

Nonstoichiometric
Electronic Structure of Defects in Nonstoichiometric
Uranium Dioxide.

UO_{2+x} tight-binding supercell (interstitial) (gap)	$^1)$, $^1)$, $^1)$ $^1)$ $^2)$	$^1)$, $^1)$ $^1)$ $^1)$	$^2)$	電子構造* 點缺陷 150 1
--	---	------------------------------------	-------	--------------------------

(2:2:2 2:1:2)
ab initio pseudopotential
 (supercell)
 Willi
 (dislocation)
 $\gamma \text{f UO}_2$

Abstracts

In order to clarify the defect structure of UO_{2+x} , two types of defect clusters, the 2:2:2 and 2:1:2 clusters, are explored by both tight-binding and *ab initio* pseudopotential approaches. The supercell method with periodic boundary conditions, that is that the cell containing the defects is produced over the space, are employed. here we neglected the defect-defect interaction between two supercell. The calculational results of coordinates of atoms in those two structures were figured out by the total energy minimization method and we obtained approximately same results as those experimental defect structures of Willi. We simulated and examined with and without relaxation around defects and compare those two results. The local and total densities of states for uranium and two different types (dislocations and interstitials) of defect oxygen, O', O'' are calculated. The defect calculation shows that defect levels are pinned within the band gap and the conductivity of uranium dioxides can be explained by the hopping of electron between neighboring atoms.

I. 서 론

핵연료중에서 이산화 우라늄은 핵적 특성이 좋을 뿐 아니라, 높은 온도와 각종 결함에 따른 지구력과 안정성이 뛰어나 해서 핵연료로서의 재료특성, 즉 소결온도, 분위기 및

첨가제 그리고 시료의 미세구조에 따른 전기전도도의 특성등에 대해 매우 활발하게 연구되어왔다.¹⁻⁴

본 연구에서는 이산화 우라늄내의 결함구조 (2:2:2 및 2:1:2 구조)에 따른 전자상태를 이론적으로 규명하기 위하여 tight-binding 방법과 *ab initio* potential 방법을 병행하여 이용하였다. 특히 결함(defects)이 들어오기 전과 후의 차이, 그리고 두 결함사이의 근본적인 차이를 추적함으로써 시료의 결함에 따른 물리 및 화학적 특성을 비교 분석 하였다.

II. 이론적 계산

1. Tight-binding 방법

Tight-binding 방법은 다른 곳에서 상세히 다루었으므로 여기에서는 그 계산과정을 간략히 기술한다.⁵ Tight-binding 방법은 먼저 bulk 상태의 전자상태를 LCAO에 의해 결정파동함수를 결정하여 Schrodinger 방정식으로부터 고유치와 고유함수를 결정한다. 이로부터 bulk 상태를 결정한 후 결함이 들어 왔을 때의 전자의 상태변화는 Dyson 방정식을 통하여 Green 함수를 결정 함으로서 추적할 수 있다. 즉,

$$G = G^{(0)} + G^{(0)} V G \quad (1)$$

여기서 $G^{(0)}$ 는 LCAO에 의해 계산된 결함이 없는 결정에 대한 Green 함수이고, V 는 결함에 따른 결함 페텐셜이다. 따라서 총상태밀도 $\rho(E)$ 는 위식의 Green 함수로부터 구하여진다. 즉,

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Tr} \operatorname{Im} |G(E)| \quad (2)$$

2. *Ab initio* Pseudopotential 방법

Pseudopotential은 core(core+core 전자)와 원자가 전자(valence electron)사이의 상호작용을 각운동량 1에 의존하는 유효 페텐셜(effective potential)로 시뮬레이션한 것이다. 이러한 시뮬레이션에 의해서 물리적으로 의미는 많지 않으면서도 문제를 복잡하게하는 core를 문제에서 제거 시킬 수 있으며 평면파의 중첩으로 원자가 전자(valence electron)의 파동함수 $|\Phi\rangle$ 를 유효페텐셜(pseudopotential)에 일치하도록 결정한다. 즉,

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle - \sum_C |C\rangle \langle C| |\Phi\rangle \quad (3)$$

여기서 $|C\rangle$ 는 core 전자의 파동함수이고 $|\Phi\rangle$ 는 core와 직교하는 평면파의 중첩으로 표현된 pseudo-wave-function이다. 그러면 수학적으로 pseudopotential은 Schrodinger방정식

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ps}(r) + V_{hxc}[n_{ps}(r)] \right\} \Psi = e_{ps} \Psi \quad (4)$$

에서 결정된다. 여기서 V_{hxc} 는 V_H 와 V_{xc} 의 합으로서 V_H 는 Hartree 에너지이고, V_{xc} 는 exchange and correlation 에너지이다. V_{ps} 는 core와 가전자 사이의 pseudopotential이다. 이 pseudopotential을 결정하는 방법에 따라 empirical, semi-empirical, model pseudopotential

및 ab initio pseudopotential 방법 등이 있다. 이 계산방법은 물질의 물리적 특성의 이론적 접근에서 tight-binding 방법과 더불어 가장 활발히 이용되는 방법중의 하나이다.⁶⁻⁹ 본 계산에서는 ab-initio 방법으로 pseudopotential를 결정하였고 이로부터 total energy

$$E_{tot} = E_{kin} + E_H + E_{ec} + E_{cc} + E_{xc}(n) \quad (5)$$

를 계산하였다. 여기서 E_{kin} 은 상호작용을 생각지 않은 전자의 운동에너지, E_H 는 Coulomb 전자-전자간 상호작용에너지 (Hartree energy), E_{ec} 은 전자-이온간의 에너지, E_{cc} 은 이온-이온간의 에너지(Ewald energy), 그리고 E_{xc} 는 exchange-correlation 에너지이다. 각 Car-Parrinello (molecular dynamics) ,

$$\mu\Psi = -H\Psi_i + \sum_j A_{ij}\Psi_j \quad (6)$$

⁶ (block diagram) . 1
Kresse group computer code(VASP)

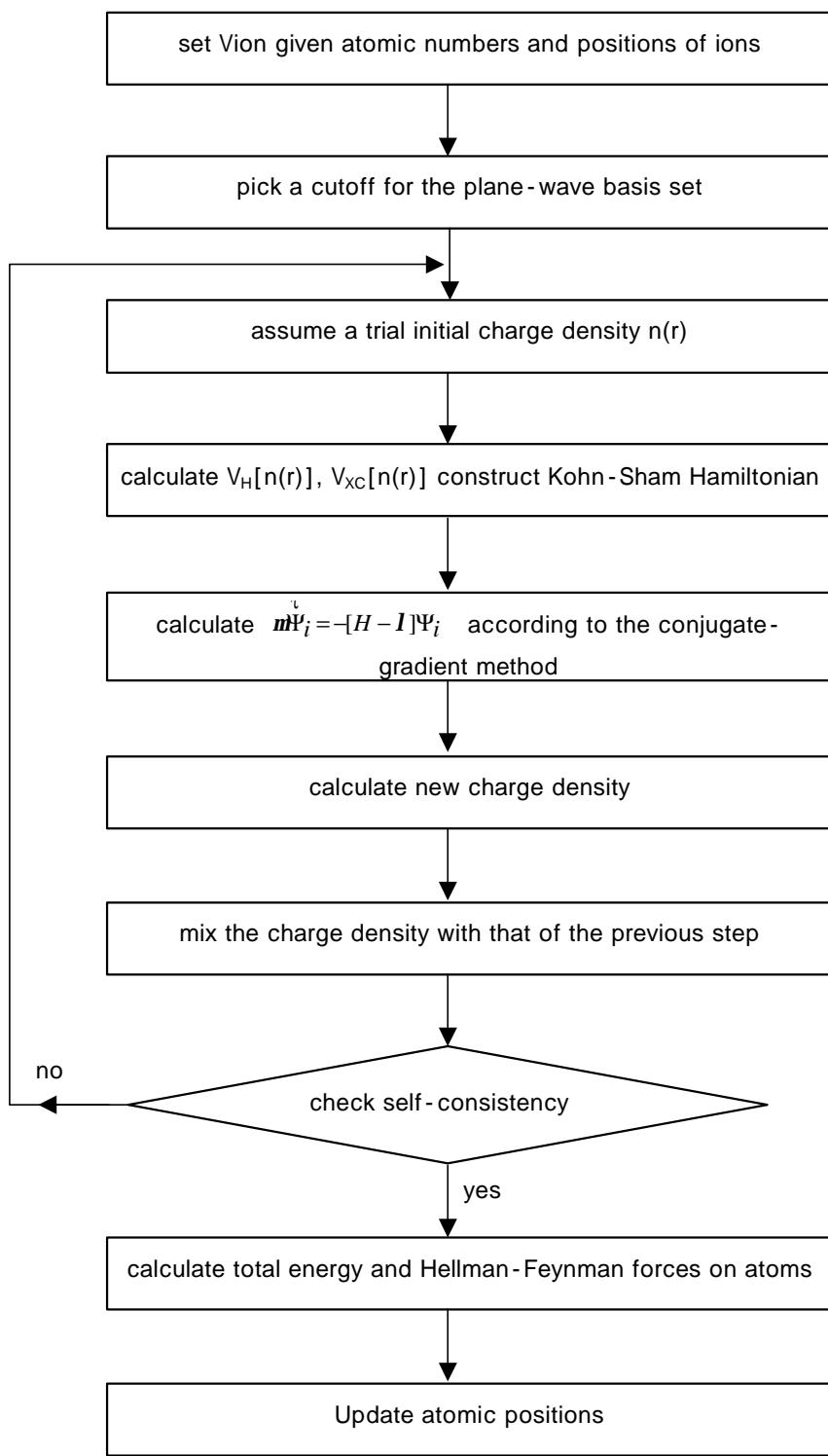


Fig. 1 Flow chart describing the computational procedure.

3. 缺陷構造; 2:2:2 構造 2:1:2 構造

Willi가
supercell) UO_2 total energy minimization 3 1^{-3} (2x2x1
,
mechanism

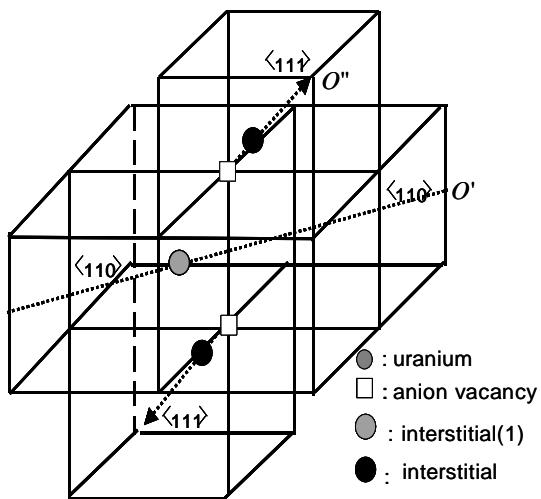


Fig. 2. 2:1:2 cluster

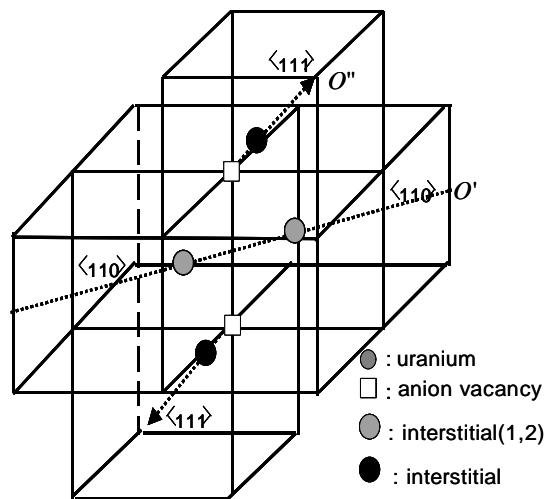


Fig. 3. 2:1:2 cluster

III.

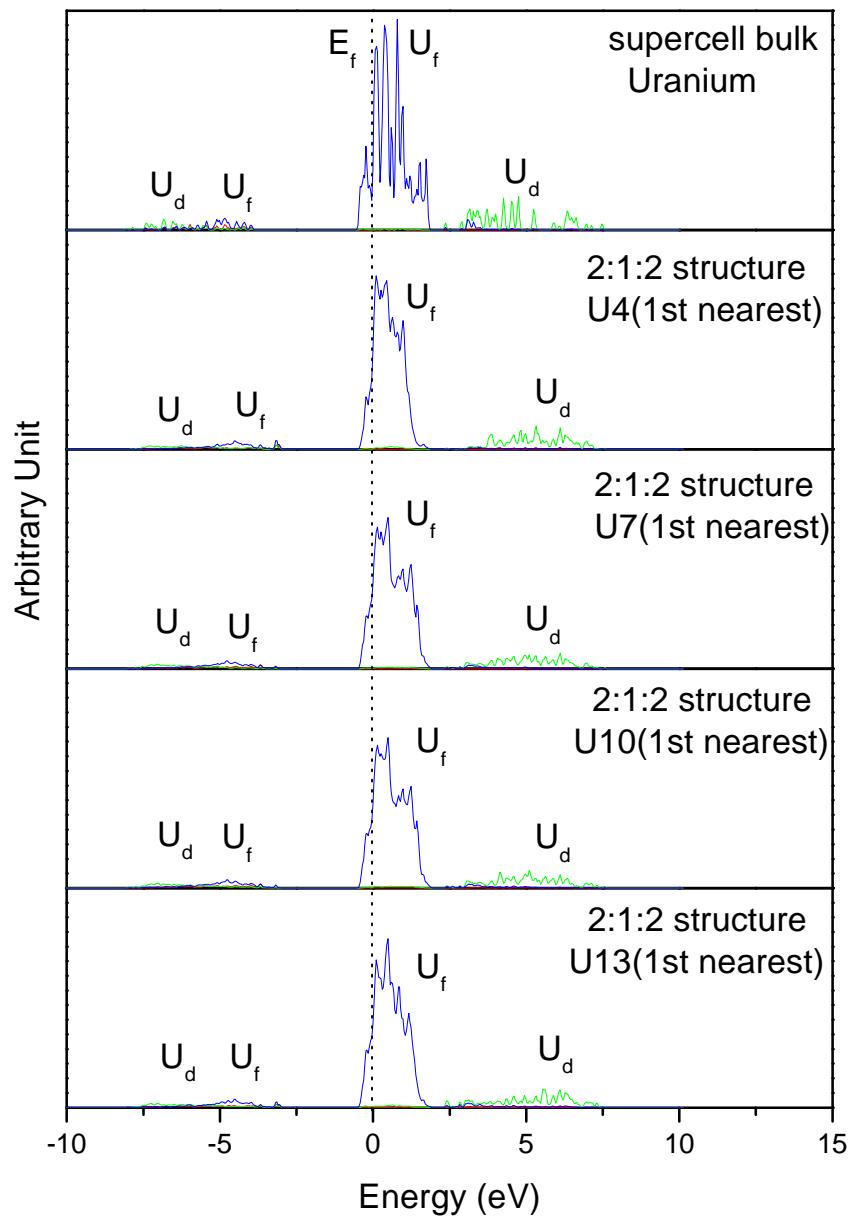
(i). Tight-binding

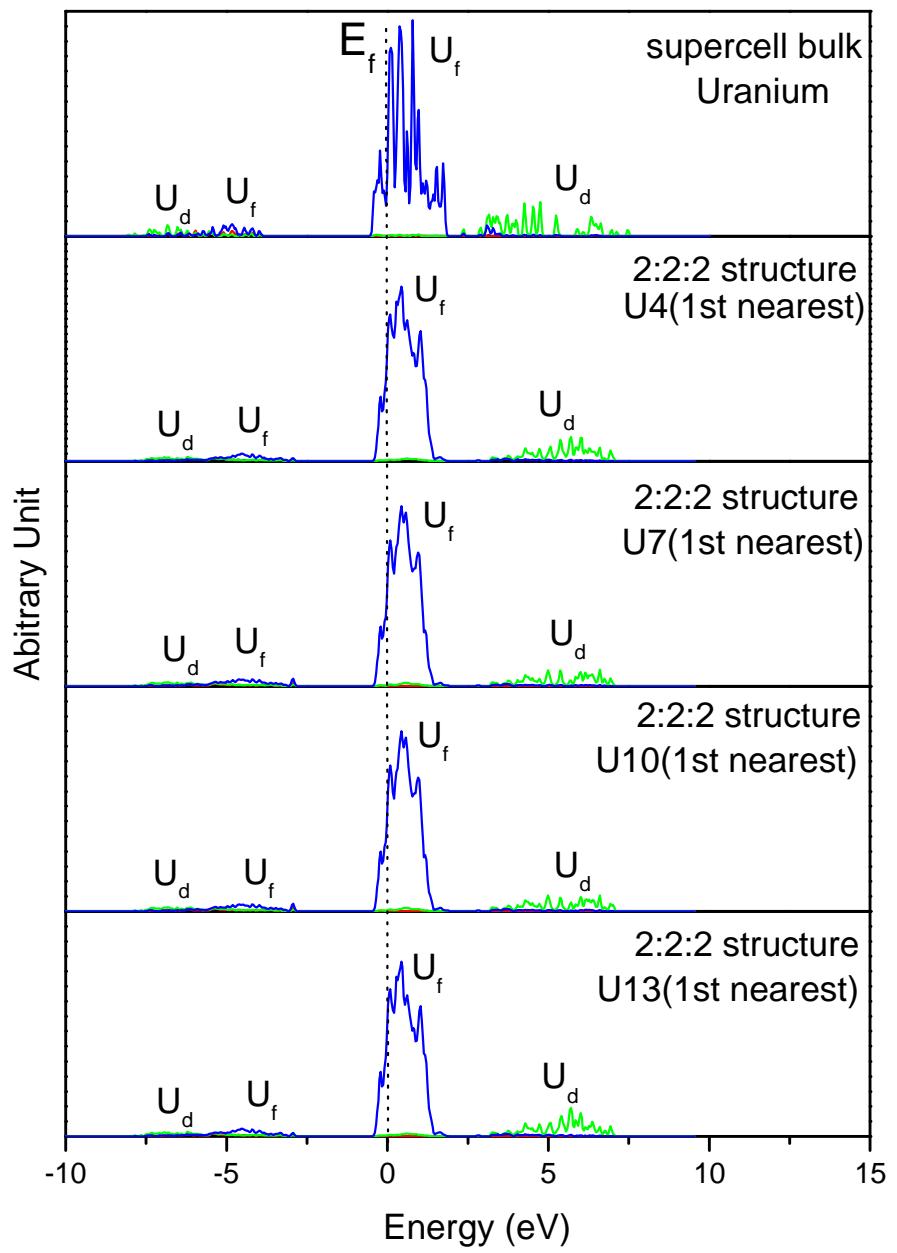
2:2:2 2:1:2 tight-binding

2:1:2 cluster					
orbitals	$\text{U}_{5\text{f}}$	$\text{U}_{7\text{p}}$	$\text{U}_{6\text{d}}$	$\text{O}'_{2\text{p}}$	$\text{O}''_{2\text{p}}$
energy (eV)	-3.2	0.2	1.0	-3.2	-6.0

2:2:2 cluster					
orbitals	$\text{U}_{5\text{f}}$	$\text{U}_{7\text{p}}$	$\text{U}_{6\text{d}}$	$\text{O}'_{2\text{p}}$	$\text{O}''_{2\text{p}}$
energy (eV)	-1.7	1.5	2.5	-1.7	-4.2

Table.1 Locations of peak in the local density of states for both clusters.





(b).

Total minimization

3

2:1:2 structure		x	y	z
Interstitial(O'(1))		0.86	0.86	0.5
		0.93	0.93	0.5
2:1:2 structure		x	y	z
Interstitial(O''(1))		0.89	1.11	0.14
		0.84	1.15	0.05
Interstitial(O''(2))		1.11	0.89	0.86
		0.84	1.15	0.95

2:2:2 structure		x	y	z
Interstitial(O'(1))		0.86	0.86	0.5
		0.84	0.84	0.5
Interstitial(O'(2))		1.14	1.14	0.5
		1.16	1.16	0.5
2:2:2 structure		x	y	z
Interstitial(O''(1))		0.89	1.11	0.14
		0.85	1.15	0.07
Interstitial(O''(2))		1.11	0.89	0.86
		0.85	1.15	0.93

(*)

-A01-03-002-1-2)

(NO.M2-0104-03-0003-01

1. B. T. M. Willis, *Nature* **197**, 765(1963).
2. B. T. M. Willis, *J. Physique* **29**, 431(1964)
3. B. T. M. Willis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **83**, 1078(1987); *Acta Cryst. A* **34**, 88(1978)
4. C. R. A. Catlow, Nonstoichiometric Oxides ed. O. Toft Sorensen, Academic Press (1981), Chap. 2.
5. Y. S. Yun, K. Park, H. Lim and K-W. Song, *J. Korean Nuclear Soc.* **34**, 202 (2002).
6. M.C. Payne et al., *Rev. Modern Phys.* **64**, 1045 (1992)) and references therein.
7. H. Lim, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **51**, 17755(1995)
8. H. Lim, E. Kaxiras, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **52**, 17231(1995)
9. H. Lim, K. Cho and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **53**, 15421(1996)
10. G. Kresse and J. Furthmuller, *Computational Materials Science* **6**, 15(1996) and references therein.