

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 결정과동함수를 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,

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

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

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{TrIm} | G(E) | \quad (2)$$

2. *Ab initio* Pseudopotential 방법

Pseudopotential은 core(핵+core 전자)와 원자가 전자(valence electron)사이의 상호작용을 각운동량 l 에 의존하는 유효 퍼텐셜(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 유효퍼텐셜(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) ,

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

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

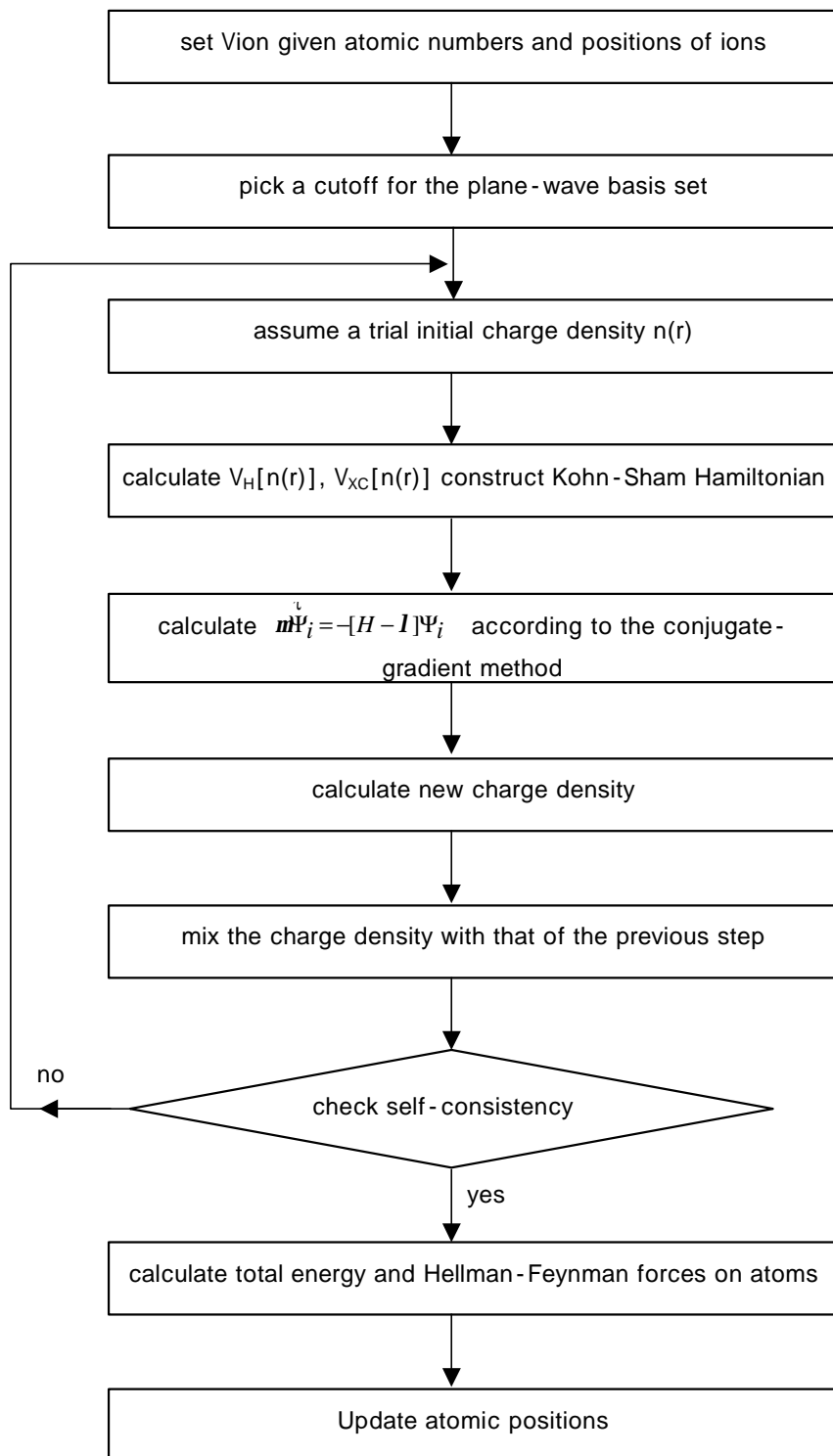


Fig. 1 Flow chart describing the computational procedure.

3. 缺陷 構造; 2:2:2 構造 2:1:2 構造

Williga UO₂ . 3 . 1-3 (2x2x1
 supercell) total energy minimization
 mechanism

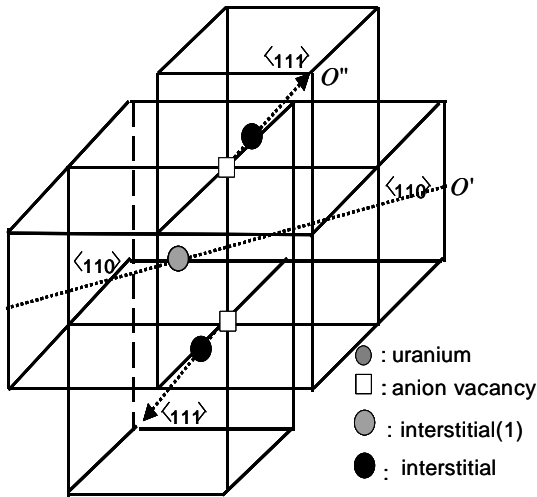


Fig. 2. 2:1:2 cluster

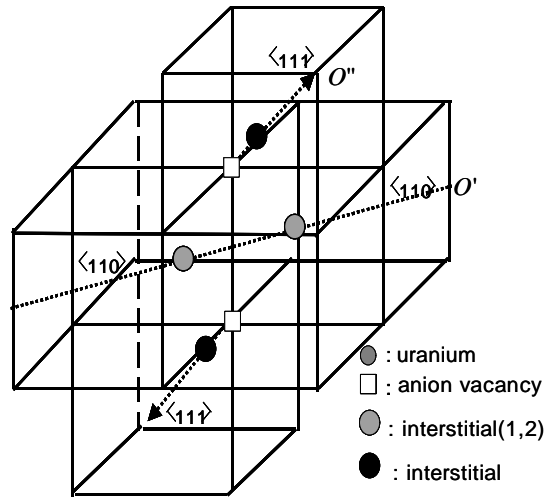


Fig. 3. 2:1:2 cluster

III.

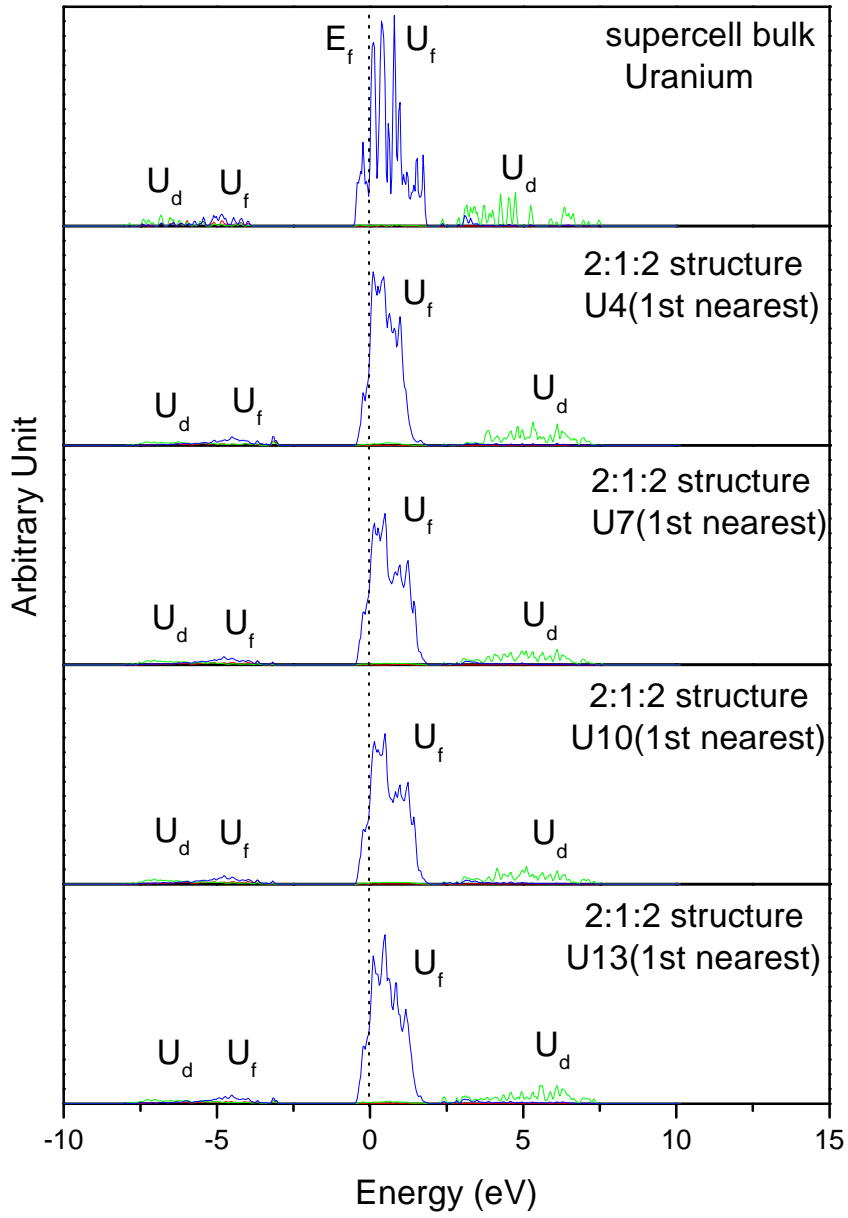
(i). Tight-binding

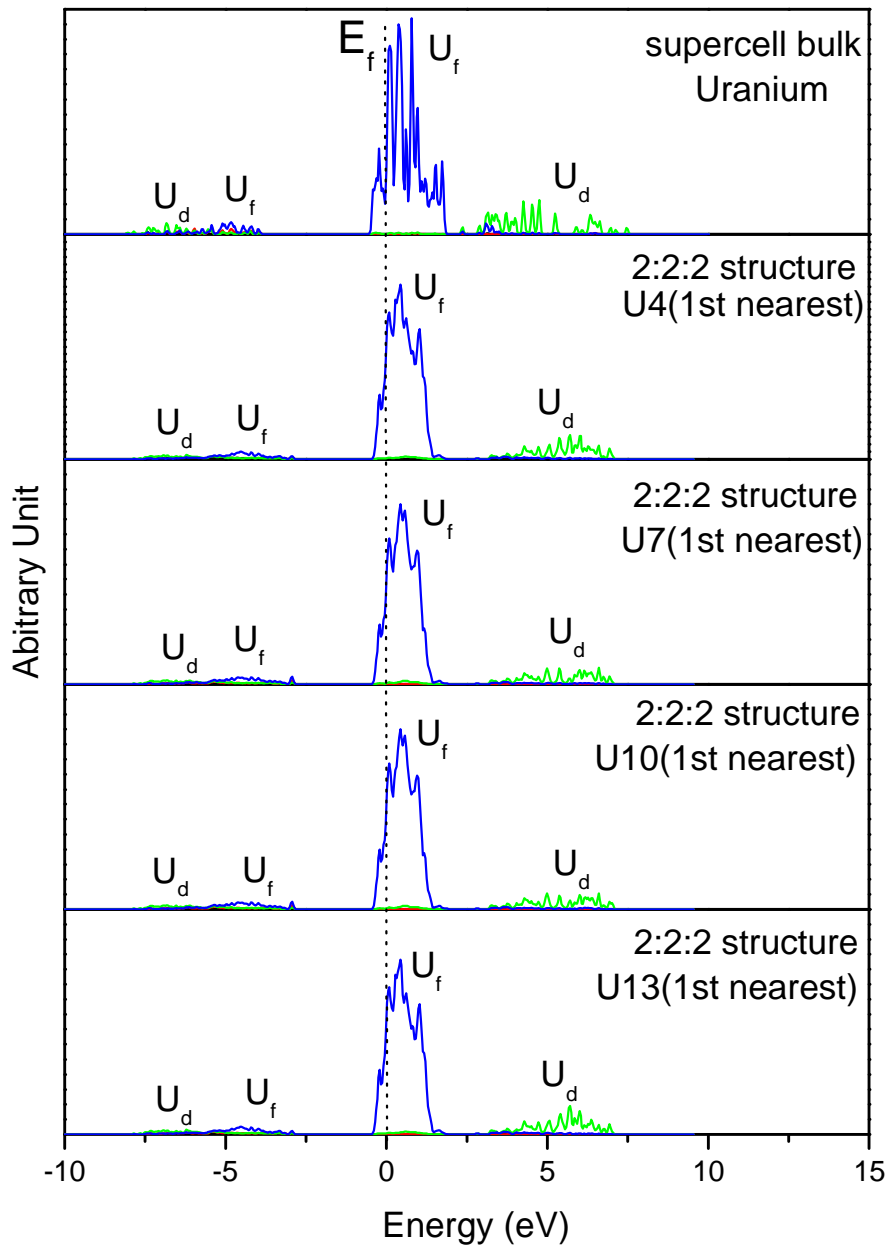
2:2:2 2:1:2 tight-binding

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

2:2:2 cluster					
orbitals	U _{5f}	U _{7p}	U _{6d}	O' _{2p}	O'' _{2p}
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.