

二氧化铀电子结构和弹性性质的第一性原理研究

范航 王珊珊 李玉红

Study on the electronic structure and elastic constants of uranium dioxide by first principles

Fan Hang Wang Shan-Shan Li Yu-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 097101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.097101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Mg₂Si 化合物在静水压下的电子输运性能研究

Electron transport properties of Mg₂Si under hydrostatic pressures

物理学报.2015, 64(7): 077103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077103>

B, P 掺杂 β -Si₃N₄ 的电子结构和光学性质研究

Electronic structures and optical properties of boron and phosphorus doped β -Si₃N₄

物理学报.2015, 64(6): 067102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067102>

N/Cu 共掺杂锐钛矿型 TiO₂ 第一性原理研究

First-principles study of N/Cu co-doped anatase TiO₂

物理学报.2015, 64(4): 047101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047101>

MoSi₂ 薄膜电子性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic properties of MoSi₂ thin films

物理学报.2015, 64(4): 047102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047102>

金属 **Fe** 与间隙 **H** 原子相互作用的密度泛函研究

First principles investigation of interaction between interstitial hydrogen atom and Fe metal

物理学报.2014, 63(22): 227101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227101>

二氧化铀电子结构和弹性性质的第一性原理研究*

范航 王珊珊 李玉红†

(兰州大学, 核科学与技术学院, 兰州 730000)

(2014年10月6日收到; 2014年12月9日收到修改稿)

本文采用第一性原理的方法系统研究了 UO_2 的晶体结构、电子结构和弹性性质. 在计算中采用广义梯度近似结合Hubbard U 项描述电子的局域强关联效应. 首先通过计算能带带隙大小并与理论值比较的方法, 得到了合理的有效库仑相关作用能(U_{eff})的取值, 同时通过态密度的计算, 进一步验证了 U_{eff} 取值的合理性. 计算得到 UO_2 中U原子的 U_{eff} 值为3.30 eV ($U_{\text{eff}} = U - J$, $U = 3.70$ eV, $J = 0.40$ eV). 应用此参数计算得到的 UO_2 晶格常数为5.54 Å, 带隙宽度为2.17 eV. 该结果优于目前现有的研究结果, 同时在同样的 U_{eff} 值条件下计算所得到的弹性常数与实验值也符合得较好. 相较于之前的基于实验测量并分析得到的 U_{eff} 值, 我们所采用的方法在对 UO_2 性质描述上更为准确. 不同的有效库仑相关作用能取值下的态密度结果表明, 有效库仑相关作用能的大小可以影响铀原子5f电子轨道的分布.

关键词: DFT+ U , U_{eff} 值, UO_2 , 性质

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 81.40.Jj

DOI: 10.7498/aps.64.097101

1 引言

二氧化铀是一种最常用的核燃料, 大约95%的商用核反应堆都以此为燃料. 人们对它做了广泛的研究, 但是对于在高温高压高辐射环境下的核反应堆或核事故中的 UO_2 , 目前仍难以准确预测 UO_2 在这种极端情况下的性质^[1]. 计算机建模和理论模拟研究有着明显的优势, 可对 UO_2 的电子结构、缺陷、动力学、热力学性质以及扩散特性等性质进行深入研究^[2-5].

由于 UO_2 中的U原子存在5f层电子, 具有局域性和强关联作用, 利用传统的局域密度近似(LDA)或是广义梯度近似(GGA)方法都不能对其进行准确描述. 为了解决这个问题, 常常需要引入Hubbard U 项, 即有效库仑相关作用能(U_{eff}), $U_{\text{eff}} = U - J$. 对于铀原子, U 描述了铀原子5f轨道电子间的局域库仑相互作用效应, J 则为铀原子5f轨道电子间的局域交换作用效应. 目前已经有一些研究小组对其进行了一些研究, 并且取得了一些

研究结果. Nerikar等^[2]利用SP-GGA+ U 的方法成功预测出了反铁磁性绝缘态的 UO_2 . Kaurd等^[5]修正了 UO_2 的平衡晶格常数, 使 UO_2 热学性质的计算误差进一步缩小. 陈秋云等^[6]利用LSDA+ U 方法得到了 UO_2 反射峰位置与实验值较为一致的结果. Pang等^[7]则通过第一性原理计算模拟得到295 K和1200 K时的声子寿命, 其中1200 K时声子寿命比实验测量的结果偏大.

U_{eff} 的取值会影响所计算模拟材料的性质, 特别是电子结构和原子的位置. 但是目前各研究小组对 U_{eff} 数值的选取标准存在着不一致, 所以对于有效库仑相关能的研究很有必要. 在此之前国内外多数研究组均采用 $U = 4.5$ eV和 $J = 0.54$ eV^[2,4-7], 该取值是Kotani和Yamazaki基于对U原子4f芯能级XPS分析得到的^[8]. 但是这些研究, 在计算 UO_2 的态密度、电子密度、缺陷结构、平衡体积、相变压力等性质时, 都会存在一定的误差. 另外, 也有研究小组根据带隙宽度、平衡体积等性质对Hubbard U 项进行了研究^[3,9-11]. Lan等^[10]计算了不

* 国家自然科学基金(批准号: 11175076, 11475076)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liyuhong@lzu.edu.cn

同 U_{eff} 值下的 UO_2 晶格常数, 并选取 $U_{\text{eff}} = 4.0$ eV 进行了其他性质的计算, 但并未阐述选择该 U_{eff} 的物理思想. 以上研究结果都表明, 研究有效库仑相关能对 5f 电子的影响以及有效库仑相关能的合理取值对 UO_2 的理论计算很有必要. 因此, 我们通过计算一系列 U_{eff} 值下的带隙宽度, 对比带隙宽度与实验值, 得到了合理的 U_{eff} 值. 并通过计算态密度图, 与能带结构图进行对照, 以进一步验证了 U_{eff} 值的准确.

本文采用 DFT+ U 的方法研究 UO_2 , 首先对 U_{eff} 取值进行了探究, 然后在此基础上研究了 UO_2 晶体的晶体结构、电子结构和弹性性质, 并与其他研究小组的结果进行了对比.

2 理论模型及计算方法

2.1 理论模型

萤石结构的 UO_2 , 为面心立方 (fcc) 晶系, 其所属空间群为 225- Fmm . 晶格原胞包含一个铀原子和两个氧原子, 其特征坐标分别是 $\text{U}(0, 0, 0)$, $\text{O}(0.25, 0.25, 0.25)$, $(0.75, 0.75, 0.75)$. $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = c = 5.468$ Å. 其晶体结构如图 1 所示.

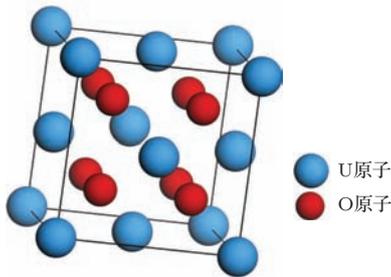


图 1 (网刊彩色) UO_2 晶体结构

Fig. 1. (color online) The unitcell structure of UO_2 .

2.2 计算方法

本文的所有计算均利用 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) 软件进行. 在计算中, 我们所采用的赝势是投影缀加平面波赝势 (PAW) [12,13], 离子和电子间的交换关联作用采用的是 Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) 方案. 我们选择 U 原子的 $6s^2$, $6p^6$, $5f^3$, $6d^1$ 和 $7s^2$ 电子为价层电子. 平面波截断能为 520 eV, 总能计算的收敛标准为 1×10^{-5} eV, 进行离子驰豫时采用共轭梯度算法 (conjugate-gradient algorithm), 布里渊区分割

时的特殊 κ 网格点取样采用 Monkhorst-Pack 方案, 自洽计算所使用的格点分割方案为 $8 \times 8 \times 8$, 非自洽计算所使用的格点分割方案为 $12 \times 12 \times 12$. 此外铀属于锕系元素, 有未填满的 5f 电子层并且具有磁性, 因此需要在计算中设置自旋极化. 投影的操作在实空间中进行, 并对投影操作进行了全优化. 我们首先优化晶胞的结构, 得到晶胞参数后, 再优化坐标, 在此基础上再计算单点能. 最后计算弹性性质, 和该体系的电子结构.

2.3 DFT+ U 方法

在处理强关联体系时候, 增加一个哈密顿量以处理 d/f 轨道的电子. 而对于 s 和 p 轨道, 则仍然用单电子近似的方法. 在 DFT+ U 方法中, 总能公式 [14] 如下:

$$E_{\text{tot}}[n(r)] = E_{\text{DFT}}[n(r)] + E_{\text{Hub}}[\{n_m^{I\sigma}\}] - E_{\text{DC}}[\{n^{I\sigma}\}], \quad (1)$$

$n(r)$ 为电荷密度, $n_m^{I\sigma}$ 是对 Hubbard 原子在 I 位的广义原子轨道占据, $n^{I\sigma} = \sum_m n_m^{I\sigma}$. 该方程中, $E_{\text{DFT}}[n(r)]$ 是 DFT 中的普遍能量函数, $E_{\text{Hub}}[\{n_m^{I\sigma}\}]$ 表示在位库仑相互作用, $E_{\text{DC}}[\{n^{I\sigma}\}]$ 是为避免前两项中同时被考虑的相互作用.

Dudarev 等 [15] 提出了描述 UO_2 中 U 原子 5f 电子的库仑相互作用的方法. 该方法的哈密顿量如下:

$$\hat{H} = \frac{\bar{U}}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma}, \quad (2)$$

式中 $\hat{n}_{m,\sigma}$ 表示磁量子数和自旋量子数分别为 m 和 σ 的电子的算符, f 轨道电子的库仑排斥作用通过 Hubbard U 值来体现, U 和 J 分别表示库仑和交换参数.

其能量泛函可以写为

$$E_{\text{LSDA}+U} = E_{\text{LSDA}} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{m,\sigma} [n_{m,\sigma} - n_{m,\sigma}^2]. \quad (3)$$

该能量泛函随着轨道的正交变换而变化, 我们可以分别用 ρ^σ 和 ρ^{σ^2} 代替 $n_{m,\sigma}$ 和 $n_{m,\sigma}^2$. ρ^σ 为 f 层轨道占有电子的密度矩阵, 上式可变为转动不变的

形式. 即为

$$E_{\text{LSDA}+U} = E_{\text{LSDA}} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{\sigma} [\text{Tr} \rho^{\sigma} - \text{Tr}(\rho^{\sigma} \rho^{\sigma})]. \quad (4)$$

综上所述, 当存在局域与离域的转变时, 可以使用 DFT+U 方法解决. $U - J$ 主要是控制电子关联强弱的参数.

3 计算结果及讨论

3.1 Hubbard U 值

为了研究 Hubbard U 项对带隙宽度的影响, 我们计算并得到了在取不同 U_{eff} ($U_{\text{eff}} = U - J$) 值时的能带图和态密度 (DOS) 图. U_{eff} 的值选取从 0 到 8 eV, 步长为 1 eV, 计算得到带隙宽度见表 1. 其中在 U_{eff} 取值为 0, 1 eV 和 8 eV 时, UO_2 表现为金属性. 计算结果较采用 PW91 泛函结果偏大 [9].

表 1 不同 U_{eff} 时 UO_2 的带隙宽度计算值

Table 1. Comparison of the band gap with different Hubbard U terms.

U_{eff}/eV	带隙宽度/eV	U_{eff}/eV	带隙宽度/eV
0	金属性	5	3.09
1	金属性	6	3.61
2	1.19	7	4.06
3	1.87	8	金属性
4	2.51		

从表中还可以看出, 当 U_{eff} 值为 0 时, 即不考虑 Hubbard U 项时, UO_2 呈金属性, 这与 UO_2 为半导体的事实不符. 随着 U_{eff} 值增大, 在 $U_{\text{eff}} = 2$ eV 时, UO_2 的导带已经与价带分离, 带隙宽度为 1.19 eV, 呈现半导体特性. 当 U_{eff} 值为 7 eV 时, 带隙宽度为 4.06 eV, 达到最大. 整个过程中, 材料性质发生由导体向半导体, 再到导体的变化. UO_2 的带隙宽度在一定范围内, 随 U_{eff} 值的增加而增加, 这与 Wang 等 [3] 和徐翠娟 [9] 的研究结果一致.

通过分析态密度图 (见图 2), 以上现象在电子轨道上的表现为: 在考虑 Hubbard U 项时, U 原子的 5f 电子轨道发生分裂. 部分 5f 电子轨道向着 O 原子的 2p 轨道接近. 且随 U_{eff} 值的增大, 一小部分 5f 电子轨道向 O 原子 2p 轨道靠近的越多. 当

$U_{\text{eff}} = 5$ eV 时, 两轨道已经有部分重叠. 之后随着 U_{eff} 增大, 两轨道重叠部分进一步加大. 同时, 两部分 5f 电子轨道的分裂程度也越来越大.

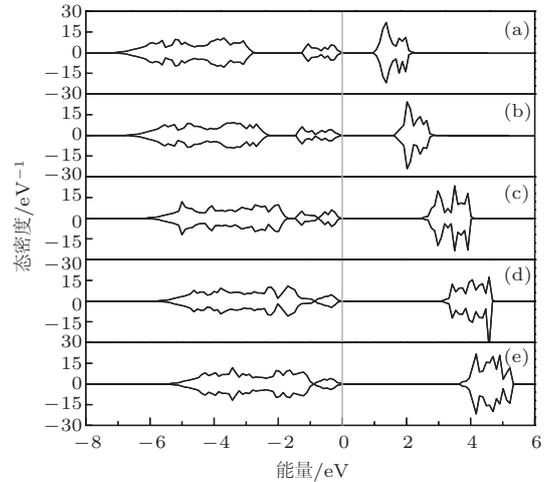


图 2 不同 U_{eff} 值时 UO_2 的局部电子态密度图 (a) $U_{\text{eff}} = 2$ eV; (b) $U_{\text{eff}} = 3$ eV; (c) $U_{\text{eff}} = 4$ eV; (d) $U_{\text{eff}} = 5$ eV; (e) $U_{\text{eff}} = 6$ eV

Fig. 2. Electron density of states (DOS) of UO_2 with the different Hubbard U_{eff} terms. (a) $U_{\text{eff}} = 2$ eV; (b) $U_{\text{eff}} = 3$ eV; (c) $U_{\text{eff}} = 4$ eV; (d) $U_{\text{eff}} = 5$ eV; (e) $U_{\text{eff}} = 6$ eV.

对比不考虑 Hubbard U 项, 5f 电子轨道不发生分裂的情况 [16]. U_{eff} 值的大小主要影响 U 原子 5f 电子轨道的分布. 当 U_{eff} 值过小时, UO_2 的带隙未打开, 没有明显反映出 5f 轨道电子间的强相互作用; 当 U_{eff} 值过大时, 则表现出 5f 电子间的相互排斥作用过大, 5f 电子不再处于同一壳层.

因此, 选取合理的 U_{eff} 值, 是计算 UO_2 性质的关键. 我们选取 $U = 3.70$ eV, $J = 0.40$ eV, 即 $U_{\text{eff}} = 3.30$ eV 作为计算的参数. 得到 UO_2 的带隙宽度为 2.17 eV, 与实验值 2.09 eV 相比, 偏大 3.7%. 结果均比之前其他研究小组的误差小 (见表 2). 目前, 我们还难以评价理论计算这种方法, 一般是以实验测得的带隙宽度作为参照而得到 Hubbard U 的值 [3]. 鉴于在采用 GGA-PBE 泛函计算材料的能带都会有一定误差的存在, 我们的研究结果与实验结果符合得更好.

3.2 晶体结构优化和弹性性质

在确定 U_{eff} 值后, 对 UO_2 晶体进行结构优化, 计算得到晶格常数与其他研究小组所得结果比较见表 2.

表2 UO₂ 晶格常数计算值与文献结果的比较

Table 2. Comparison of the lattice parameter and band gap obtained in the present and previous calculations with experimental results.

	方法	晶格常数/ Å	带隙宽度/ eV
陈秋云等 [6]	LSDA+ <i>U</i>	5.40	1.82
Dudarev 等 [15]	LSDA+ <i>U</i>	5.37	1.3
Nerikar 等 [2]	PAW-SP-GGA+ <i>U</i>	5.49	1.92
Wang [3]	PAW-SP-GGA(PW91)+ <i>U</i>	5.54	2.2
本文工作	PAW-SP-GGA(PBE)+ <i>U</i>	5.54	2.17
实验 [17]		5.47	2.09

UO₂ 经计算得到的晶格常数为 5.54 Å, 与 Wang 小组 [3] 的结果一致, 相比实验结果, 偏大 1.3%. 另外, 可以看出用 LDA 和 GGA 两种方法计算得到的晶格常数存在差异, 采用 GGA 方法得到的晶格常数会偏大, 而用 LDA 方法得到的晶格常数变小. 不过用两种方法计算得到的晶格常数都均较为准确, 且各研究组的结果误差也都在合理范围内.

二氧化铀的弹性常数和体积模量计算结果见表 3 所示. 二氧化铀属于面心立方晶型, 有三个独立的弹性常数, 即 C_{11} , C_{12} , C_{44} . 其中 C_{11} , C_{12} 的结果与实验值较为相符, 其误差分别为 5.3%, 2.8%.

而 C_{44} 的计算结果则相比实验值大了 23.9%, 不够理想. 因为二氧化铀晶体为面心立方晶型, 其体模量可以用公式 $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ 得到. 经过计算, 得到体模量为 199.8 GPa, 与实验值较为接近, 误差 3.5%. 这也是因为 C_{11} , C_{12} 计算较为准确的缘故.

利用弹性常数, 我们也可以预测 UO₂ 晶格的各向异性, 即计算 Zener 各向异性因子. 对于立方晶系, $Z = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$. 当 Z 的值为 1 时, 表示晶体为各向同性; 而 Z 值小于 1 时, 则表现为各向异性. 经过计算, 我们得到 $Z = 0.58$, 比实验值 0.44 相比, 偏大 32.8%, 这主要是因为 c_{44} 值的偏大. 不过 Z 值仍小于 1, 晶体表现为各向异性.

表3 UO₂ 弹性常数和体模量计算值与文献结果的比较

Table 3. Comparison of the elastic constants and bulk modulus obtained in the present and previous calculations with experimental results.

	方法	弹性常数			体模量 B /GPa
		C_{11}	C_{12}	C_{44}	
Dudarev 等 [15]	LSDA+ <i>U</i>	329	95	149	173
谭世勇等 [16]	GGA+Ultra+SP	316.2	51.3	113.9	139.6
Wang 等 [3]	PAW-SP-GGA(PW91)+ <i>U</i>	—	—	—	193.4
Sanati [18]	PAW-SP-GGA+ <i>U</i>	345.7	115.5	63.4	192.2
本文工作	PAW-SP-GGA(PBE)+ <i>U</i>	368.5	115.4	74.0	199.8
实验 [19]		389.3	118.7	59.7	207

3.3 能带结构和态密度

在对 UO₂ 晶体进行几何优化之后, 我们首先固定 UO₂ 电荷密度 (由前一步自洽计算得到), 然后再进行一次非自洽计算. 计算得到 UO₂ 的能带图和态密度图见图 3 所示.

图 3 中我们把费米能级设在 0 eV, 对其费米面附近的能带进行放大. 可以得到, 只有当考虑反铁

磁时, 计算得到的 UO₂ 其费米能级在价带顶, 禁带宽度为 2.17 eV, 是半导体. 另外它的价带顶在沿 G 点与 K 点的边界之中, 导带底在 L 点, 说明 UO₂ 为间接带隙. 得到的禁带宽度为 2.17 eV, 与实验值 2.09 eV 相比, 偏大 3.7%. 与 Wang 小组的实验结果则很相接近, 这也是二者的 U_{eff} 值选取较为相似的结果, 同时也证明 PW91 和 PBE 两种不同的泛函方法对 UO₂ 带隙宽度的影响并不明显.

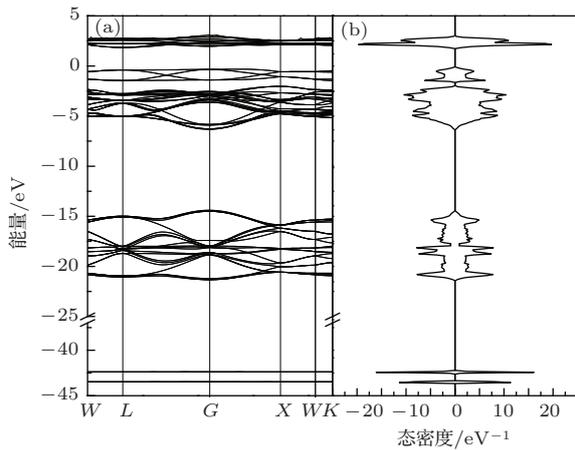


图3 UO₂的电子结构图 (a) 能带结构图; (b) 态密度图

Fig. 3. Electronic structure of UO₂. (a) Band structure; (b) electron density of states.

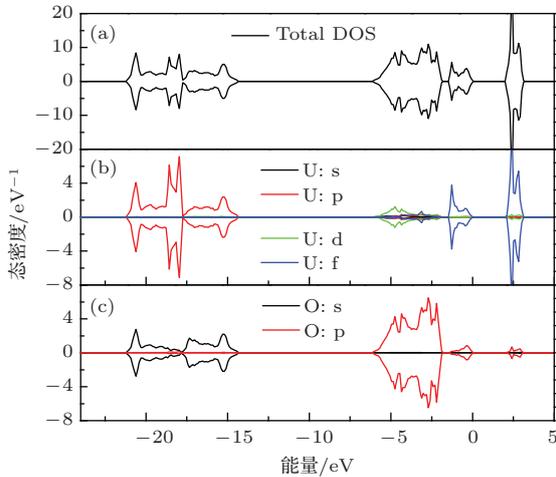


图4 (网刊彩色) UO₂的态密度图 (a) 总态密度图; (b) U的分波态密度图; (c) O的分波态密度图

Fig. 4. (color online) Electron density of states (DOS) of UO₂. (a) Total density of states; (b) partial density of states of an U atom; (c) partial density of states of an O atom.

$U_{\text{eff}} = 3.3 \text{ eV}$ 时, 从图4中, 可以得到UO₂的禁带宽度为1.95 eV, 与之前能带计算得到的结果有一定差距, 这是因为二者计算方法的不同造成的. 由态密度曲线可以看出, 价带主要是由U的5f和O的2p轨道组成, 而导带则由U的6d和U的5f轨道组成. 在-43.5到-43.2 eV之间, 主要为U的6s电子, 态密度曲线尖锐, 表明其原子态的轨道, 并未形成能带. UO₂主要有两大价带, 分别分布在-22到-14 eV和-6.3到0 eV两个区间. -22到-14 eV主要由U的6p轨道和O的2s轨道; -6.3到0 eV主要由O的2p, 以及少部分的U的5f, 6d轨道组成. 我们需要注意, O的2p轨道态密度较高, 容易向6d和5f轨道进行跃迁.

接下来分析U与O原子之间的成键情况, 可以看出O的2p轨道和U原子的5f部分轨道、6d轨道有态密度共振, 表明有成键. 另外, 由于U原子6d轨道的带宽较宽, 所以态密度峰的跨度越大, 离域性越强, O的2p与U的6d成键也就较强.

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 对UO₂在第一性原理计算中 U_{eff} 值的具体选取进行探究, 得到了具体的有效库仑相关能取值, $U_{\text{eff}} = 3.3 \text{ eV}$. 然后以此值为基础系统研究了UO₂的晶体结构、弹性常数、电子结构等性质, 并与采用 $U_{\text{eff}} = 4.0 \text{ eV}$ 的研究小组的结果进行对比. 本研究得到UO₂为间接带隙半导体, 其禁带宽度为2.17 eV, 与实验值2.09 eV较为接近, 且与其他研究小组的结果相比较, 本研究结果与实验符合得更好. 实验表明 U_{eff} 值影响着U原子5f电子轨道的分布, 反过来, 也可以根据带隙宽度对 U_{eff} 值进行修正. 本研究得到的不仅是电子结构, 而且弹性常数、弹性模量等参数的计算结果也与实验值符合得更好.

感谢兰州大学核科学与技术学院陈连举硕士和刘晨光硕士生的讨论.

参考文献

- [1] Burns P C, Ewing R C, Navrotsky A 2012 *Science* **335** 1184
- [2] Nerikar P, Watanabe T, Tulenko J S, Phillpot S R, Sinnott S B 2009 *J. Nucl. Mater.* **384** 61
- [3] Wang J W, Ewing R C, Becker U 2013 *Phys. Rev. B* **88** 024109
- [4] Dorado B, Garcia P 2013 *Phys. Rev. B* **87** 195139
- [5] Kaur G, Panigrahi P, Valsakumar M C 2013 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **21** 065014
- [6] Chen Q Y, Lai X C, Wang X Y, Zhang Y B, Tan S Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4945 (in Chinese) [陈秋云, 赖新春, 王小英, 张永彬, 谭世勇 2010 物理学报 **59** 4945]
- [7] Pang J W L, Buyers W J L, Chernatynskiy A, Lumsden M D, Larson B C, Phillpot S R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 157401
- [8] Kotani A, Yamazaki T 1992 *Prog. Theor. Phys. Supp.* **108** 117
- [9] Xu C J 2012 *M. D. Dissertation* (Yantai: Yantai University) (in Chinese) [徐翠娟 2012 硕士学位论文(烟台: 烟台大学)]
- [10] Lan J H, Wang L, Li S, Yuan L Y, Feng Y X, Sun W, Zhao Y L, Chai Z F, Shi W Q 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 183514

- [11] Song C L, Yang Z H, Su T, Wang K K, Wang J, Liu Y, Han G R 2014 *Chin. Phys. B* **23** 057101
- [12] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [13] Kresse G, Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [14] Cococcioni M, Gironcoli S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035105
- [15] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Szotek Z, Temmerman W M, Sutton A P 1998 *Phys. Stat. Sol.* **166** 429
- [16] Tan S H 2009 *M. D. Dissertation* (Mianyang: China Academy of Engineering Physics) (in Chinese) [谭世勇 2009 硕士学位论文 (绵阳: 中国工程物理研究院)]
- [17] Schoenes J 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 1463
- [18] Sanati M, Albers R C, Lookman T, Saxena A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 014116
- [19] Fritz I J 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 4353

Study on the electronic structure and elastic constants of uranium dioxide by first principles*

Fan Hang Wang Shan-Shan Li Yu-Hong[†]

(School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 6 October 2014; revised manuscript received 9 December 2014)

Abstract

The crystal structure, electronic structure and elastic constants of uranium dioxide are investigated using first-principles calculations, wherein the generalized gradient approximation and Hubbard U terms are used in the framework of density-functional theory. On-site Coulomb interactions with the simplified rotational invariant approach (the Dudarev approach), fully relativistic calculations for the core electrons (represented as a pseudopotential), and scalar relativistic approximations for the valence electrons are employed to account for the relativistic effects and electron correlation of 5f electrons in UO_2 . The Hubbard U parameters ($U_{\text{eff}} = U - J$, $U = 3.70$ eV, $J = 0.40$ eV) are derived by calculating the band gap width of UO_2 . In addition, the electron density of states calculation suggests that the following value of band gap is appropriate. The calculated lattice constant is 5.54 Å, and the band gap width is 2.17 eV which shows that UO_2 is a semiconductor. Its density of states shows that the U 5f orbital contributes to the peaks immediately adjacent to the Fermi level, which agrees with the U 5f² configuration, while the O 2p orbital plays a dominant role in the bonding band at approximately -6 to -2 eV. Results obtained above have been compared with available experimental data, and also discussed in relation to previous calculations. Above results are better than existing ones gained by others. Analyzing the density of states for different Hubbard U parameters, we find that the Hubbard U parameters can influence the distribution of U 5f electronic orbit.

Keywords: DFT+ U , the Hubbard U parameters, UO_2 , property

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 81.40.Jj

DOI: 10.7498/aps.64.097101

* Project Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11175065, 11475076).

† Corresponding author. E-mail: liyuhong@lzu.edu.cn