

# UO<sub>2</sub> 的电子结构及光学性质的第一性原理研究\*

陈秋云<sup>†</sup> 赖新春 王小英 张永彬 谭世勇

(表面物理与化学国家重点实验室, 绵阳 621907)

(2009 年 8 月 22 日收到; 2009 年 11 月 4 日收到修改稿)

采用局域自旋密度近似 (LSDA) 和有效库仑相关能 ( $U$ ) 方法研究了 UO<sub>2</sub> 的晶格参数、能带结构和光学常数. 计算得到的 UO<sub>2</sub> 晶体的晶格常数为 5.40 Å, 带隙宽度为 1.82 eV, 正确预测了 UO<sub>2</sub> 的反铁磁性半导体基态性质. 能带结构和介电函数的分析结果表明, 铀的 6d 电子在晶体场中发生劈裂形成两个能级, 与实验结果较为符合.

**关键词:** LSDA +  $U$ , UO<sub>2</sub>, 光学性质, 电子结构

**PACC:** 7125, 7820D, 7115Q

## 1. 引 言

UO<sub>2</sub> 是轻水反应堆里常用的核燃料, 它可以产生连续裂变产物, 却不会引起点阵常数的显著变化, 且其化学稳定性很好, 在核工业和核能源领域中被广泛应用<sup>[1]</sup>. 美国 BYU EUV 团队<sup>[2]</sup> 的研究表明, UO<sub>2</sub> 除了具有良好的核性能外, 还具有优良的光学性质, 在 EUV (extreme ultraviolet) 领域中有较为广泛的应用. 在 EUV 领域及软 X 射线领域, 基于 U 的薄膜材料被认为是高反射镜面涂层的优良替代材料<sup>[3]</sup>. 在二十世纪九十年代, 几支研究团队对由 U 及其化合物薄膜制成的镜面体进行研究, 结果表明某些 U 化合物和 UO<sub>2</sub> 可以作为天文物理应用领域及同步辐射装置中良好的高反射率镜面体材料<sup>[2, 4, 5]</sup>. 关于 UO<sub>2</sub> 光学性质的实验研究, 早在 1978 年, Schoenes<sup>[6]</sup> 就通过制备 UO<sub>2</sub> 单晶, 测定了其在 0—13 eV 内的介电函数和反射率. 但是在理论研究方面, 由于 U 元素 5f 电子的特殊性和复杂性, 目前还未见关于 UO<sub>2</sub> 光学性质的较详细的报道. 锕系前几个元素 (包括 U) 的 5f 电子比较弥散, 一般来说会参与成键. 后面的元素, 5f 轨道紧缩, 事实上从 Am ( $Z=95$ ) 开始, 5f 轨道已经开始局域化. 5f 电子在局域与非局域之间摇摆使得在利用第一性原理来研究锕系元素时变得非常困难. 传统的密度泛函方法, 在局域密度近似 (LDA) 或者广义梯度近似 (GGA) 下处理 UO<sub>2</sub> 时, 会得到铁磁性的金属态, 而实

际上, UO<sub>2</sub> 是反铁磁的绝缘体, 带隙为  $2.1 \pm 0.1$  eV. 造成这个结果的主要原因是没有考虑 UO<sub>2</sub> 电子之间非常强的关联效应和 5f 电子之间的强库仑相互作用. 早期的研究中, Petit 等<sup>[7]</sup> 和 Freyss 等<sup>[8]</sup> 利用含有 24 个原子的超晶胞来模拟计算 UO<sub>2</sub> 中缺陷的性质. 他们的这项工作是首次对 UO<sub>2</sub> 进行的第一性原理计算, 证明了密度泛函理论 (DFT) 可以成功用来预测实验的趋势. Konstantin 等<sup>[9]</sup> 首次采用了杂化 DFT 方法成功预测了 UO<sub>2</sub> 的反铁磁性绝缘性质, 在此基础上计算得到的能隙、态密度和点阵常数与实验符合很好. Petit 等<sup>[7, 8, 10]</sup> 使用 LDA 和 GGA 方法预测 UO<sub>2</sub> 中点缺陷的形成能, 其结果与实验测量结果符合很好, 但是他们得到的 UO<sub>2</sub> 为金属态. Nerikar 等<sup>[11]</sup> 利用 SP-GGA +  $U$  ( $U$  为有效库仑相关能) 的方法成功预测出了反铁磁性绝缘态的 UO<sub>2</sub>, 并计算了其中带电点缺陷的形成能.

目前还没有建立在非金属基态基础上关于 UO<sub>2</sub> 光学性质的报道. 本文主要采用 LSDA +  $U$  方法研究了 UO<sub>2</sub> 的晶格常数、能带结构和光学常数, 着重对其介电函数和反射率进行了详细分析, 并与一些实验结果进行了对比.

## 2. 计算模型及方法

### 2.1. 计算模型

UO<sub>2</sub> 属于 fcc 晶系, 所属空间群为 225- $Fm\bar{3}m$ .

\* 中国工程物理研究院科学技术发展基金 (批准号: 2009B0301037) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: qiuyun1026@yahoo.cn

U 和 O 原子的特征坐标分别是: U (0, 0, 0), O (0.25, 0.25, 0.25),  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $a = b = c = 5.468 \text{ \AA}$ , 其晶体结构如图 1 所示. 其中, U 原子形成面立方点阵, O 原子形成简单立方点阵, 并位于 U 原子的四面体间隙处.

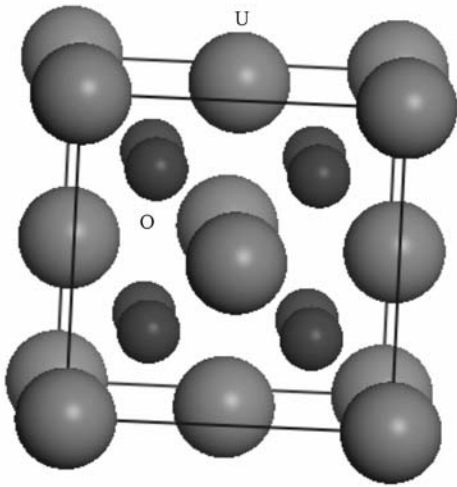


图 1  $\text{UO}_2$  的晶体结构

## 2.2. 计算方法

文中所有的计算工作都是由 Material studio 4.4 中的 CASTEP<sup>[12]</sup> (Cambridge serial total energy package) 软件完成的. CASTEP 软件是一种基于 DFT 的从头算量子力学程序: 利用平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换关联势由 LDA 或 GGA 进行描述. 它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法.

计算用的晶格参数都为实验值, 计算中选用 GGA 及超软赝势 (Ultrasoft) 对  $\text{UO}_2$  的晶体结构进行优化, 再利用 LSDA +  $U$  的方法对优化后的结构进行能带结构、态密度以及光学性质的计算. 平面波截断能量  $E_{\text{cut}} = 390 \text{ eV}$ , 自洽收敛精度为每原子  $5 \times 10^{-7} \text{ eV}$ , 原子间相互作用力收敛标准为  $0.01 \text{ eV/nm}$ , 单原子能量的收敛标准为每原子  $5 \times 10^{-6} \text{ eV}$ , 晶体内应力收敛标准为  $0.02 \text{ GPa}$ . 布里渊区的积分采取  $8 \times 8 \times 8$  的特殊  $K$  点对全布里渊区求和, 能量计算都在倒易空间中进行. 结构优化完成的标志是四个参数均达到或优于收敛标准, 计算结果令人满意.

## 3. 计算结果及讨论

### 3.1. 晶体结构优化

为了验证计算所选取的参数, 通过对  $\text{UO}_2$  的晶体结构进行几何优化, 计算出  $\text{UO}_2$  的晶格参数和禁带宽度, 与其他学者所得结果的比较见表 1.

表 1  $\text{UO}_2$  的晶格常数及禁带宽度计算值及与文献结果的比较

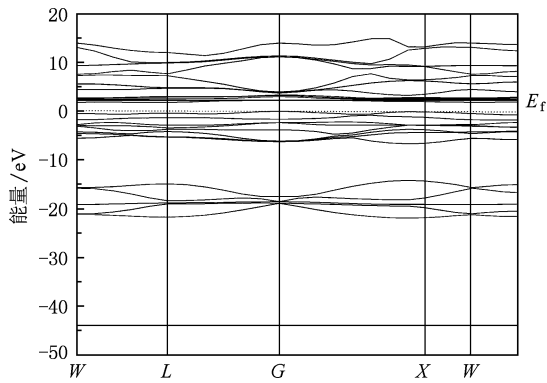
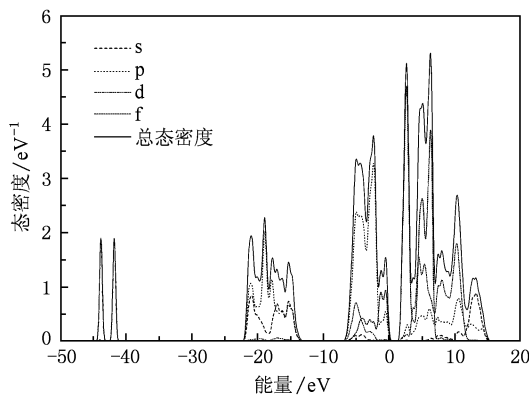
	方法	点阵参数/ $\text{\AA}$	带隙宽度/eV
实验 <sup>[6]</sup>		5.470	2.00
Freyss 等 <sup>[8]</sup>	GGA	5.400	0.00
Dudarev 等 <sup>[13]</sup>	LMT0-LSDA + $U$	5.370	2.10
Gupta 等 <sup>[14]</sup>	PAW-SP-GGA + $U$	5.552	1.80
Nerikar 等 <sup>[11]</sup>	PAW-SP-GGA + $U$	5.490	1.92
本文工作	LSDA + $U$	5.400	1.82

通过对模型的结构优化, 得出了优化后的  $\text{UO}_2$  的晶格常数:  $a = b = c = 5.40 \text{ \AA}$ , 计算出带隙宽度为  $1.82 \text{ eV}$ , 其几何优化结果与 Freyss 等<sup>[8]</sup> 和 Dudarev 等<sup>[13]</sup> 的结果及实验结果比较接近, 带隙宽度的计算值与 Gupta 等<sup>[14]</sup> 的计算结果比较接近, 比实验值  $2.0 \text{ eV}$  偏小. 需要特别指出的是, 无论采用 GGA 还是 LDA, 计算出的禁带宽度大多比实验值小. 因为 GGA 和 LDA 是交换-关联泛函的初级近似, 在这种近似下, 某处的交换-关联能仅是该处电子密度的泛函, 忽略周围电子的影响, 从而造成了禁带宽度的较大低估.

### 3.2. 能带结构和态密度

在对  $\text{UO}_2$  的晶体结构进行了几何优化的基础上, 我们对其能带结构和态密度进行了进一步的计算. 选择 U 的  $6s^2 6p^6 7s^2 5f^2 6d^2$  和 O 的  $2s^2 2p^4$  电子作为价电子, 考虑到 U  $5f$  电子的强关联相互效应, 引入有效库仑相关能  $U = 4.0 \text{ eV}$ . 图 2 为计算得到的  $\text{UO}_2$  的能带结构示意图, 我们对其费米面附近的能带进行了放大, 图中虚线代表费米面.

图 3 为  $\text{UO}_2$  的电子态密度图, 图中分别显示了  $\text{UO}_2$  的总态密度和分波态密度. 从电子态密度分布曲线可以得知  $\text{UO}_2$  的禁带宽度为  $1.82 \text{ eV}$  左右, 这与前面的能带图是相对应的. 由态密度曲线可以看出价带主要由 U  $5f$  和 O  $2p$  轨道组成; 导带由 U  $6d$  和 U  $5f$  轨道组成. 在  $-44 \sim -41 \text{ eV}$  之间, 主要是

图2  $\text{UO}_2$  的能带结构图 带隙为 1.82 eV图3  $\text{UO}_2$  的电子态密度

由 U 的  $6s^2$  电子组成, 态密度曲线比较尖锐, 说明其为原子态的轨道, 未形成能带. 从图 3 可以看出,  $\text{UO}_2$  主要有两大价带:  $-22 \sim -13$  eV, 主要是由 U 的 6p 轨道和氧的 2s 轨道组成;  $-7 \sim 0$  eV, 主要是由 O 的 2p 轨道, 少量 U 的 5f 电子轨道及 6d 电子轨道组成. 值得注意的是 O 的 2p 轨道态密度较高, 容易发生向 6d 以及 5f 轨道的跃迁.

### 3.3. $\text{UO}_2$ 的光学性质

#### 3.3.1. 介电函数

在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介电常数  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  来描述. 介电函数  $\varepsilon(\omega)$  描述了系统对电磁波辐射的线性响应, 它支配着电磁波在介质中的传播行为. 总的来说,  $\varepsilon$  与电子与光子的相互作用密切相关, 作为沟通带间跃迁物理过程与固体电子结构的桥梁, 通过它可以方便地得到其他各种光谱信息<sup>[15]</sup>.

介电函数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  主要表征了电子的占有态

和非占有态之间的跃迁. 计算得到  $\text{UO}_2$  的能带结构以后, 根据直接跃迁概率的定义可以推导出介电函数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$ , 再由克喇末-克朗尼格 (K-K) 色散关系得到介电函数实部  $\varepsilon_1(\omega)$ , 进而推导出光学常数 ( $n, k$ ) 以及反射率<sup>[16,17]</sup>. 计算所得  $\text{UO}_2$  的介电函数如图 4 所示.

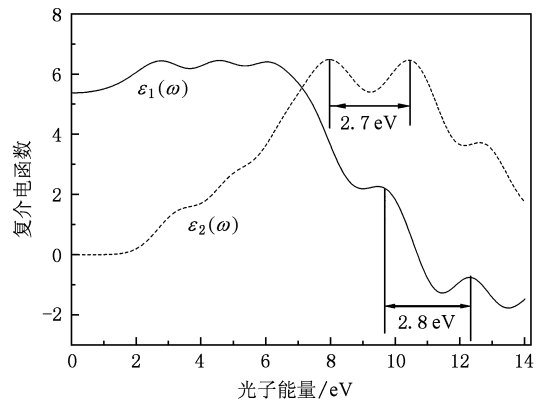
图4  $\text{UO}_2$  晶体的复介电函数

图 4 为计算得到的  $\text{UO}_2$  晶体的复介电函数的实部和虚部随能量变化情况,  $\varepsilon_2$  的吸收边从大约 1.8 eV 左右开始, 表明  $\text{UO}_2$  的光学带隙为 1.8 eV 左右, 与能带结构的计算结果符合. 第一个峰值位置出现在 3.0 eV 左右, 在 4.8 eV 左右出现一个肩峰, 后面几个吸收峰的主要位置为 7.8, 10.5 和 12.7 eV. 值得注意的是, 7.8 和 10.5 eV 两个峰之间的能量差为 2.7 eV. 对照  $\varepsilon_1$  图, 峰值出现在 2.7, 4.5, 6.3, 9.5 和 12.3 eV 位置处, 峰 9.5 和 12.3 eV 的能量差为 2.8 eV. Schoenes<sup>[6]</sup> 通过实验研究发现, U 的 6d 电子在晶体场中发生劈裂, 形成  $t_{2g}$ ,  $e_g$  两个能级, 能量差为 2.8 eV. 对照我们的计算结果, O 的 2p 电子向 U 的 6d 轨道跃迁, 形成 7.8 和 10.5 eV 的两个峰. 在  $\varepsilon_1$  曲线上峰 9.5 和 12.3 eV 之间的能量差, 对应 U 的 5f 电子向 6d 轨道的跃迁. 与 Schoenes<sup>[6]</sup> 的实验结果相比, 我们计算所得到的 U 的 6d 轨道的劈裂能与他们的实验结果非常符合. 表 2 为计算得到的  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  峰值位置及其与实验结果的比较. 从表 2 可以看出, 计算得到的  $\varepsilon_2$  峰值位置与实验结果较为符合, 但  $\varepsilon_1$  的计算结果除了峰位 1 接近外, 其他的几个峰与实验结果均有所偏差. 同时我们对  $\varepsilon_1$  的计算结果中, 在大约 6.3 eV 处多出了一个肩峰. 出现这些差异的原因主要有两点: 1) 在本文的计算中我们采用的是 LSDA + U 的方法, 它计算得到的是 0 K 温度下晶体的性质, 而实验则一

般是在常温下进行,不同的温度下,晶体性质会表现出一定的差异. 2)理论计算针对的是理想的  $\text{UO}_2$  晶体,而实验采用的样品是切割出的  $\text{UO}_2$  单晶<sup>[6]</sup>,其表面会有一些缺陷存在,同时内部也会不可避免地含有一些杂质,这些都会对其光学性质产生一定的影响.

表2  $\text{UO}_2$  介电函数计算值与 Schoenes<sup>[6]</sup> 实验值的特征峰位置

	峰位 1/eV	峰位 2/eV	峰位 3/eV	峰位 4/eV
$\epsilon_1$ (实验)	2.6	5.9	7.5	10.3
$\epsilon_1$ (计算)	2.7	4.5	6.3	9.5
$\epsilon_2$ (实验)	3.05	5.85	7.95	10.75
$\epsilon_2$ (计算)	3.3	5.0	8.0	10.5

### 3.3.2. 反射率

图5为计算得到的  $\text{UO}_2$  的反射率. 从图中可以

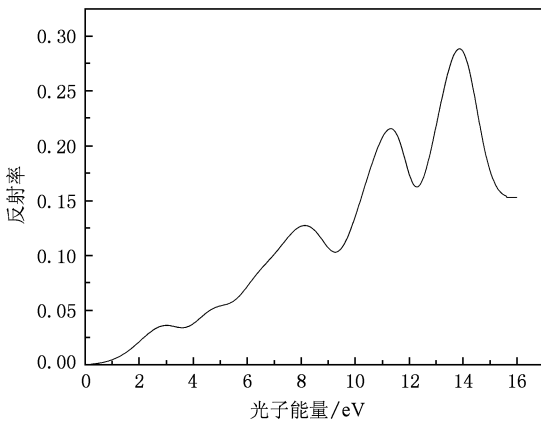


图5  $\text{UO}_2$  晶体的反射率

看出,在大约 0.15 eV 处,反射率从 0 开始缓慢增加. 第一个极大值出现在大约 2.6 eV 处,紧接着在 5.0, 8.1, 11.3 和 13.8 eV 处分别出现了反射率的极大值,最后一个极大值出现处反射率接近 30%. 在能量大于 13.8 eV 时,反射率出现了快速下降. Schoenes<sup>[6]</sup> 实验得出的  $\text{UO}_2$  单晶的反射率曲线中,峰值出现位置分别为 2.6, 5.5, 8 和 11.7 eV. 我们计算得到的反射率的峰位置与 Schoenes 的实验结果比较接近. 但是计算得到的反射率的绝对值大小相对偏小.

## 4. 结 论

采用基于 DFT 的平面波赝势方法和 GGA 方法对  $\text{UO}_2$  的晶体结构进行了优化,然后利用 LDA 方法对其能带结构、态密度及光学性质进行了计算. 考虑了自旋极化,并引入有效库仑相关能  $U = 4.0$  eV,成功得出了接近绝缘态的  $\text{UO}_2$  其带隙宽度为 1.82 eV,与实验结果 2.0—2.1 eV 较为接近. 这说明采用平面波赝势方法处理 U 这种具有 5f 电子的强关联电子体系是可行的. 对于  $\text{UO}_2$  晶体的光学性质的计算,从复介电函数的分析结果可以得出 U 的 6d 轨道的劈裂能,与实验结果符合较好.  $\epsilon_2$  曲线的峰值位置与实验得到的峰值位置较为接近,  $\epsilon_1$  曲线的峰值位置出现了一定的偏差. 计算得到的反射率的峰值位置与实验结果较为符合.

[1] Sari C, Benedict U, Blank H 1970 *J. Nucl. Mater.* **35** 267  
 [2] Allred D D, Squires M B, Turley R S, Cash W, Shipley A 2002 *Conference on X-Ray Mirrors, Crystals and Multilayers* Seattle, Washington, July 10—11, 2002 p212  
 [3] Artiukov I A, Fechtcheko R M, Udovskii A L, Uspenskii Yu A, Vinogradov A V 2004 *Nucl. Instrum. Meth. A* **517** 372  
 [4] Oliphant D 2000 *M. S. Thesis* (Provo: Brigham Young University) 63  
 [5] Artiukov I A, Chefonov O V, Gilev O N 2007 *Nucl. Instrum. Meth. A* **575** 249  
 [6] Schoenes J 1978 *J. Appl. Phys.* **3** 1463  
 [7] Petit T, Lemaignan C, Jollet F, Bigot B, Pasturel A 1998 *Philos. Mag. B* **77** 779  
 [8] Freyss M, Petit T, Crocombette J P 2005 *J. Nucl. Mater.* **347** 44  
 [9] Konstantin N K, Gustavo E S, Richard L M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 266402

[10] Crocombette J P, Jollet P, Nga L T, Petit T 2001 *Phys. Rev. B* **64** 104107  
 [11] Nerikar P, Watanabe T, Tulenko J, Phillpot S R, Sinnott S 2009 *J. Nucl. Mater. B* **384** 61  
 [12] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2127  
 [13] Dudarev S L, Manh D N, Sutton A P 1997 *Philos. Mag. B* **75** 613  
 [14] Gupta F, Brillant G, Pasturel A 2007 *Philos. Mag.* **87** 2561  
 [15] Xing H Y, Fang G H, Zhang Y, Zhao D G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 455 (in Chinese) [邢海英、范广涵、章勇、赵德刚 2009 物理学报 **58** 455]  
 [16] Peng L P, Xu L, Yin J W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1585 (in Chinese) [彭丽萍、徐凌、尹建武 2007 物理学报 **56** 1585]  
 [17] Wang Y X, Wang C L, Zhong W L, Zhao M L, Li J C, Xue X Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 0214 (in Chinese) [王渊旭、王春雷、钟继烈、赵明磊、李吉超、薛旭艳 2004 物理学报 **53** 0214]

# First-principles study of the electronic structure and optical properties of $\text{UO}_2$ \*

Chen Qiu-Yun<sup>†</sup> Lai Xin-Chun Wang Xiao-Ying Zhang Yong-Bin Tan Shi-Yong

(*National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, Mianyang 621907, China*)

(Received 22 August 2009; revised manuscript received 4 November 2009)

## Abstract

The electronic structure and optical properties of  $\text{UO}_2$  are investigated using the first principles density functional method within local-spin density approximation (LSDA), and the Coulomb correlation energy ( $U$ ) is used to calculate the lattice constant, energy band structure and optical properties of  $\text{UO}_2$ . The calculated lattice constant is 5.40 Å, and the band gap is 1.82 eV. We succeeded in predicting the correct anti-ferromagnetic insulating ground state of uranium dioxide. By analyzing the energy structure and dielectric function, we find that in uranium ions the 6d band splits into two sub-bands, which is in agreement with experimental results.

**Keywords:** local-spin density approximation +  $U$ ,  $\text{UO}_2$ , optical properties, electronic structure

**PACC:** 7125, 7820D, 7115Q

\* Project supported by the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2009B0301037).

<sup>†</sup> E-mail: qiuyn1026@yahoo.cn