

2001 춘계 학술발표회 논문집
한국원자력학회

우라늄계 산화물의 전자구조
The Electronic Structure of Uranium Dioxides

윤연숙¹⁾, 박광현¹⁾, 임현화¹⁾, 송근우²⁾

¹⁾경희대학교
경기도 용인시 기흥읍 서천1리

²⁾한국 원자력 연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

우라늄계 산화물의 bulk 상태의 전자구조는 시료내의 각종결함에 따른 물리적인 상태를 이해하는데 결정적인 역할을 한다. 이러한 국소 결함이나 불순물들의 mechanism을 이해하기 위하여 먼저 단일전자 근사에 대한 tight-binding 방법으로, 우라늄 원자에 대해서는 s, p, d, 및 f 궤도를, 산소원자에 대해서는 s, p 및 d 궤도를 기저함수로 하여 UO₂의 에너지 밴드를 계산하였다. 이들 계산결과는 다른 실험이나 이론적 계산 결과와 잘 일치함을 보였고, 이를 통하여 각종 결함상태를 계산하기 위한 tight-binding 파라미터를 계산하였다.

Abstract

The details of the electronic structure of the perfect crystal provides a critically important foundation for understanding the various defect states in uranium dioxide. In order to understand the local defect and impurity mechanism, we calculate the energy bands of UO₂ in the one-electron approximation, using a semiempirical tight-binding model with s, p and d orbitals for oxygen atoms, and s, p, d and f orbitals for uranium atom. These calculated bands are in quite good agreement with experimental results and other calculations. We determined the tight-binding parameters by comparing our calculation with other results of *ab initio* calculations.

I. 서론

이산화 우라늄에 대한 관심은 재료로서의 다양한 물리 및 화학적 특성이 존재하는 것과 아울러 이 산화물이 핵연료로서의 재료특성 때문이다. 이의 전자구조는 점유된 상태에 대해서는 XPS^{1,2} 및 RPS³에 의해서 추적하고 점유되지 않은 상태에 대한 정보는 XAS⁴⁻⁷ 등에 의해 얻는다.

본 연구에서는 먼저 이들 실험결과를 바탕으로 이론적 계산에 의해 결합이 없는 UO₂의 전자구조를 구하고 이로부터 아직도 어떤 통일된 설명이 존재하지 않는 UO₂내의 여러가지 형태의 결합상태에 대한 물리 및 화학적 특성을 규명하는데 있다. 이를 위해 먼저 UO₂의 전자구조 계산은 tight-binding 방법에 의해 에너지 밴드를 계산했고 이들과 실험 및 다른 이론적인 계산들과 비교함으로써 tight-binding 파라미터들 결정했다. UO₂ 내의 각종 결합에 따른 구조특성은 이들 파라미터를 기초로 하여 진행되며 본 논문에서는 일차적으로 tight-binding 방법에 따른 에너지 밴드의 결과를 발표한다.

II. 본론 및 계산방법(Calculational details)

Bulk상태의 UO₂의 전자구조를 계산하기 위하여 위의 실험 결과들에 의해서 얻은 결정구조를 바탕으로 UO₂내의 우라늄 원자와 산소원자 사이의 결합특성을 결정한다. 이를 통하여 tight-binding 모델의 기저함수(원자궤도)를 선택하여 Shrodinger 방정식을 풀브로서 에너지 밴드를 결정한다. 이들을 순서에 따라 정리하면 아래와 같다.

II-1. 결정구조

이산화 우라늄 결정은 실온에서 CaF₂ 구조를 하고있고 Fm3m 공간군(space group)에 속한다.⁸⁻¹⁰ 격자상수는 $a=5.47 \text{ \AA}$ 이며 이 격자는 fcc 양이온 격자로써 모든 사면체 자리가 산소로 채워진 구조를 이루고있다. 따라서 각 양이온 주위에 입방구조 대칭을 이루고있으며 우라늄 원자는 000+f.c. 에 산소원자는 $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ +f.c. 위치에 있다. 즉 각 수소원자는 2.37 Å 에 4개의 우라늄 원자에 둘러쌓여있고 2.70 Å 에 6개의 두번째 원자인 산소원자가 놓여있다^{11,12}. 각각의 우라늄원자는 2.37 Å 의 거리에 8개의 산소원자가 있고 두번째 인접원자로 3.82 Å 에 12개의 우라늄원자가 있다(그림 II-1, II-2 참조) .

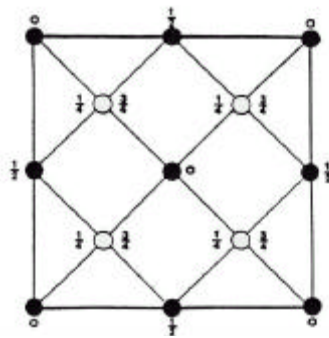


그림 II-1 CaF₂ 구조의 입방단위포에서 입방체면에 사영시킨 원자들의 위치.
 $\frac{1}{2}$ 에 위치한 원자는 위에 표시된 평면 아래에 위치해있다.

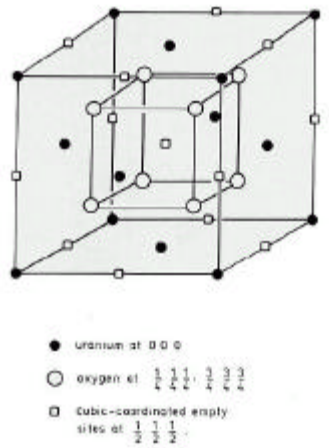


그림 II-2 틈새홀(interstitial hole)을 포함한 UO₂ 단위포

II-2. 결합특성

UO₂ 계산에 대한 tight-binding 모델의 기저(LCAO)로 우라늄과 산소의 어떤 궤도들을 포함시킬 것인가? 액티나이드 원소들은 86개의 전자를 가진 코어(quasi-random core)는 7s6d5f 각의 원자가 전자들에 의해 둘러 쌓여 있다. 따라서 비록 UO₂가 이온결합성 반도체 이기는 하지만 우라늄-산소 결합에서 부분적인 공유결합성(covalency)이 나타날 것이 예상된다. 즉, 우라늄 원자(7s²5f³6d)가 산소원자와(2s²2p⁴) 결합을 이루면서 우라늄의 전자들이 부분적으로 주변의 산소원자로 옮겨갈 것이고 따라서 U^{m+} 이온을 얻게 될 것이다. 여기서 n의 값은 본질적으로 화학양론(stoichiometry)에 의존하게 된다. 아울러 서로 유사한 에너지 고유치를 갖는 원자 궤도들은 상대적으로 유효중복(effective overlap)이 나타날 것이고 따라서 새로 형성되는 혼성궤도에서 공유결합의 특성이 나타날 것이다. 그러나 많은 실험 결과

들은 플루토늄에 이르기까지 가벼운 actinide 원소에 대한 5f전자들은 편역성(itineracy)을 갖으나 우라늄에서는 매우 국소화된 비결합 5f 궤도들이, 즉 비편재성(locality)이 존재할 것이라는 내용이 발표되었다^{6,9}. 다시 말해서 원자번호가 커짐에 따라 5f궤도가 공간에서 국소화되어 결합형성에 큰 기여를 하지 못하리라는 것이 예상된다(core궤도로 취급할 수가 있다). 실제로 액티나이드 산화물(actinide oxide)에서 5f전자의 결합에 대한 역할이 아직까지는 명확하게 규명되어 있지 않으며 따라서 본 계산에서는 먼저 우라늄 5f궤도를 포함하지 않고 계산한 후, 이를 포함하여 계산한 결과와 비교 검토할 것이다. 이를 바탕으로 tight-binding 모델의 기저궤도(basis orbitals)는 산소원자에 대해서는 2s, 2p, 3d 궤도를, 우라늄 원자에 대해서는 5f, 6p, 6d, 7s 궤도를 택하여 계산하였다.

II-3. 에너지 밴드계산

에너지밴드를 통한 전자구조의 계산은 고체물리학에서 가장 기본적이며 핵심적인 문제중의 하나이다. 이는 다체문제를 일체문제화 하는 과정에서 적절히 선택된 일체퍼텐셜(one-body potential) 과 Shrodinger 방정식을 풀기 위하여 선택되는 기저함수(basis function) 을 결정하는 문제와 직결되어있다. 따라서 전통적으로 이 문제에 접근하는 방법은 고체 내에서 퍼텐셜을 결정하는 방법과 그 퍼텐셜을 결정하기 위한 기저함수의 선택에 따라 분류된다. 실제로 이 두 가지는 서로 독립된 것이 아니다. 왜냐하면 선택된 퍼텐셜에 따라 기저함수가 달라지기 때문이다. 이들을 크게 분류 하면 다음과 같다.

- (1). LCAO 또는 LMTO
- (2). Augmented Plane Wave Method
- (3). Orthogonal Plane Wave Method
- (4). Green Function Method (KKR)
- (5). Pseudopotential Method

이를 퍼텐셜을 결정하는 방법에 따라 구별하면

- (1). 자기무당착(Self-Consistent)계산; 제일원리에 의한 *ab initio* 계산
- (2). 반경험적(Semi-empirical) 또는 현상론적(Phenomenological) 계산; 실험결과를 이용
- (3). 특수 퍼텐셜(ad hoc potential)에 의한 계산 ; 시료의 특성에 따라 적절한 퍼텐셜 이용

등으로 분류할 수 있다. 최근에는 Kohn-Sham 의 밀도이론을 위의 계산방법과 접목 시킴으로서 훨씬 정교한 계산들이 이루어지고 있다.

액티나이드 산화물계의 기저상태(ground state)의 전자구조는 국소밀도근사(local density approximation)에 의한 LMTO(linear combination of muffin-tin orbitals)에 의해 계산되었고^{13,14} 각모델 퍼텐셜(shell-model potential)에 의한 UO₂의 bulk상태와 각종 결합들의 특성은 Catlow등에 의해 이루어졌다¹⁵⁻¹⁸.

전자구조에 대한 임의의 이론적 모델의 타당성은 그들의 계산 결과가 실험결과와 일치하는 데서 결정된다. 이러한 의미에서 tight-binding 모델은 전자구조를 계산하는 데 실험 결과들을 활용시켜 반 경험적 계산을 함으로써 다른 이론적인 모델보다 장점을 갖게 된다. 예를 들어 이 모델의 파라 미터들은 화학결합의 기원이나 강도 등을 추적하는 데에 상대적 장

점을 갖고 있다. 물론 제일의 원리로부터 자기 무당착(self-consistent)한 계산을 통한 국소 밀도근사(LDA)보다는 정교함이 미치지 못한다. 그렇지만 이 국소밀도근사 역시 시료의 기저상태에 대해서는 매우 좋은 결과를 얻을 수 있으나 여기상태(excited state) 등에 대해서는 그 정교함이 떨어지고 있다. 무엇보다도 tight-binding 방법은 그 계산의 용이성 때문에 대부분이 일차적이고 지배적인 물리적 기원이나 의미를 추적하는 데에 많이 이용된다. 이러한 이유에서 우리는 먼저 LCAO방법에 의해 본 연구에서는 UO₂의 전자상태와 결합상태 등을 계산하고, 필요에 따라 *Ab initio* pseudopotential 모델에 의한 전에너지(total energy)의 계산을 하고자 한다¹⁹⁻²¹.

Tight-binding 하밀토니안 행렬은

$$H\alpha_i, \beta_j(\vec{k}) = \sum_l \langle \alpha_i | H | \beta_j, l \rangle \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \quad (2-1)$$

로 주어진다. 여기서 α 와 β 는 단위포 내에 j번째 원자와 최인접원자(또는 이온)i의 궤도를 표시하고 대각선 성분은 원자에너지로서 위의 표II-1에 주어진대로 이다. 원자간 행렬성분 $\langle \alpha_i | H | \beta_j, l \rangle$ 은 tight-binding행렬과 i원자로부터 j원자까지의 상대좌표에 의해서 결정된다²²⁻²⁴. 최인접 원자내의 tight-binding행렬성분은

$$V_{llm} = \eta_{llm} \frac{\hbar^2}{m_e d^2} (l, l' = s, p; m = \sigma, \pi, \delta) \quad (2-2)$$

$$V_{ldm} = \eta_{ldm} \hbar^2 \frac{r_d^{\frac{3}{2}}}{m_e d^{\frac{7}{2}}} (l, l' = s, p; m = \sigma, \pi, \delta) \quad (2-3)$$

$$V_{ddm} = \eta_{ddm} \hbar^2 \frac{r_d^3}{m_e d^5} (m = \sigma, \pi, \delta) \quad (2-4)$$

로 주어진다. 여기서 m_e 는 전자의 질량이다. 이 모델에 의하면 행렬 성분은 두 인접 원자간 거리 d의 멱에 비례한다²²⁻²⁴. 그들 상호작용의 크기는 차원이 없는 수 η_{llm} 에 비례한다. 여기서 l은 첫번째 원자의 궤도(s, p, d 또는 f 궤도)를 l'은 두번째 원자의 궤도를 표시하고 m은 총 각운동량의 상호작용(σ , π 또는 δ 결합)을 나타낸다. 따라서 이들 $\eta_{ss\sigma}$, η_{pds} 로 주어지는 강도 파라미터(strength parameter of interaction)들은 LMTO-LDA 모델에 의해 계산한 에너지 밴드와 비교(fitting) 함으로 결정했다. 이를 통하여 결정된 Hamiltonian 행렬에 대한 고유치와 고유함수는 Schrodinger 방정식 (2-5)식에 의하여 구해지고, 이들 고유치와 고유함수로부터 Brillouin 영역(그림 II-3) 내에서 밴드를 구성하고 아울러 원자가와 상태 밀도등이 결정된다.

$$H(\vec{k})\Psi(\vec{k}, n) = E(\vec{k}, n)\Psi(\vec{k}, n) \quad (2-5)$$

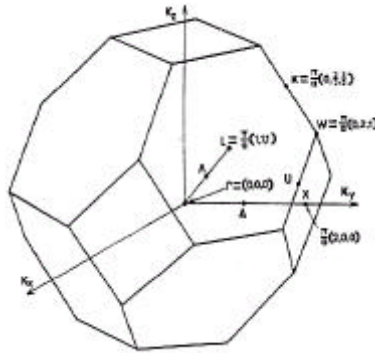


그림 II-3. 대표적인 대칭점의 좌표를 나타낸 CaF₂ 구조의 제1 Brillouin 영역. 에너지밴드는 이들 대칭선에 따라서 결정된다.

II-4. 원자가전자(atomic valence).

한 원자의 원자가는 화합물에서 결합과 화학양론(stoichiometry)에 대한 화학적 정보를 제공하는 중요한 물리적 양이다. 따라서 UO₂에 대한 U⁴⁺와 O²⁻의 원자는 UO₂에서 화학양론에 대한 정보를 준다. 따라서 우리는 특정중성원자의 고체내의 결합에 의한 전하의 변화를 계산하였다. 즉, 임의의 중성원자가 고체를 구성할 경우, 화학결합에 의하여 전하의 이동이 일어난다.

이때 각 원자의 원자가는

$$\Delta n_i = n_i - 2 \sum_{k, \alpha, n}^{E(\vec{k}, n) \leq E_F} W_k | \Psi_i^\alpha(\vec{k}, n) |^2 \quad (2-6)$$

로 주어진다.

여기서 n_i 는 자유원자 i 의 원자가이고 $\Psi_i^\alpha(\vec{k}, n)$ 은 이 원자의 α 궤도에 대응하는 파동함수이다. 그리고 그 합은 \vec{k} 벡터의 N 개에 대한 증가평균(weight average)이다. 따라서 Δn_i 은 어떤 특정원자 i 의 모든 원자가에 대한 전하이다. 이로부터 동일 원자 내에서 서로 다른 궤도의 상대적인 점유율도 결정할 수 있다. 이에 대한 일차계산도 앞에서 언급한 대로 f 궤도를 포함하지 않은 계산에서 이루어졌으나, f 궤도를 포함한 계산을 한 후에 그 물리적 의미를 추적하고자 한다.

II-5. 상태밀도 (density of states)

두 스핀방향에 대한 국소상태밀도 $\rho(E)$ 는 Green 함수 $G_0(E)$ 로부터

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi} \text{TrIm} | G^{(0)}(E) | \quad (2-7)$$

에 의해서 구했다. 여기서 Green함수는 스펙트럼형의 표현, 즉

$$G^{(0)}(E) = \sum_{\vec{k}, n} W_{\vec{k}} \frac{\Psi^+(\vec{k}, n) \Psi(\vec{k}, n)}{E - E(\vec{k}, n) + i\delta} \quad (2-8)$$

로 주어진다. $E(\vec{k}, n)$ 과 $\Psi(\vec{k}, n)$ 은 Schrodinger방정식의 n번째 고유치와 고유함수이며 Brillouin영역내의 증가(weight) $W_{\vec{k}}$ 를 가진 벡터점(N=20)들에 대한 합이다.

로렌츠형의 결과를 위하여 (2-8)식의 분모에서 $\delta=0.2$ eV로 놓았다. Fermi 에너지는 단지 총 상태밀도를 적분함으로써 구했고 Fermi에너지의 상태밀도 $\rho(E_F)$ 는 Fermi에너지 부근의 상태에 대한 물리적 정보를 준다.

현재 이 Green함수의 결정이 완전하게 완료되지 못한 상태이다.

III. 계산결과

III-1. Tight-binding 파라미터

우라늄과 산소원자의 유효원자 에너지 파라미터 $\epsilon_s, \epsilon_p, \epsilon_d$ 및 ϵ_f 는 UO_2 에 대한 LDA에너지 밴드계산 결과 (2)와의 비교(fitting)에 의해서 구했으며 앞에서 언급한대로 f궤도 국소화 특성으로 인하여 일차적으로 f궤도를 코어(core)상태로 보아 무시하고 계산하였다. 계산에 적용한 데이터는 다음 표III-1과 같다.

	ϵ_s (eV)	ϵ_p (eV)	ϵ_d (eV)
uranium	-8.2	-3.5	-2.7
oxygen	-14.0	-9.5	-5.2

표III-1 UO_2 에 대한 Tight-binding 파라미터

III-2. 강도 파라미터

위에서 언급한대로 상호작용의 크기를 나타내는 단위가 없는 강도 파라미터(strength parameter of interaction) η_{ss}, η_{pdo} 등은 LMTO-LDA모델에 의해 계산한 에너지 밴드와 비교(fitting) 함으로 결정했다. 여기서 l, l' 은 각운동량 양자수(s,p,d,f)를 나타내고 m은 각운동량의 상호작용에 따른 결합(σ, π, δ)등을 나타낸다.

$\eta_{ss\sigma} = -1.1$	$\eta_{sp\sigma} = 0.9$	$\eta_{pd\sigma} = 1.5$
$\eta_{sp\pi} = -0.6$	$\eta_{sd\sigma} = -1.6$	$\eta_{pd\pi} = -2.5$
$\eta_{pd\pi} = 1.4$	$\eta_{dd\pi} = -16.2$	$\eta_{dd\pi} = 8.75$

표III-2 UO₂에 대한 강도 파라미터

III-3. 에너지밴드

위에서 상세히 언급한대로 f궤도를 포함시키지않고 계산된 에너지밴드를 그림 III-1에 도시하였다. 이 밴드는 LMTO 계산 결과와 거의 일치 함을 보임으로서 우리가결정한 UO₂에 대한 tight-binding 파라미터가 정확했음을 나타낸다. 이들 파라미터를 바탕으로 하여 원자가전자, Green함수를 통한 상태밀도 등이 계산될 것이다. 이들 계산은 현재 진행 중에 있고 머지않아 결과가나오리라고 기대한다.

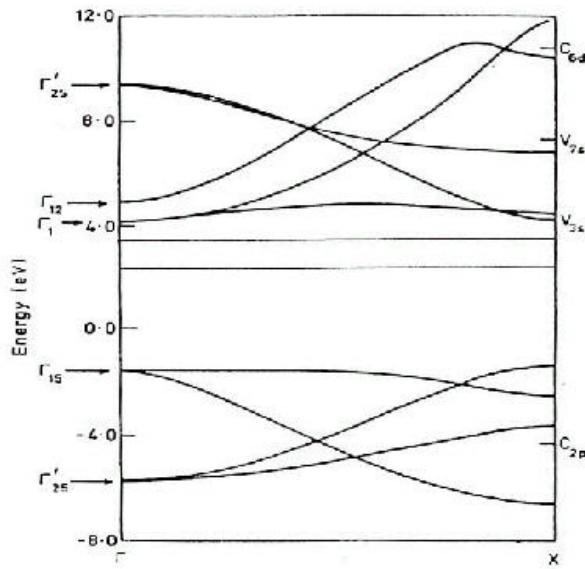


그림 III-1 UO₂ 에너지밴드

감사의 글

본 연구는 원자력 중장기 사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Y. Baer and J. Schoenes, Solid State Commun. **33**, 885(1980)
2. O. Gunnarsson, D. D. Sarma, F. U. Hillebrecht and Schoenhammer, J. Appl. Phys. **63**, 3676(1988)
3. L. E. Cox et al., Phys. Rev. B **35**, 5761 (1987) and references therein
4. J. Schoenes, J. Physique. Coll. **41** (supplement6) C5 31 (1980)
5. G. Chauvet and R. Baptist, Solid State Commun. **43**, 793 (1982)
6. J. Guo et al., Phys. Rev. B **39**, 6125(1989)
7. E. A. Hurson, J. J. Rehr and J. J. Bucher, Phys. Rev. **52**,
8. M. T. Hutchings et al., J. Phys. C, **17**, 3903(1984)
9. B. T. M. Willis, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **83**, 1073(1987)
10. F. Jollet et al., J. Phys. Condens. Matter. **9**, 9393(1997) and references therein
11. R. W. G. Wyckoff, Crystal Structure, 2nd ed., Interscience, New York (1963)
12. D. Cherns et al., Phil. Mag. A **46**, 849(1982)
13. P. J. Kelly and M. S. S. Brooks, J. Phys. C, **13**, L939 (1987)
14. P. J. Kelly and M. S. S. Brooks, J. Chem. Soc. Faraday Trans.2, **83**, 1189(1987)
15. C. R. A. Catlow, Solid State Ionics **8**, 89(1983) and reference therein
16. R.A. Jackson, A.D. Murray, J.H. Harding and Catlow, Phil. Mag. A **53**, 27(1986)
17. C. E. March and C. R. A. Catlow, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 2 **83**, 1157(1987)
18. C. R. A. Catlow, Proc. R. Soc. A, **353**, 533(1997); Ibid **364**, 473(1978) and references therein
19. De Vita et al., Phys. Rev. Lett. **68**, 3319 (1992)
20. M. J. Gillan et al., Phil. Mag. B, **69**, 879(1994)
21. M.C. Payne et al., Rev. Modern Phys. **64**, 1045(1992) and references therein
22. J. C. Slater and G. F. Koster Phys. Rev. **94**, 1498(1954)
23. W. A. Harrison, Structure and the Properties of Solids, Freeman, San Francisco (1980)
24. H. Lim and E. R. Allen, J. Vac. Sci. Tech., A **4**, 2328(1986)