禹 2022 物理学报 **71** 227102]
- [6] Miao Y, Harp J, Mo K, Zhu S, Yao T, Lian J, Yacout A M 2017 *J. Nucl. Mater.* **495** 146
- [7] Yao T, Gong B, He L, Harp J, Tonks M, Lian J 2018 *J. Nucl. Mater.* **498** 169
- [8] Aagesen L K, Andersson D, Beeler B W, Cooper M W D, Gamble K A, Miao Y,

- Pastore G, Tonks M R 2020 *J. Nucl. Mater.* **541** 152381
- [9] Zhao J, Sun D, Xi L, Chen P, Zhao J, Wang Y 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 14928
- [10] Henriksson K O E, Nordlund K, Krasheninnikov A, Keinonen J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 163113
- [11] Hu J, Li M, Gong H, Ren Q, Liao Y, Xiao H, Zu X 2022 *J. Phys.: Condens. Matter* **34** 165702
- [12] Shao K, Han H, Zhang W, Wang C Y, Guo Y L, Ren C L, Huai P 2017 *Chin. Phys. B* **26** 097101
- [13] Kim Y S, Hofman G L 2011 *J. Nucl. Mater.* **410** 1
- [14] Jossou E, Eduok U, Dzade N Y, Szpunar B, Szpunar J A 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 4708
- [15] Wood E S, Moczygemba C, Robles G, Acosta Z, Brigham B A, Grote C J, Metzger K E, Cai L 2020 *J. Nucl. Mater.* **533** 152072
- [16] Mohamad A, Yao T, Gong B, Harp J, Wagner A R, Nelson A T, Lian J 2021 *J. Alloys Compd.* **853** 157319
- [17] Wu E, Qiu N, Luo K, Chen X, Shi D, Bu M, Du S, Chai Z, Huang Q, Zhang Y 2021 *J. Mater. Res. Technol.* **15** 1356
- [18] Li Y, Li J, Wu W, Gong J, Song X, Wang Y, Chen Z 2023 *Vacuum* **215** 112269
- [19] Yang G, Liao H, Ding T, Chen H 2021 *Nucl. Eng. Technol.* **53** 3723
- [20] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [21] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133

- [22] Kresse G 1995 *J. Non-Cryst. Solids* **192-193** 222
- [23] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [25] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 767
- [26] Liu H, Claisse A, Middleburgh S C, Olsson P 2019 *J. Nucl. Mater.* **527** 151828
- [27] Henkelman G, Uberuaga B P, Jonsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [28] Srinivasu K, Modak B, Ghanty T K 2018 *J. Nucl. Mater.* **510** 360
- [29] Andersson D A, Tonks M R, Casillas L, Vyas S, Nerikar P, Uberuaga B P, Stanek C R 2015 *J. Nucl. Mater.* **462** 15
- [30] Claisse A, Schuler T, Lopes D A, Olsson P 2016 *Phys. Rev. B* **94** 174302
- [31] Zhou H, Li Y, Lu G 2016 *Comput. Mater. Sci.* **112** 487
- [32] Dang Q, Lin H, Fan Z, Ma L, Shao Q, Ji Y, Zheng F, Geng S, Yang S Z, Kong N, Zhu W, Li Y, Liao F, Huang X, Shao M 2021 *Nat. Commun.* **12** 6007

Xenon Dissolution and Diffusion in U_3Si_2 : The Influence of Aluminium Doping *

Feng XianYun ¹⁾, Gong LiuHai ¹⁾, Zou JiaJie ¹⁾, Chen LuYi ¹⁾, Ren Xianli

^{1)2)3)†}

1) (College of Materials Science and Metallurgical Engineering, Guizhou University,
Guiyang 550025, China)

2) (National Key Demonstration Platform for Anti-Fatigue Manufacturing Technology
(Key Cultivation), Guiyang 550025, China)

3) (Guizhou Provincial Engineering Laboratory for High-Performance Metal
Structural Materials and Manufacturing Technology, Guiyang 550025, China)

Abstract

U_3Si_2 is regarded as a highly promising accident-tolerant fuel because of its high uranium density, high thermal conductivity, and favorable thermophysical properties. Under irradiation, however, the accumulation, migration, and aggregation of fission-gas atoms, particularly Xe, can induce bubble formation, fuel swelling, and performance degradation. In this work, first-principles calculations based on density functional theory with the Hubbard correction (DFT+U) were performed to systematically investigate the dissolution, cluster formation, and diffusion behaviors of Xe in U_3Si_2 , as well as the effect of local Al doping on these processes. The results show that Xe has large positive dissolution energies at interstitial sites, indicating an extremely low interstitial solubility in U_3Si_2 . Among the interstitial configurations

considered, only the Int1 site can stably accommodate a Xe atom, whereas Xe atoms at the other interstitial sites are unstable after structural relaxation. In contrast, Xe is more favorably incorporated into vacancy defects because of the larger local free volume provided by vacancies. The calculated binding energies of Xe–Xe pairs at neighboring interstitial sites are negative, indicating that Xe does not spontaneously form stable diatomic clusters through an interstitial clustering mechanism in U_3Si_2 . Migration-barrier calculations further reveal a clear mechanistic difference in Xe diffusion. Interstitial diffusion involves relatively high migration barriers and pronounced anisotropy, whereas vacancy-assisted diffusion exhibits much lower barriers, indicating that vacancy-assisted migration is the dominant diffusion mechanism for Xe in U_3Si_2 . The introduction of Al further modifies the local behavior of Xe. Al doping lowers the dissolution energy of Xe at both interstitial and vacancy-related sites, reduces the local lattice distortion induced by Xe incorporation, and changes the Xe–Xe interaction at neighboring interstitial sites from repulsive to attractive. In addition, Al doping significantly decreases the migration barriers of representative interstitial and vacancy-assisted diffusion pathways, although it does not change the dominant role of the vacancy-assisted diffusion mechanism. These results indicate that local Al doping can promote the dissolution, cluster formation, and diffusion of Xe in U_3Si_2 , and may therefore accelerate the subsequent evolution of fission-gas behavior. This work clarifies the atomic-scale evolution characteristics of Xe in U_3Si_2 and reveals the potentially unfavorable effect of Al doping on the resistance of U_3Si_2 to fission-gas-induced swelling. The present results provide a theoretical basis for understanding

fission-gas behavior in U_3Si_2 -based fuels and for optimizing their performance as accident-tolerant nuclear fuels.

Key words: U_3Si_2 fuel, first-principles calculation, Xe dissolution and diffusion, Al doping, fission gas behavior

* Project supported by the Guizhou Province Basic Research Program General Project (Grant no. MS [2026] 168) and National Natural Science Foundation of China Young Scientists Fund (Grant no. 12105059), and Talented Program of Guizhou University (Project no. 20210032)

录用稿件，非最终出版稿