



# LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE

**Aleksejs Gopejenko**

## **ITRIJA UN SKĀBEKĻA NOGULSNĒJUMU *fcc*-Fe KRISTĀLREŽĢĪ MODELĒŠANA NO PIRMAJĒM PRINCIPIEM**

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai fizikā  
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2020

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2007.gada septembra līdz 2019.gada septembrim.

Darba forma: publikāciju kopa cietvielu fizikas apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr. chem.* Jurijs Žukovskis, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts.

Zinātniskais konsultants: *Dr. phys.* Dmitrijs Bočarovs, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts.

Zinātniskais konsultants: *Dr. phys.* Pavel Vladmirov, vadošais pētnieks, Lietišķo materiālu institūts, Karlsrūe Tehnoloģijas institūts, Vācija,

Recenzenti:

- 1) *Dr. hab.phys.* Juris Purans, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts
- 2) *Dr. Matthias Krack*, Daudzmērogu materiālu modeļošanas grupas līderis, Paula Šerera Institūts, Vīlģena, Šveice
- 3) *Prof. Andrei Ruban*, Materiālu zinātnes un inženierzinātņu departaments, Karaliskais Tehnoloģiju institūts (KTH), Zviedrija, Stokholma

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2020. gada 7. februārī pulksten 10:00, Ķengaraga ielā 8, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Kalpaka bulvārī 4 un Latvijas Universitātes Akadēmiskā bibliotēka (Rupniecības iela 10, Rīga, Latvia).

Latvijas Universitātes Fizikas,  
astronomijas un mehānikas  
specializētās promocijas padomes  
priekšsēdētājs

*Dr. hab. phys.* Uldis Rogulis

Promocijas padomes sekretāre

Laureta Buševica

ISBN: 978-9934-18-498-7

© Aleksejs Gopejenko, 2020

© University of Latvia, 2020

Saturs	
Anotācija.....	4
Sāsinājumu saraksts.....	5
1. Ievads.....	6
1.1. Motivācija .....	6
1.2. Autora ieguldījums .....	8
1.3. Zinātniskā novitāte .....	10
2. Literatūras pārskats .....	10
2.1. Eksperimentālie pētījumi par ODS nanodaļiņu veidošanos RAFM tēraudos .....	10
2.1.1. ODS tērauda ražošana .....	11
2.1.2. Morfoloģija .....	12
2.1.3. Apstarošana un hidroģenēšana .....	14
2.1.4. ODS tērauda stabilizēšana ar Ti nogulsnēm .....	16
2.2. O-, Y- un Ti- saturošo nogulšņu teorētiskā modelēšana Fe režģī.....	17
2.2.1. ODS nanodaļiņu veidošanās $\alpha$ -Fe atomiskā modelēšana.....	18
2.2.2. ODS klasteru veidošanās $\alpha$ -Fe modelēšana uz <i>ab initio</i> aprēķinu pamata.....	20
2.2.3. Augstās temperatūras paramagnētiskā $\gamma$ -Fe ar piemaisījumiem <i>ab initio</i> aprēķini .....	22
3. Pirmo principu aprēķini izmantojot VASP programmu .....	24
3.1. Teorētiskie pamati .....	24
3.2. Bļivuma funkcionāla teorijas (DFT) pamati .....	25
3.3. Periodiskās cietvielu struktūras un plakno viļņu formālisms .....	27
3.4. Līdzsvarota leģētā režģa un defektu migrācijas trajektoriju modelēšana .....	30
3.5. Pseudopotenciālu pielietošana plakno viļņu pamatkomplekta veidošanai .....	31
3.6. VASP datoru kodā izmantotie aprēķinu parametri.....	32
4. <i>Ab initio</i> aprēķinātā vienkārša $\gamma$ -Fe modeļa pārbaude .....	33
4.1. Ideāls <i>fcc</i> -dzelzs režģis .....	34
4.2. Dzelzs <i>fcc</i> -režģis ar vienu punktveida defektu uz superšūnu .....	35
5. Daudzkārtējo defektu <i>ab initio</i> aprēķini $\gamma$ -Fe modelī .....	39
5.1. Pāru defekti .....	39
5.2. Daudzkārtējs $V_{Fe}$ -vakanču klusters, kas samazina barjeru $Y_{Fe}$ migrācijai.....	43
5.3.1. $Y_{Fe}$ -O- $Y_{Fe}$ konfigurācijas.....	46
5.3.2. $Ti_{Fe}$ -O- $Ti_{Fe}$ konfigurācijas .....	50
5.3.3. $Ti_{Fe}$ -O- $Y_{Fe}$ konfigurācijas .....	54
6. Kopsavilkums .....	59
7. Galvenās tēzes .....	60
8. Literatūra .....	61
8.1. Autora publikācijas par promocijas darba tēmu.....	61
8.2. Citas autora publikācijas.....	61
8.3. Literatūras saraksts .....	62
9. Autora piedalīšanās zinātniskajās konferencēs.....	66
Pateicības.....	69

## Anotācija

Izkliedēto oksīdu stiprinātie (Oxides Dispersed Strengthened, ODS) tēraudi tiek uzskatīti par perspektīviem materiāliem nākotnes kodolsintēzes reaktoriem. Oksīdu tēraudu izmantošana ļauj palielināt reaktora darba temperatūru par 100°C, kas ievērojami uzlabo tā efektivitāti. Kā itrija oksīda daļiņu izmēri, tā arī telpiskais sadalījums, kas var ietvert, piemēram, titāna atomus, kas dabiski izplatās tēraudos, ietekmē ODS metālu mehāniskās īpašības un to izturību pret starojumu. Tomēr oksīdu daļiņu veidošanās mehānismi ODS tēraudos vēl nav pilnībā noskaidroti.

Detalizēta defekta modelēšana ar skaldnes centrētu kubisko (face centred cubic, *fcc*) Fe režģi tika veikta, izmantojot blīvuma funkcionāla teorijas projicēto paplašināto viļņu (Density Functional Theory Projector Augmented Wave, DFT PAW) metodi, kas ieviesta VASP datora programmā. Šajā darbā ir veiktas atsevišķas vakances, O un Y piemaisījumu aprēķini. Mijiedarbība starp vakanci, O un Y ir aprēķināta kopā ar saites enerģijas novērtējumu starp šiem defektiem. Mijiedarbība starp vairākiem defektiem ir arī aprēķināta. Migrācijas barjeras ir novērtētas, izmantojot kustinošas elastīgās joslas (Nudged Elastic Band, NEB) metodi. Sakarā ar to, ka tēraudos ir nelielās koncentrācijās Ti piemaisījumi, kas var veidot gan TiO, gan YTiO nogulsnes, tika veikti arī papildu pirmo principu aprēķini attiecīgajos modeļos. Veikto aprēķinu rezultāti atklāj galvenos faktorus, kas veicina ODS tēraudu veidošanos.

**Atslēgvārdi:** ODS tēraudi, *fcc*-Fe, pirmo principu DFT PAW aprēķini, saites enerģija

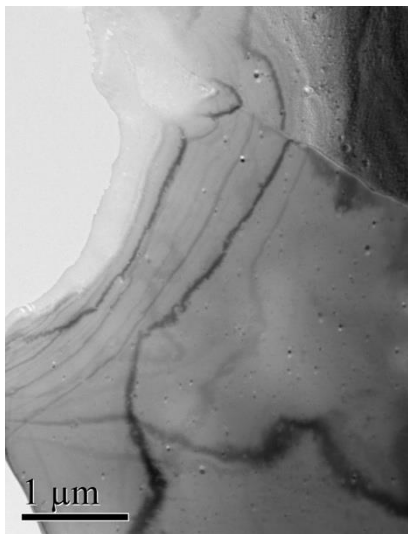
## Saīsinājumu saraksts

1D	one-dimensional – viendimensionāls
2D	two-dimensional – divdimensionāls
3D	three-dimensional – trīsdimensionāls
AE	all-electron – visu elektronu
APT	atom probe tomography – atomu zondes tomogrāfija
at.%	atomic percent – atomu procenti
<i>bcc</i>	bulk centred cubic – tilpumā centrēts kubiskais
CRPP	Centre de Recherches en Physique des Plasmas – Plazmas fizikas pētījumu centrs
DFT	density functional theory – blīvuma funkcionāla teorija
dpa	displacement <i>per</i> atom – nobīde uz vienu atomu
EUROFER	Karlsruhes pētījuma centrā izstrādātā materiāla nosaukums
<i>fcc</i>	face centred cubic – skaldnē centrēts kubiskais
GGA	generalised gradient approximation – vispārinātā gradienta aproksimācija
HLRS	High performance computing center Stuttgart – Augstās veiktspējas datoru centrs Štutgartē
HIPing	hot-isostatic pressing – karstā izostatiskā presēšana
HRTEM	high resolution transmission electron microscope – augstas izšķirtspējas transmisijas elektronu mikroskops
LDA	local density approximation – vietējā blīvuma aproksimācija
LKMC	lattice kinetic Monte-Carlo – režģa Monte-Karlo kinētika
LMC	lattice Monte Carlo – režģa Monte-Karlo
MEP	minimal energy path – minimālais enerģijas ceļš
MSM	magnetic sample method – magnētiskā parauga metode
NEB	nudge elastic band – kustinoša elastīgā josla
NN	nearest neighbour – tuvākais kaimiņš
ODS	oxide dispersed strengthened – izkliedēto oksīdu stiprināts
PAW	projector augmented wave – projicētie paplašināti viļņi
PS	pseudo-wave soft – pseidoviļņu mīksts
PW	plane waves – plaknie viļņi
PW91	Perdew-Wang exchange correlation functional – Perdju-Vanga apmaiņas-korelācijas funkcionālis
RAFM	Reduced activation ferritic-martensitic – Samazinātas aktivācijas ferīta-martensīta
SANS	small angle neutron scattering – mazo leņķu neitronu izkliede
SEM	scanning electron microscope – skenējošs elektronu mikroskops
SQS	special quasi-random structure – īpaša kvazi nejauši veidotā struktūra
TEM	transmission electron microscope – transmisijas elektronu mikroskops
VASP	Vienna <i>ab initio</i> Simulation Package – Vīnes <i>ab initio</i> simulācijas pakete
wt%	weight percent – svara procenti

# 1. Ievads

## 1.1. Motivācija

Samazinātās aktivācijas Cr saturošie ferītu-martensītu (Reduced Activation Cr-containing Ferritic-Martensitic, RAFM) tēraudi ar izkliedēto oksīdu stiprināto struktūru tiek uzskatīti par perspektīviem kodolsintēzes reaktoros izmantojamiem materiāliem (1.1. un 1.2. attēli). Izmantojot ODS tēraudus, kas stiprināti ar  $Y_2O_3$  nogulsnēm (ar daļēju Ti atomu ieslēgšanu), nestiprināto vietā, ir iespējams paaugstināt reaktora aizsargslāņa darbības temperatūru par  $100^\circ C$  [2, 3]. ODS tēraudus ražo, mehāniski leģējot tēraudu vairākus desmitus stundu, kam seko karstā izostatiskā presēšana (Hot Isostatic Pressing, HIPing) pie temperatūrām ap  $1000-1200^\circ C$  un spiedienu  $\sim 100$  MPa. Gan oksīdu daļiņu izmērs, gan to telpiskais sadalījums būtiski ietekmē ODS tēraudu mehāniskās īpašības un radiācijas stabilitāti.



1.1. attēls. Ferītu tērauda transmisijas elektronu mikroskopa (TEM) attēls.

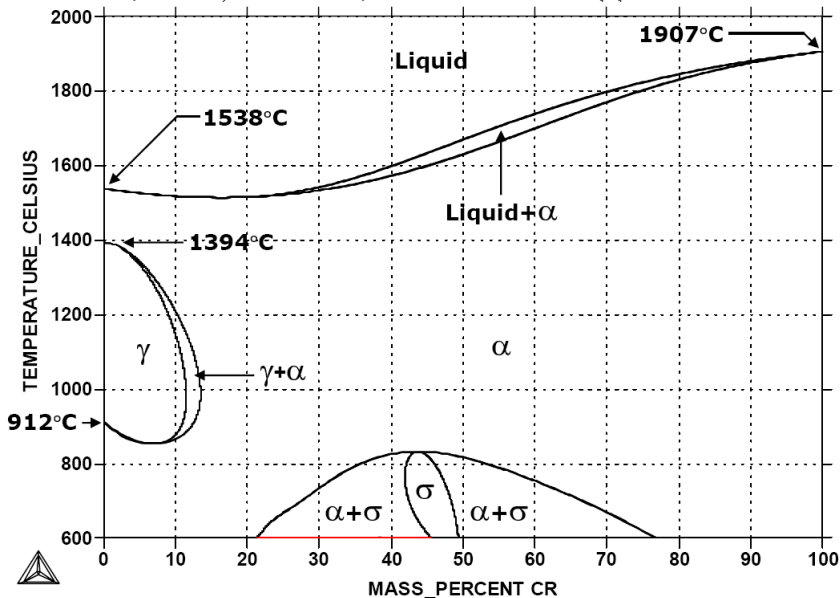


1.2. attēls. Martensīta tērauda TEM attēls (12.1  $\mu m$ ).

Šie sintēzes nosacījumi atbilst augstās temperatūras *fcc*-Fe fāzes pārsvaram ODS tēraudos ar zemu hroma saturu (1.3. attēls). Kamēr zemas temperatūras  $\alpha$ -Fe matrica tika apskatīta vairākos līdz šim veiktos ODS pētījumos,  $\gamma$ -Fe līdz šim vispār nebija pētīts. Tāpēc šī promocijas darba galvenais mērķis ir izprast ODS nanodaļiņu veidošanās mehānismu *fcc*-Fe režģī. Lai sasniegtu šo mērķi, ir nepieciešams veikt šādus uzdevumus.

- Ideālā *fcc*-Fe režģa modelēšana, lai izvēlētos pareizos defektīvo struktūru aprēķinu parametrus.

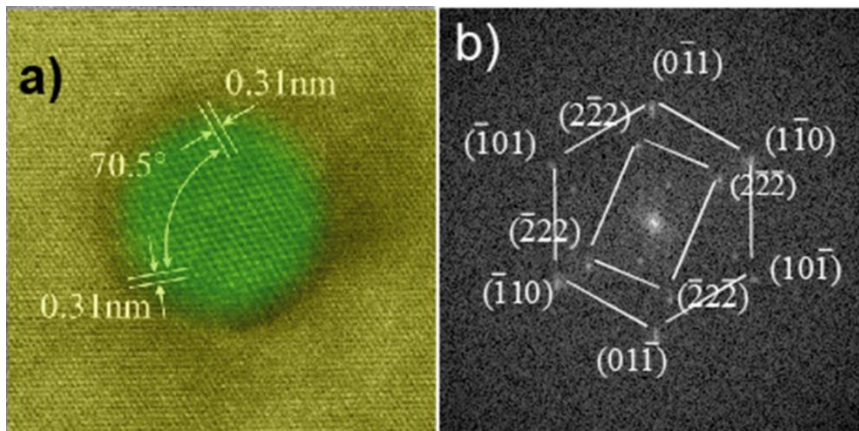
- Atsevišķa defekta modelēšana *fcc*-Fe režģī (piemēram,  $V_{Fe}$  vakance, O atoms gan starpmezglu, gan aizvietošanas pozīcijā, kā arī Y aizstājējs), lai pārbaudītu, vai izvēlētie aprēķina parametri ir pareizi, salīdzināt šos rezultātus ar iegūtajiem rezultātiem dažādos eksperimentālos un citos teorētiskajos pētījumos.
- Mijiedarbības modelēšana starp vakancēm, O un Y atomiem dažādās kombinācijās un dažādos savstarpējos attālumos, lai iegūtu saites starpdefektu enerģiju.
- Sarežģītāku defektu klasteru, kas satur vakances, O un Y atomus, modelēšana.
- Fe vakances pašdifūzijas aprēķini.
- Iespējamo migrācijas barjeru un trajektoriju aprēķini atsevišķiem O un Y atomiem *fcc*-Fe režģī.
- Sakarā ar Ti piemaisījumu nelielā koncentrācijā sākotnējo klātbūtni, kas var veidot gan TiO, gan YTiO nogulsnes, mēs esam izveidojuši modeļus un aprēķinājuši tos no pirmajiem principiem. Šie rezultāti, kas iegūti, izmantojot *ab initio* aprēķinus, būtu jāievieš režģa kinētiskajā Monte-Karlo (Lattice Kinetic Monte-Carlo, LKMC) modelēšanā, lai izstrādātu ODS daļiņu veidošanos modeli.



1.3. attēls. RAFM tērauda fāzu diagrammas atkarībā no temperatūras un hroma koncentrācijas [4].

Daudzi eksperimenti, kas veikti visā pasaulē un jo īpaši Metālisko materiālu departamentā Lietišķo materiālu institūtā (Karlsrūe Tehnoloģijas institūts, Vācija), ir parādījuši, ka ODS paraugiem ar labākām mehāniskajām īpašībām ir kvazi-viendabīgs mazu (4-10 nm) itrija oksīda daļiņu sadalījums [5]. Tomēr šāds daļiņu sadalījums (1.4. attēls) eksperimentos ne vienmēr tiek iegūts, un to neatbilstības iemesli vēl nav labi izprotami. Mūsu pētījuma mērķis ir izskaidrot

atomu līmenī mehānismus gan  $Y_2O_3$  nanodaļiņu agregācijai, gan izaugsmei. Lai izprastu šos mehānismus, ir jāizpēta itrija atoma mijiedarbība ar dzelzs vakancēm un ar starpmezglu skābekli, kā arī tā iespējamie difūzijas ceļi.



1.4. attēls. Ferītu matricā iegūtās  $Y_2O_3$  nanodaļiņas augstas izšķirtspējas TEM (High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM) attēls (a) un tā Furjē transformācija (b) [5]. Paralēla orientācija starp Fe (110) un  $Y_2O_3$  (111) virzieniem bija apstiprināta mazu ODS daļiņu gadījumā.

Pašreizējais pētījums tiek veikts ciešā sadarbībā starp Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtu, Rīga (Latvija) un Lietišķo materiālu institūtu, Tehnoloģijas institūts, Karlsrūe, Vācija, kuru atbalsta H2020 EUROMER projektus (Enabling Research apakšprojekts AWP15-ENR-01 / UL-01).

## 1.2. Autora ieguldījums

Šajā promocijas darbā aprakstīto aprēķinu rezultāti apkopotas sešās augstā ranga starptautiskās publikācijās [P1-P6], kā arī tiek prezentēti vietējās un starptautiskajās konferencēs (45 mutiskas un posteru prezentācijas). Autors ir veicis visus aprēķinus un to analīzi un bija izvēlēts kā atbildīgais autors četros rakstos [P1-P4], un tam bija ievērojama loma dokumentu sagatavošanā un rakstīšanā, kā arī konferenču tēžu un prezentāciju sagatavošanā. Bez tam viņš ir sešu rakstu autors prestižos zinātniskajos žurnālos citu projektu ietvaros. Detalizēts autora ieguldījums [P1-P6] publikācijās ir šāds:

[P1] **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang, *Ab initio* simulation of yttrium oxide nanocluster formation on *fcc*-Fe lattice. – *J. Nucl. Mater.* 2010, **406**, p. 345–350. Autora ieguldījums ir 70% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana, atbildīgais autors.

[P2] **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang, Modeling of yttrium, oxygen atoms and vacancies in  $\gamma$ -iron lattice. –



*J. Nucl. Mater.* 2011, **416**, p. 40-44. Autora ieguldījums ir 70% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana, atbildīgais autors.

[P3] **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang, Interaction between oxygen and yttrium impurity atoms as well as vacancies in *fcc*-iron lattice: *Ab initio* modeling. – Proc. NATO ARW „Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security” (Eds. Yuri N. Shunin and Arnold E. Kiv; Springer: Dordrecht, Netherlands) 2012, p. 149-160. Autora ieguldījums ir 70% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana, atbildīgais autors.

[P4] **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, E.A. Kotomin, Yu.A. Mastrikov, P.V. Vladimirov, V.A. Borodin, and A. Möslang, *Ab initio* modelling of Y–O cluster formation in *fcc*-Fe lattice. – *Phys. Status Solidi B*, 2016, **253**, p. 2136-2143. Autora ieguldījums ir 70% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana, atbildīgais autors.

[P5] **A. Gopejenko**, Yu.A. Mastrikov, Yu.F. Zhukovskii, E.A. Kotomin, P.V. Vladimirov, and A. Möslang, *Ab initio* modelling of the Y, O, and Ti solute interaction in *fcc*-Fe matrix. - *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 2018, **433**, p. 106-110. Autora ieguldījums ir 70% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana.

[P6] V.I. Gopeyenko and **A. Gopejenko**, Using applications and tools to visualize *ab initio* calculations performed in VASP. - In a book: “Augmented Reality, Virtual Reality, and Computer Graphics”. Lecture Notes in Computer Science (Eds. L.T. De Paolis and P. Bourdot; Springer International Publishing AG, Cham, Switzerland), 2018, Part I, p. 489-496. Autora ieguldījums ir 70% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana.

*Ab initio* rezultātu daļu ieguvis autors, galvenokārt izmantojot PW VASP datora programmu. Šie aprēķini tika veikti, izmantojot šādus augstās veiktspējas superdatorus: Latvijas Superklusters (LASC, LU CFI, Rīgā), Augstās veiktspējas datoru centrs Štutgartē (The High Performance Computing Center Stuttgart, HLRS) un Superdators Jūlih (Jülich) Vācijā, kā arī Helios superdators Rokašo (Rokkasho) Japānā un Markoni (Marconi) superdators Itālijā. Autors būtiski veicināja skaitļošanas un sistēmas lietojumprogrammu sagatavošanu, lai tiem pienācīgi piekļūtu un racionāli izmantotu ierobežoto skaitļošanas laiku. Lai iegūtu ticamus aprēķinu rezultātus, autors veica vairākus testa aprēķinus, jo bija jāizvēlas atslēgu komplekti un ievades parametri, kas tika izmantoti ieviešanai VASP datora programmā. Autors arī ieguva datus no izejas failiem, lai veiktu nepieciešamo parametru papildu aprēķinus (režģa konstante, telpiskais modulis, defektu veidošanās un saistīšanās enerģija u.c.), kā arī analizēt aplūkojamās sistēmas dažādās īpašības (piemēram, elektronu lādiņu blīvuma karšu konstruēšana, atsevišķa elektrona stāvokļu blīvums)

### 1.3. Zinātniskā novitāte

ODS daļiņu veidošanās teorētiskā modelēšana samazinātas aktivācijas ferīta-martensīta (RAFM) tēraudos ir ļoti sarežģīta. Ir nepieciešams veikt dažādu defektu (vakances, O, Ti un Y atomi) *ab initio* modelēšanu *fcc*-Fe režģos. Kā bāzes modeli autors izvēlējās ideālu dzelzs režģi, jo tiek uzskatīts, ka Cr atomiem un citiem piemaisījumu atomiem nav izšķirošas nozīmes ODS daļiņu veidošanā. Galvenais šā posma mērķis ir aprēķināt parametrus, kas nepieciešami nākotnes modelēšanai, izmantojot LKMC metodi. Šī metode ļaus izprast ODS daļiņu veidošanos un to augšanu.

Pirmo reizi šajā promocijas darba izskatīts modelis balstās uz paramagnētiskā *fcc*-Fe režģa. Visos līdz šim veiktajos teorētiskajos pētījumos, piemēram, aplūkotiem 2.2. apakšiedaļā, modeļi, kas tiek izmantoti *ab initio* simulācijai, ir balstīti galvenokārt uz feromagnētiskā *bcc*-Fe režģa. Ideja veikt modelēšanu uz  $\gamma$ -dzelzs režģa pamatojas uz faktu, ka ODS tēraudā ar Cr koncentrāciju, mazāku par 12% (9% EUROFER 97 gadījumā), ražošanas procesā pie temperatūras ap 1100-1200°C, notiek *bcc* uz *fcc* fāzu pāreja (1.3. attēls), tādēļ ODS daļiņas pārsvarā veidojas *fcc*-Fe fāzē. Turklāt, tā kā titāns var eksistēt kā dabiskais piemaisījums ODS tēraudos [2], tā klātbūtne dzelzs režģī nerada būtisku izmaiņu, kā *bcc* tā arī *fcc*-fāzē.

## 2. Literatūras pārskats

### 2.1. Eksperimentālie pētījumi par ODS nanodaļiņu veidošanos RAFM tēraudos

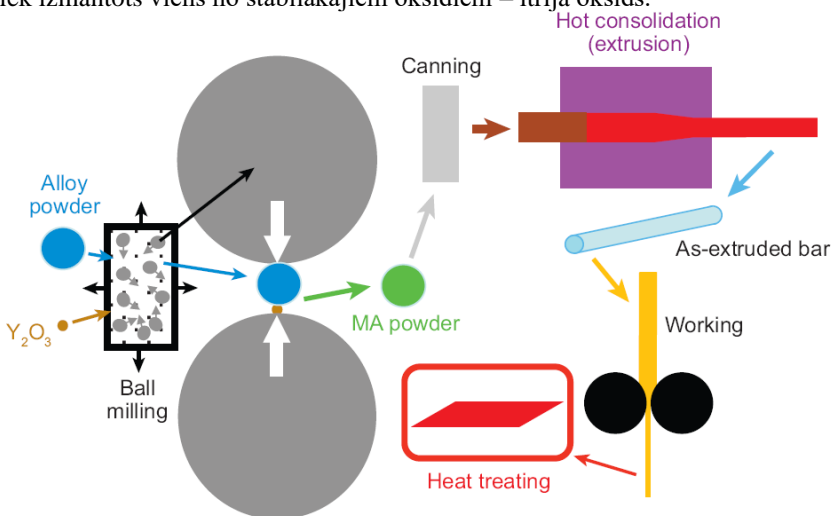
Samazinātas aktivācijas ferīta-martensīta tēraudi ir perspektīvi materiāli nākotnes kodolsintēzes reaktoriem ar labāku siltuma vadāmību, lielāku pietūkumu izturību un mazāku bojājumu uzkrāšanos nekā austenīta tēraudi [6]. Šie materiāli tika izstrādāti, lai samazinātu piesārņojumu un pazeminātu prasības kodolsintēzes reaktoru radioaktīvo konstrukciju lūžņu glabāšanas iekārtām. Daži martensīta tēraudos esošie elementi tika aizstāti ar citiem elementiem ar straujāku ierosinātās radioaktivitātes dzesēšanu. Sākotnēji Cr saturu RAFM tēraudos (EUROFER) ierobežoja līdz 9%, kas vajadzīgs izturībai pret koroziju, un noved pie zemākās pārejas temperatūras no elastīgās uz trauslo fāzi trieciena testu gaitā. Hroma saturs virs 12% noved pie pārveidošanās uz  $\delta$ -ferītu un Cr  $\alpha'$  fāze zemās temperatūrās apstarošanas laikā, kā rezultātā triecienizturība samazinās. RAFM tēraudu augstākā ekspluatācijas temperatūra 550°C tika sasniegta agrāk, tomēr, lai uzlabotu reaktora efektivitāti, nepieciešama vēl augstāka darba temperatūra. Kā ferīta-martensīta ODS tērauds ar ~ 9% Cr wt%, tā arī ferīta ODS tēraudi ar ~ 13-14% Cr wt% izsauc lielu tehnoloģisko interesi un šobrīd tiek plaši pētīti.

Viens no visizplatītākajiem tēraudu stiprināšanai izmantojamiem oksīdiem ir  $Y_2O_3$  [8, 9], kura stabilitāte tika pārbaudīta elektronu un neitronu apstarošanā.

ODS RAFM tēraudi tiek pārbaudīti, lai novērtētu iespējas izmantot tos pie augstām temperatūrām, aizvietojojot standarta RAFM tēraudus. ODS RAFM tēraudiem ir labākas stiepes un slīdēšanas īpašības. Šīs īpašības ir uzlabotas dislokāciju veidošanas rezultātā, ko izraisa nanooksīdu izkliede RAFM tērauda stiprināšanas procesā ar  $Y_2O_3$  oksīdu. Turklāt konstatēja, ka  $MgAl_2O_4$  stiprinātajiem RAFM tēraudiem ir vēl labākas īpašības nekā tām, ko stiprināja ar  $Y_2O_3$  [6]. Turpmāk uzlabojot tā efektivitāti, ir nepieciešama padziļināta izpratne par oksīdu daļiņu agregācijas un izaugsmes pamatmehānismiem.

### 2.1.1. ODS tērauda ražošana

ODS tēraudus parasti ražo divos posmos, no kuriem pirmais ir stiprinošo daļiņu mehāniskā leģēšana ar bāzes metālu puteklveidīga pulvera formā, kam seko karstā izostatiskā presēšana (hot isostatic pressing, HIPing). Mehāniska leģēšana paredz cietvielu sintēzi, izmantojot lodīšu malšanas procesu (2.1. attēls) argona atmosfērā lai izvairītos no oksidācijas. Lai iegūtu materiālus ar labākām īpašībām un stabilitāti pie paaugstinātas temperatūras, nepieciešams vienmērīgi sadalīt oksīdu nanodaļiņas. Tas ir ļoti sarežģīts process un, lai sasniegtu vislabākās veiktspējas īpašības, ir jāuzrauga vairāki mainīgie lielumi. Tādas īpašības kā graudu sadalījums, slīpēto pulveru piesārņojums ir atkarīgi no tādiem mainīgiem lielumiem kā malšanas laiks, procesa kontroles līdzekļi, lodīšu un pulvera masas attiecība, malšanas atmosfēra u.c. [8]. No otras puses, HIPing ļauj izvairīties no dažādu formu veidošanas un anizotropijas problēmām. Kā termodinamiski vairāk stabils attiecībā uz nitrīdiem un karbīdiem stiprinājumam tiek izmantots viens no stabilākajiem oksīdiem – itrija oksīds.



2.1. attēls. ODS tērauda pulvera mehāniskās leģēšanas posmi [8].

Mehāniskās leģēšanas laikā tiek pievienots neliels daudzums Ti, jo tas uzlabo stiprinošā oksīda dispersiju HIPing laikā. Precīza O, Ti un C satura kontrole ODS tēraudu ražošanā ir svarīga, jo svešķermeņu piesārņojums negatīvi ietekmē mehāniskās īpašības [9]. ODS daļiņas, kas novērojamas pēc HIPing, ir sākotnējā oksīda pulvera paliekas, kas veidojas mehāniskās leģēšanas laikā. To var apstiprināt fakts, ka HIPing temperatūra ir zemāka par itrija kušanas temperatūru, tāpēc oksīda daļiņu transformācijas laikā termiskais process nenotiek. Pastāv eksperimentāli pierādījumi, ka pēc malšanas Y un O atomu ievērojamas daļas var tikt pārvietotas no itrija klasteriem uz tērauda matricu ar koncentrācijām virs to līdzsvara šķīdības [10]. Šajā gadījumā  $Y_2O_3$  nanodaļiņu nogulsnešanās var notikt jau HIPing posmā, pateicoties itrija-skābekļa līdznogulsnešanai.

### 2.1.2. Morfoloģija

$Y_2O_3$  daļiņu struktūra sakausējuma režģī tika analizēta, izmantojot augstās izšķirtspējas transmisijas elektronu mikroskopijas (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) metodi (1.4. attēls) [5]. Papildus ODS materiālu mehānisko īpašību plašai izpētei ir arī nepieciešams pārbaudīt ODS daļiņu kristālisko struktūru un tās orientāciju attiecībā uz sakausējuma matricu. Šīs zināšanas ir būtiskas ODS sakausējumu mehānisko īpašību uzlabošanai, jo daļiņu saskaņotība ar režģi ir svarīga to stiprināšanai tēraudā. Jau agrāk tika konstatēta kristalogrāfiskās orientācijas saistība starp metāla oksīdiem, karbīdiem vai nitrīdiem un metāla matricu. To izraisīja nogulšņu augšana HIPing procesa laikā, un starp metāla matricu un agrāk tajā veidotajām ODS nanodaļiņām netika novērota. Galvenais orientējošo sakarību starp daļiņām cēlonis bija mijiedarbība starp šīm daļiņām un metāla matricu to augšanas vai cietēšanas laikā. Tāpēc šī darba mērķis ir noskaidrot, vai pastāv sakarība starp itrija daļiņām un apkārtējo metāla matrici, kā arī noteikt, vai tas notiek mehāniskās sakausēšanas laikā vai ražošanas procesā HIPing stadijā.

EUROFER-ODS materiāla kristāliskā struktūra istabas temperatūrā atbilst  $\alpha$ -Fe ar *bcc* struktūru un režģa konstanti 2,87 Å, bet  $Y_2O_3$  pulverim ir kristāliskā *bcc* struktūra ar režģa konstanti 10,6 Å. Šī kristāliska struktūra tika novērota arī ODS daļiņām, kas iegultas metāla matricā [5]. Tika konstatēts, ka katras daļiņas izmērs ir robežās no 3 līdz 45 nm, vidējais izmērs ir 12 nm (nanomateriāla lielums 3 nm ir mazākais izmērs, ko var atrast, izmantojot TEM, kura izšķirtspēja ir  $4 \times 10^{21}$  m<sup>-3</sup>). Tika novēroti nanoklasteri, kas tiek uzskatīti par ODS daļiņu priekštečiem, kas daudzus gadījumos satur dažādus šķīdinātus atomus (V, Cr, Ta, C un N kopā ar dzelzs matricas elementiem), ieskaitot oksīdu veidojošos elementus ar izmēriem ~ 2 nm [11]. Parasti daļiņas ir sfēriskas formas, un daļiņām ar izmēru, lielāku par 12 nm, parasti ir labi izveidota skaldņu virsma [5]. Tika atrasta itrija daļiņu kristalogrāfiskās orientācijas stipra saikne ar sakausējuma režģi. Tika konstatētas šādas orientācijas saiknes lielam daļiņu skaitam (bet ne visiem no tiem):  $[110] YO \parallel [111] FeCr$  un  $(1\bar{1}\bar{1}) YO \parallel (1\bar{1}\bar{1}) FeCr$  (1.4. attēls). Padziļināta analīze sagatavošanās posmā liecina, ka

orientēšanās saiknes rodas pēc HIPing. Itrijs daļiņas to laikā ir cietā stāvoklī, jo trijs kušanas temperatūra ir  $\sim 2500^\circ\text{C}$ , kas var būt tikai nedaudz zemāka daļiņās ar izmēru, kas ir mazāks par 15 nm, tādējādi tas nozīmē, ka HIPing laikā daļiņas nevar būt šķidrā stāvoklī. Tomēr ir iespējams, ka cietā stāvoklī esošās trijs daļiņas var mainīt to kristalogrāfisko orientāciju [5]. Virsmas difūzija noved pie virsmas enerģijas minimizēšanas un sfērisku vai slīpētu daļiņu veidošanās. Eksperimentu dati liecina, ka ODS daļiņu un matricas orientējošās saiknes visticamāk attīstās HIPing procesā.

Atšķirībā no modeļa, kas piedāvāts atsauksmē [5], kas paredzēja izkļaidētā vienfāzes trijs veidošanos, Klimentov *et al* uzskata, ka ODS daļiņas nav vienfāzes, bet sarežģītākas nogulsnes [12]. Tika novērots, ka apmēram ap katru ODS daļiņu veidojas čaula, kas sastāv no V-Cr-O, kā arī daļiņas apjomā atrasts 5-12% Mn (iepriekš Mn nav konstatēts ODS daļiņās). Šī pētījuma galvenais mērķis bija noskaidrot, vai ODS daļiņu ķīmisko sastāvu un dispersiju ietekmē leģējošo elementu mazākums. V-bagāta čaula, kā arī paaugstināta Cr koncentrācija tika novērota ap ODS daļiņām. Cr koncentrācija ap ODS daļiņu palielinājās no 9 līdz 12-15 masas procentiem, salīdzinot ar to vidējo koncentrāciju matricā. Tas nozīmē, ka ap ODS daļiņu var veidoties viendabīga čaula ar V un Cr kompozīcijām (šīs čaulas biezums ir aptuveni 1,0-1,5 nm). Elektronu enerģijas zuduma spektri (electron energy loss spectra, EELS) parādīja, ka Mn parādās tikai ODS daļiņās, bet ne sakausējuma matricā. Šīs metodes precīzi noteica elementu sadalījumu attiecībā uz dažādu fāžu,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kodola un V, Cr čaulas atrašanās vietu nanometru mērogā.

Tika skaidri redzams, ka Cr koncentrācija palielinājās ap daļiņām, bet zonās 3-4 nm attālumā no daļiņām Fe un Cr koncentrācija nemainījās. Fe koncentrācijas samazināšanās ODS daļiņās tika novērtēta  $\sim 70\%$  apmērā, Cr koncentrācija ap ODS daļiņu palielinājās no 9 līdz 11-14%, bet daļiņas iekšpusē svārstījās no 14 līdz 18%. Salīdzinājumā ar vidējo koncentrācijas līmeni sakausējuma matricā Cr koncentrācija ODS daļiņā ir par 40-70% lielāka. Dažās matricas zonās Cr koncentrācija samazinājās līdz 8,2%, ko varētu izraisīt Cr difūzija čaulā. Šīs zonas pastāvēšana sagatavotajā materiālā var izskaidrot čaulas veidošanās mehānismu ap daļiņu. Iespējams, ka ODS daļiņas un čaulas var veidoties vai nu HIPing laikā  $1150^\circ\text{C}$  temperatūrā, vai dzesēšanas laikā, jo mehāniski leģētā pulvera ODS daļiņas nav atrastas. Tika ierosināts, ka zonas ar Cr koncentrācijas samazināšanas nozīmē, ka tās veidojas dzesēšanas laikā temperatūrās, kas zemākas par  $850^\circ\text{C}$ , Cr difūzija ir ievērojama un nespēj samazināt koncentrācijas atšķirību vairāku nanometru attālumā ap ODS daļiņu. Oksīdu čaulas veidošanās ap ODS daļiņām šajā zonā var koncentrēt pārmērīgu skābekli, kas var pozitīvi ietekmēt mehāniskās īpašības, tomēr šīs sekas vēl nav pētītas.

Lai noskaidrotu, vai materiāla izturības trūkums ir ražošanas procesa neatņemamā daļa, tika izmantota pozitronu anihilācijas spektroskopija [13]. Caurumi ar izmēriem līdz  $\sim 25$  nm tika novēroti, izmantojot TEM, maltā EUROFER un ODS-EUROFER pēc atkausēšanas, bet izrādījās, ka nemalts

EUROFER ir atšķirīgs, piemēram, tika atrasta augsta blīvuma trīsdimensiju vakanču klasteru veidošanās. Galvenais secinājums šajā pētījumā bija, ka Ar atomi tiek absorbēti mehāniskās legēšanas laikā  $Y_2O_3$ /matricas saskarnēs, kas darbojas kā ļoti spēcīgas un stabilas izlietnes Ar un vakancēm. Šie tukšumi ir viens no ODS-EUROFER trausluma un sliktas triecienizturības cēloņiem. Tika veikta īpaša izmeklēšana, vai ražošanas laikā varētu uzlabot materiālu īpašības, mainot apstrādes metodes [14]. Malšanas kaitīgā ietekme uz elastīgumu var tikt samazināta, veicot EUROFER standartizācijas procedūras. Tomēr normalizēšana nemaina ne rūditā ODS-EUROFER elastīgumu, ne arī triecienizturību. Tika arī konstatēts, ka skābekļa patēriņš malšanas gaitā neietekmē elastīguma un triecienizturības samazināšanos. TEM ierosina, ka trauslumu var izraisīt karbīdu nogulsnešanās dzesēšanas laikā pēc HIPing.

### 2.1.3. Apstarošana un hidroģenēšana

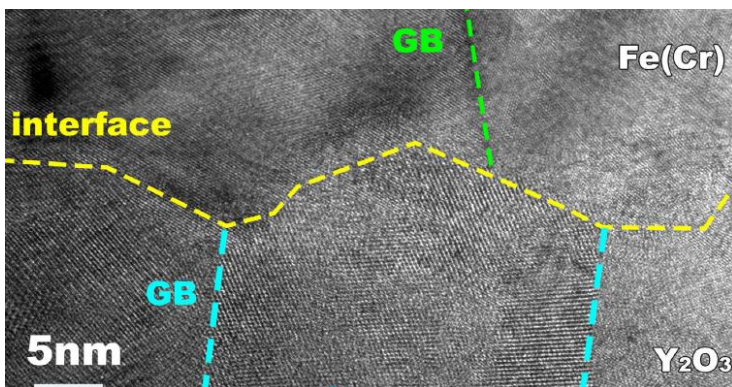
Apstarošanas ietekme uz ODS tēraudiem vēl nav labi zināma, kaut ir plaši pētīta [9]. Apstarošana izraisa smagu sacietēšanu un samazina vienmērīgu pagarināšanos tradicionālo ferīta-martensīta tēraudos jau pie zemākajām radiācijas devām. Lūzumu īpašības ievērojami samazinās zem elastīgās uz trauslo fāzi pārejas temperatūras, kas pēc apstarošanas var pārsniegt istabas temperatūru. Tomēr šis materiāls joprojām cieš mazāk no apstarošanas, nekā kā citi metāli, piemēram, nerūsējošais tērauds vai tīri *fcc* metāli. Pie zemām devām, izmantojot TEM, tiek novēroti tā saucamie melnie punkti, kas var būt starpmezglu klasteri izmēros no 1 līdz 2 nm. Pie augstākām devām pie  $\sim 300^\circ\text{C}$  tika novērotas dislokācijas cilpas un nanodobumi. Oksīdu izkliedes attīstība ir viena no ODS tērauda iespējamajām priekšrocībām apstarošanas procesā, jo šim tēraudam vajadzētu uzkrāt bojājumus ar zemāku ātrumu nekā tradicionālajiem ferīta-martensīta tēraudiem, jo oksīda daļiņām vajadzētu piesaistīt radiācijas izraisītos defektus, piemēram, graudu robežu mikrostrukturā. Netika novērotas būtiskas ODS tērauda stiepes izturības izmaiņas, tomēr, apstarojot zem  $500^\circ\text{C}$ , novēroja 20% sacietēšanu un elastīguma pazūšanu. Šie rezultāti ir labāki par tiem, kas novēroti tradicionālajam ferīta-martensīta tēraudam. Pārejas no elastīgās uz trauslo fāzi temperatūra ievērojami palielinājās, pietūkumam nepastāvot. Pietūkuma neesamība vai ievērojams samazinājums ODS tēraudos salīdzinājumā ar parastajiem tēraudiem ir saistīts ar ODS daļiņu lielo blīvumu, kas darbojas kā defektu piesaistes vietas.

Atsaucē [9] aprakstīti ODS pētījumi par apstarošanas ietekmi gan uz Plansee, gan uz Plasmas fizikas pētījumu centra (Centre de Recherches en Physique des Plasmas, CRPP) ODS tēraudiem, kā arī uz materiāliem, kuru pamatā ir Fe sakausējumi, kas satur Cr, Mo, Ni, Ta un W. Pēdējie tika apstaroti līdz 0,3, 1,0 un 2,0 nobīdēm uz vienu atomu (displacement per atom, dpa). Netika novērotas būtiskas izmaiņas mehāniskās īpašībās, salīdzinot ar neapstarotajiem paraugiem. Materiāla sacietēšana bija 20% un ar dozas palielināšanu nemainījās; materiāla pagarinājums bija gandrīz nemainīgs. CRPP ODS tika apstarots līdz 1,0 dpa pie

350°C. Materiāla pagarinājums samazinājās par 50%, tika novērots viegls materiāla sacietējums, līdzīgi kā EUROFER97 tēraudā. Tas nozīmē, ka bojājumu uzkrāšanos izraisa ne tik nodaļiņu dispersija, bet gan nanostrukturētā mikrostrukturā. To izraisa fakts, ka nanostrukturētajam materiālam ir liels defektu piesaistes vietu blīvums, piemēram, graudu robežas un dislokācijas, kas var ievērojami samazināt starojuma radīto defektu blīvumu. Tika arī konstatēts, ka apstarošanas temperatūra neietekmē materiāla sacietēšanu. TEM analīze nekonstatēja oksīdu dispersijas izmaiņas abos ODS materiālos. Pie zemas apstarošanas temperatūras izraisītie defekti galvenokārt sastāv no melniem punktiem, kas ir līdzīgi tiem, kas novēroti tradicionālajos ferīta-martensīta tēraudos.

Pie 350°C EUROFER un ODS attīstās dislokācijas cilpas līdzīgi tam, kas novērotas ferīta martensīta tēraudos. CRPP ODS ir novērots liels nanodobumu blīvums. Materiāla sacietēšanu izraisa arī itrija daļiņas, un šis fakts jāņem vērā, analizējot starojuma radītos defektus. Tika izanalizēti apstarošanas izraisītie defekti un itrija daļiņu blīvums un izmērs. Starojuma radīto defektu blīvums izrādījās mazāks par itrija daļiņu blīvumu, kas var izskaidrot faktus, ka starojuma radītā sacietēšana ir zema, un ka kopējās pagarinājuma izmaiņas salīdzinājumā ar parasto ferīta-martensīta tēraudu ir niecīgas. Vēl viens skaidrojums zemam apstarošanas efektam ir šāds: itrija daļiņas darbojas kā starojuma izraisītu punktteida defektu piesaistīšanas vietas. Tāpat kā mehāniskā sakausēšanas procesa laikā notiek graudu robežu pieaugums, kas arī darbojas kā starojuma izraisīto defektu piesaistīšanas vietas, un rezultātā graudu lielums samazinājās. Tika arī konstatēts, ka rūdītiem ferīta martensīta tēraudiem ar martensīta morfologiju ir labāka izturība pret radiāciju, salīdzinot ar dziļi pārkristalizētu materiālu, ar vienādiem graudiem un zemu dislokācijas blīvumu, jo dislokācijas un graudu robežas darbojas kā izlietnes radiācijas defektiem [9].

Apstarošanas ietekme uz 14% Cr wt% ODS tērauda mikrostrukturā stabilitāti tika pētīta atsaucē [15]. Materiāls tika apstarots ar  $\text{Fe}^{5+}$ ,  $\text{He}^+$  un  $\text{H}^+$  joniem pie 600°C līdz 30 dpa, lai modelētu kodolsintēzes apstākļus. TEM analīzes rezultāti rāda, ka paraugu nodaļiņu izmērs ir nedaudz palielinājies apstarošanas laikā, tomēr tie saglabāja savu sastāvu un morfologiju. Apstarošanas galvenā ietekme bija mazu burbuļu veidošanās matricā vai pie nodaļiņām. Nesenais pētījums [16] skaidri parādīja, ka apstarojot ODS tēraudu Cr pārsvarā pārvietojas  $\text{FeCr/Y}_2\text{O}_3$  saskarnes virzienā un izdalās uz tās (2.2. attēls). Rezultātā veidojas amorfais oksīda slānis ar ārējiem Y atomiem, kas daļēji aizvietoti ar Cr, kura tālākā migrācija ODS kodola virziena ir niecīga. Tika pētīta arī  $\text{FeCr/Y}_2\text{O}_3$  saskarnes termiskā un radiācijas stabilitāte.



Attēls 2.2. Graudu robežas apkārt FeCr/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> saskarnei [16]

Elektroķīmiski iegūtā ūdeņraža ietekme uz EUROFER 97 un ODS-EUROFER mikrostruktūru ir izpētīta atsaucēs [16, 17]. Tika konstatēts, ka ferīta-martensīta EUROFER, ko pastiprina itrija nanodaļiņas, salīdzinājumā ar parastajiem EUROFER 97 iegūst daudz vairāk ūdeņraža. Lai arī ūdeņraža ietekme uz slodzes izturību un stiepes izturību ir neliela, tas ievērojami samazina deformācijas lielumu, pēc kuras notiek lūzums ODS-EUROFER, ja ūdeņraža koncentrācija sasniedz noteiktu līmeni. Jāatzīmē, ka gan ūdeņraža, gan hēlija piesaiste tika eksperimentāli apstiprināta ODS tēraudos.

#### 2.1.4. ODS tērauda stabilizēšana ar Ti nogulsnēm

Ti koncentrācijas ietekme uz ferīta ODS tēraudiem tika pētīta, izmantojot skenējošo un transmisijas elektronu mikroskopiju (SEM un TEM) Ti koncentrācija svārstījās no 0 līdz 0.4 masas% [18]. Veiktais pētījums atklāja, ka Ti rada sfērisku titāna oksīdu pretēji hroma oksīdiem sakarā ar stiprāku Ti afinitāti ar O. Cietība palielinās ar Ti koncentrācijas palielināšanos (tās optimālā vērtība ir 0.3%). Lai gan ferīta tēraudam ir priekšrocība salīdzinājumā ar ferīta martensīta tēraudu stiepes izturības dēļ, tika konstatēts, ka to trūkums ir augstākās temperatūras elastība.

Ferīta ODS tēraudu, kas satur Ti piemaisījumus, ķīmiskā un mikrostrukturālā evolūcija tika analizēta paraugiem, kas satur 14% Cr [18]. Pētījums atklāja, ka oglekļa saturs ievērojami palielinājās, kā arī skābekļa izdalīšanās no itrija oksīda mehāniskās leģēšanas laikā, N un O piesārņojums tika novērots malšanas laikā. Ti bagātinātās nogulsnes tika atklātas, izmantojot mikroprobas analīzi un TEM. Ja atkausēšana notiek pie temperatūrām virs 850°C, gaisa dzesēšanas laika notiek fāzu transformācija [19]. Rentgena novērtējums parādīja, ka tā ir martensīta transformācija, kas noved pie augsta dislokācijas blīvuma ODS-EUROFER tēraudos [20].

Rentgenstaru difrakcija tika veikta gaisa dzesēšanas laikā, un parādīja, ka austenīta pilnīga transformācija notiek pie temperatūras ap 760-750°C. Tika arī



parādīts, ka itrijs tiek izkļiedēts viendabīgi un ka daļiņas tiek ieskaudas karbīda nogulsnes. EUROFER 97 dažādu nogulšņu telpisko sadalījumu, morfoloģiju, struktūru un ķīmisko sastāvu plaša analīze tika veikta, izmantojot TEM analīzi [21], kas atklāja  $Mn_{23}C_6$ , TaC, VN un TiN nogulšņu klātbūtni. Tika veikta tādu īpašību izpēte kā cietība, morfoloģiskā un kristalogrāfiskā anizotropija un nanonogulšņu lieluma evolūcija, lai uzlabotu ferīta-martensīta ODS tēraudu ražošanas metodes [22]. Pētījums parādīja, cik svarīga ir  $\alpha \rightarrow \gamma$  fāzu transformācija ražošanas procesā izraisītas morfoloģiskās un kristalogrāfiskās anizotropijas samazināšanai.

Y ietekme uz ferīta ODS tēraudu, bagātināto ar Ti wt.%, mikrostrukturālajām un mehāniskajām īpašībām, ir pētīta citur [23]. Y ir pievienots kā pulveris, kura daļiņu izmērs ir  $<45 \mu m$ . Si, kas sākotnēji bija piemaisījums Y pulverī, var darboties līdzīgi Ti oksīdu agregācijas laikā. Tika konstatēts, ka pēc materiāla sildīšanas līdz temperatūrai  $\sim 1300^\circ C$  ievērojama mīkstināšana notiek istabas temperatūrā. Ferīta ODS tērauda (12% Cr mass%) deformācijas un bojājumu mehānismi pie augstām temperatūrām ( $550-650^\circ C$ ) tika pētīti stiepes testos arī ciklisko slodži [24]. Augstas temperatūras zema cikla noguruma testi ir veikti austenīta ODS tēraudos ar 15-17% Cr wt%. Novērotā cikliskā cietināšana ir zemāka nekā ne-ODS tēraudos. Zr bagātas zonas, kas var ietekmēt materiāla nogurumu, atrastas uz lūzuma virsmām.

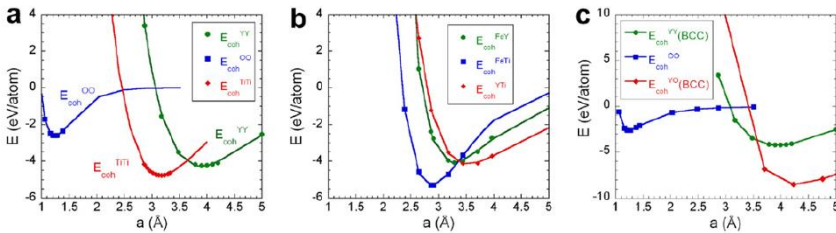
Saķepšanas temperatūras ietekme uz 14% Cr wt% ferīta ODS tērauda mikrostruktūru un mehāniskajām īpašībām tika pētīta citur [25]. Kā liecina TEM novērojumi, ODS tēraudos dzirksteļaiždedzes plazmas saķepšanas rezultātā parādās divu veidu oksīdi: liela blīvuma nanoizmēru Y bagāti oksīdi  $Y_2Ti_2O_7$  un rupji ar Cr bagāti  $TiCr_2O_4$ , kuru stiepes izturība samazinās, palielinoties saķepšanas temperatūrai. Pētījuma laikā tā palielinājās no  $950^\circ C$  līdz  $1025^\circ C$  un līdz ar to vidējais graudu izmērs palielinājās no 260 līdz 2420 nm. Tika pētīta arī N ietekme uz ferīta-martensīta ODS tēraudu, stiprināto ar Ti slāņiem [26]. Materiāls ir izgatavots, liekot pēc kārtas pulveru un Ti disku grafīta krāsvielā un pēc tam saķepina. Gan ODS, gan ODS/Ti tēraudos ar dažādu N koncentrāciju izgatavo ar dzirksteļaiždedzes plazmas saķepšanu. Tika konstatēts, ka 0-0,2 wt. % N ODS tēraudiem, salīdzinot ar tīrajiem ODS tēraudiem, ir sliktākas stiepes īpašības, savukārt ODS tēraudiem ar 0,5 wt. % N ir ļoti augsta stiepes izturība. Pirmo efektu izraisa elementu savstarpēja difūzija visā saskarnē, bet pēdējā gadījumā tēraudā veidojas biezs nepārtraukts Ti (C, N) slānis, kas ierobežo starpdifūziju.

## 2.2. O-, Y- un Ti- saturošo nogulšņu teorētiskā modelēšana Fe režģī

Saskaņā ar tērauda fāzes diagrammu (1.3. attēls)  $\alpha$ -Fe fāze ir visizplatītākā dzelzs struktūra bez Cr piemaisījumiem temperatūras intervālā  $T < 912^\circ C$  un  $1394^\circ C < T < 1538^\circ C$ . Tādēļ nav pārsteidzoši, ka līdz šim lielākā daļa dzelzs režģī iekļauto ODS fragmentu teorētiskās modelēšanas pēdējo divu desmitgadu laikā tika veikta periodiskajā *bcc*-Fe superšūnā.

### 2.2.1. ODS nanodaļiņu veidošanās $\alpha$ -Fe atomiskā modelēšana

Papildus rezultātiem, kas iegūti iepriekš minētajos eksperimentālajos pētījumos, dažādas teorētiskās simulācijas skaidri parāda, ka titāna atomu klātbūtne samazina  $Y_2O_3$  klasteru lielumu, pārveidojot tos par  $Y_2Ti_2O_7$  vai  $Y_2TiO_5$  [27]. Šīs acīmredzami saskaņotās pārejošas fāzes ir līdzsvara fāzes priekšteces, kas atšķiras ar zemu O/Me attiecību. Lai labāk izprastu ne-līdzsvara funkciju raksturu, tika veikta nanoklastera sastāva un struktūras režģa Monte Karlo (lattice Monte-Carlo, LMC) modelēšana [28]. Iepriekšējos pētījumos ciets tilpuma centrēts kubiskais režģis tika fiksēts noteiktā pozīcijā, ņemta vērā tikai mijiedarbība saitē ar pirmo tuvāko kaimiņu metāls - metāls (Fe-Fe, Y-Y, Ti-Ti, Fe-Y, Y-Ti un Fe-Ti), saitēs ar pirmo un otro tuvāko kaimiņu attiecībā uz metālu-skābekli (Fe-O, Y-O un Ti-O) un līdz pat mijiedarbībai saitē ar piekto tuvāko kaimiņu O-O, kur skābekļa atomi tika izvietoti oktaedriskajā starpmezglu subrežģī. Lai aprēķinātu pāra saites enerģiju, LDA-DFT aprēķini tika veikti, izmantojot SEQUEST programmu [29], lai iegūtu potenciālo enerģiju uz atomu kā atoma tilpuma funkciju (2.3. attēls), kur sakausējuma koncentrācija tiek izmantota, lai pilnveidotu potenciālu jebkurā Rouza (Rose) stāvokļa vienādojumā [30] vai Lenarda-Džounsa (Lennard-Jones) sistēmās [31].

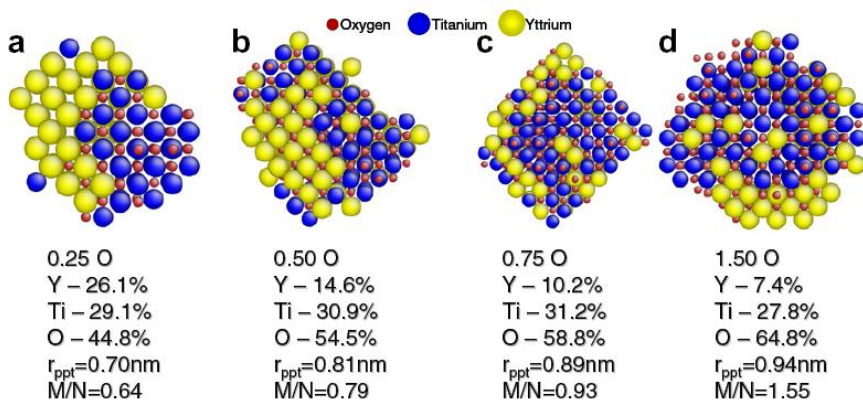


2.3. attēls. LDA-DFT aprēķināta kohēzijas enerģija kā režģa parametra funkcija (punkti) kas atbilst (nepārtrauktā līnija) LDA aprēķiniem, balstītiem uz Rouza (Rose) vienādojumu (YY, TiTi, FeY, FeTi, YTi, YY, YO) [30], vai uz Lenarda-Džounsa (Lennard-Jones) funkciju (O-O): (a) *bcc* Y, Ti un molekularais  $O_2$  (kā saites garuma funkcija), (b) *bcc* Fe-Y, Fe-Ti un Y-Ti kā arī (c) *bcc* Y, Y-O un molekularais  $O_2$  [27]

2.4. attēlā parādīts efekts, ka palielinot skābekļa saturu modelētā nanoklastera apjomā  $\alpha$ -dzelzī no 0,25 līdz 1,5 at.%, samazinājās Y saturs pie gandrīz nemainīgas Ti koncentrācijas. Nanoklasters sastāv no sadalītiem Y un Ti bagātajiem reģioniem ar gandrīz vienādu skābekļa koncentrāciju. Samazinātais Y saturs nanoklasteros ar palielinātu O koncentrāciju var ietekmēt tos termisko stabilitāti, un tas pamatoti atbilst iepriekšējam apgalvojumam, ka skābekļa pārpalikumam bija ievērojama ietekme uz nanostrukturētā ferīta sakausējuma pārkristalizācijas temperatūru [32].

Netika tieši uzskaitīti režģa sprieguma enerģijas  $E_{str}$ , kas var būt pieņemams tikai ļoti maziem sfēriskajiem klasteriem. Tomēr  $E_{str}$  vērtības daļēji tika ņemtas vērā, nosakot Fe-Fe saišu garumus izšķīdušajiem O, Y un Ti, nevis izmantojot viņu atvieglinātas līdzsvara Fe-Me garumus. Lai pārbaudītu LMC izveidotās Y-

Ti-O nanoklasteru struktūras un īpašības, tie tika salīdzināti ar datiem no maza leņķa neutronu izkliedes (small angle neutrons scattering, SANS) un atomu zondes tomogrāfijas (atom probe tomography, APT) mērījumiem, lai pārlicinātos, vai var pastāvēt pašnosēdinātas struktūras un ķīmiskās vielas pienācīgi aprakstītas [27]. Izmantojot iepriekšējo metodi, gan magnētiskie, gan kodolu izkliedes šķērsgriezumi sniedz informāciju par nanoklasteru sastāvu un atomu blīvumu, bet pēdējā metode nodrošina to ķīmiskā sastāva tiešos mērījumus. Galvenais jautājums ir nanoklastera un matricas deformācijas enerģija, kas nepieciešama, lai saglabātu saskauņu ar Fe režģi.



2.4. attēls. LMC modelēšanas rezultāti rādā paredzēto nanoklasteru struktūru, izmēri (nogulšņu rādiusu  $r_{ppt}$ ), sastāvu un aprēķināto M/N (magnētiskās pret kodola) izkliedes attiecību kā skābekļa satura funkciju Fe-0.47 at.%Ti-0.12 at.%Y sakausējumā pie 673 K un nanoklastera režģa parametra  $1.3 a_0$  (kur  $a_0 = 0.287$  nm ir *bcc*-Fe režģa konstante) [27]

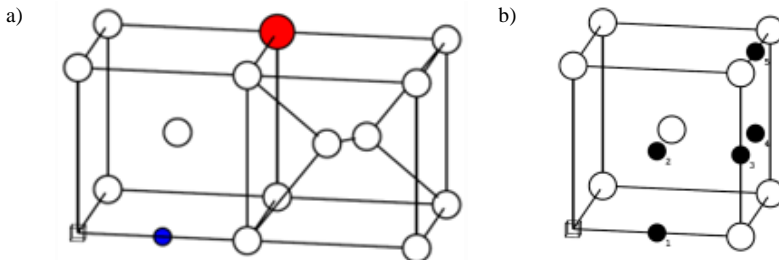
Tika konstatēts, ka Y-Ti-O nanoklasteri var veidoties visās temperatūrās, ja to režģa parametrs ir lielāks par  $1.2 a_0$ . Mazie nanoklasteri aprakstīti kā sīki veidoti daudzskaldņi ar formu tuvu sfēriskai, kuru sastāvā ir 15-26% Y, 23-31% Ti un 45-65% O, kas satur atsevišķas zonas Y- vai Ti-bagātus ar gandrīz vienādu O koncentrāciju. Paredzētais nanoklasters efektīvajiem režģa parametriem starp  $1.2 a_0$  un  $1.3 a_0$  var atbilst eksperimentālajiem novērojumiem, ja O koncentrācija matricā ir mazāka par 0,5 at.%. Pēc režģa parametra  $> 1,3 a_0$ , ievērojams sprieguma enerģijas ieguldījums nanoklastera brīvajā enerģijā tika novērots atbilstoši eksperimentam [28].

Protams, iepriekš minētais LMC modelis bija pārāk vienkāršots, lai gan iegūtie rezultāti sniedza diezgan noderīgu atoma līmeņa ieskatu Y-Ti-O nanoklasteros un pamatu izpratnei par termisko un radiācijas stabilitāti. Nākamie modelēšanas centieni bija vērsti uz sprieguma enerģijas sadalījumu starp matricu un nanoklasteru, bet starpfāžu struktūra tika noskaidrota, veicot ārpus režģa relaksācijas, izmantojot pilnā potenciāla enerģijas funkcijas. Turklāt, iekļaujot gan ārpus režģa relaksācijas, gan arī augsti nelīdzsvara vakanču koncentrācijas

ietekmi uz nogulsnešanas kinētiku, var būtiski uzlabot Y, Ti un O nogulšņu modelēšanas ticamību ODS tēraudos.

### 2.2.2. ODS klasteru veidošanās $\alpha$ -Fe modelēšana uz *ab initio* aprēķinu pamata

ODS daļiņu visaptverošā atomiskajā modelēšanā tiek piedāvāta lielā mēroga divpakāpju skaitļošanas shēma: a) lielā mēroga pirmo principu aprēķini *bcc*-Fe režģa superšūnai, kas satur atsevišķas  $V_{Fe}$  vakances, O, Ti un Y piemaisījumu atomus, kā arī to mazus agregātus; b) kinētisko parametru aprēķini, izmantojot režģa kinētikas Monte-Karlo metodi, balstoties uz atomu saišu enerģiju un migrējošo izšķīdušo piemaisījumu atomu *ab initio* aplēsēm, lai aprakstītu nogulšņu nanoklasteru augšanu [33]. Atšķirībā no teorētiskās pieejas, kas aprakstīta iepriekšējā 2.2.1. apakšiedaļā, pašreizējie modeļi ietver dzelzs atomu vakances  $V_{Fe}$ , (2.5. attēls, a, b), kuru klātbūtne padara daudz ticamāku Fe,  $Ti_{Fe}$  un  $Y_{Fe}$  atomu starpmezglu un aizvietošanas migrāciju (2.5 attēls a) iekšpusē *bcc*-dzelzs režģa (kamēr alternatīva skābekļa atomu migrācija varētu būt realizēta caur starpmezglu oktaedru (2.5. attēls, a, b)). Turklāt Fu et al. uzstāj, ka ODS nanoklastera veidošanās vispār nav iespējama bez tiešas  $V_{Fe}$  palīdzības [34].



2.5. attēls. Dažādi punktvēda defektu veidi *bcc*-Fe režģī [33]: neliels caurspīdīgs kubs -  $V_{Fe}$  un caurspīdīgas sfēras - Fe (a, b); lielas tumšas sfēras - aizvietojošie atomi  $Cr_{Fe}$ ,  $Ti_{Fe}$  un  $Y_{Fe}$  (a); nelielas tumšas sfēras - starpmezglu O atoms (a, b); hantele ar starpmezglu Fe atomu (a) [33]

No otras puses, Y-Ti-O nogulsnes, un, jo īpaši, mazākais  $Y_2TiO_3$  nanoklusters, neprasa, lai vakance būtu stabila [33]. Noteiktu atgrūšanu starp  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  pārvar spēcīga pievilksana starp šiem metāliem un O atomu, kas var ievērojami palielināt saites enerģiju. Turklāt  $V_{Fe}$  vakancu klātbūtne var regulēt Y atoma difūziju, kam ir lielāks diametrs, salīdzinot ar citiem nogulšņu atomiem. Lai noteiktu, vai augsts O saturs ir vai nav šķērslis Y-Ti-O nogulšņu augšanai, ir vajadzīgs papildu pētījums, jo sakarā ar augstu saites enerģiju starp  $V_{Fe}$  vakanci un O atomu, pirmo var uzskatīt par skābekļa izlietni. Kā mēs nesem parādījumam [Q5], vakances pastiprina Y-O nanoklasteru stabilitāti *bcc*-Fe režģī, jo šķīdinātie Y atomi var stabilizēties matricā vakancu dēļ, un itrija migrācija vairākos posmos notiek ar vakances mehānismu. Klasteri ar 2 un 1,5 vakancēm uz vienu Y šķīdināto atomu nodrošina apstākļus, lai izveidotu Y-O biksbaita (bixbyite) tipa saites.

Lai izprastu kvazikogerentu saskarņu lomu apkārt ODS nanodaļiņām, *ab initio* aprēķini tika veikti, lai pētītu  $\{100\} \langle 100 \rangle \text{Fe} // \{100\} \langle 100 \rangle \text{Y}_2\text{O}_3$  saskarnes strukturālās, enerģētiskās un elektroniskās īpašības, kā arī to mijiedarbību ar punktveida defektiem [35]. O monovakancei  $\text{Y}_2\text{O}_3$  slānī tā veidošanās enerģija nedaudz palielinājās, tuvojoties saskarnei, savukārt  $V_{\text{Fe}}$  gadījumā tuvojoties saskarnei vakances veidošanās enerģija samazinājās. Iegūtie rezultāti liecina, ka  $\alpha\text{-Fe}/\text{Y}_2\text{O}_3$  saskarne piesaistot  $V_{\text{Fe}}$  vakances novērš starpslāņu dobumu veidošanos, kas paaugstina ODS tēraudu izturību pret starojumu. No otras puses, pieaugot  $V_{\text{Fe}}$  vakanču skaitam, strukturālā morfoloģija kļūst arvien sarežģītāka [36]. Dažādu ODS konfigurāciju aprēķini  $\alpha\text{-Fe}$  režģos izveido datu bāzi, kas sastāv no saīsu enerģijām, un kas ir stabils pamats, lai turpinātu izveidot daudzelementu mijiedarbības modeli kinētikas pētījumiem.

Tā kā visi iespējamie ODS tēraudi satur pietiekami lielu  $\text{Cr}_{\text{Fe}}$  daudzumu, šis elements tika ietverts arī līdz šim veiktajos plašajos aprēķinos [36-38], lai gan tas aktīvi nepiedalās ODS starpatomu savienojumos [16] (2.2. attēls). Mijiedarbības diapazona palielināšanās līdz pat piektajam tuvākajam kaimiņam (5NN, kas atbilst elementāras tilpuma centrētas kubiskās šūnas diagonālei), arī šajos attālumos  $\text{Cr}_{\text{Fe}}$  ieguldījums ir niecīgs, tādēļ Cr-Cr mijiedarbība ir attālas kārtas [39, 40]. Rezultāti, kas minēti atsauksmēs [36, 37], parādīja, ka Cr, Ti un Y ir palikuši aizstājēju stāvokļos (2.5. attēls, a), bet skābekļa atoms ir bijis visstabilāks oktaedra pozīcijā *bcc*-režģī (2.5. a. attēls). Savukārt Fe starpmezglu atoms *bcc*-Fe vai FeCr (110) plaknē visbiežāk var veidot hanteles ap savu vietu režģī (2.5.a attēls) [36]. Turklāt, izmantojot blīvuma funkcionāla teoriju un kustinošas elastīgās joslas NEB metodi migrācijas trajektorijas optimizēšanai [41], Murali aprēķināja Fe, Y, Ti un Zr difūzijas koeficientus [38] ar vakances mehānismu, izmantojot Le Klēra (Le Claire) deviņu frekvenču modeli [42]

ODS nanoklasteru ļoti augsts blīvums ODS tēraudos nodrošina hēlija atomu piesaisti mazos burbuļos (pēc tā apstarošanas ar He+, kā minēts 2.1.3. apakšnodaļā) un novērš dislokāciju pārvietošanu [43]. Lielā mēroga pirmo principu aprēķini skaidri parādīja, ka He šķīdība  $\text{Y}_2\text{O}_3$  daļiņās ir augstāka, nekā Fe matricā [44], kas, lielākoties, ir lielāku starpmezglu vietu rezultāts. Oksīdu un dzelzs saskarņu šķīdība ap ODS nanodaļiņām ir acimredzami lielāka nekā oksīdu apjomā. Sprieguma lauki, kas jo īpaši var ietekmēt dzelzs matricu, noved pie šķīdības gradientu pie oksīdu un dzelzs saskarnēm. Iegūtie rezultāti sniedz ne tikai vērtīgu ieskatu He uzvedībā ODS tēraudos, bet arī var tikt izmantoti, lai iegūtu rādītājus vienādojumu modeļiem He sekvestrācijai ODS tēraudos.  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nanodaļiņu *ab initio* modelēšana ODS tēraudos parādīja, ka hēlija piesaistes efekts ir vēl izteiktāks [45] nekā ietrija klasteriem [44].

Parasti tiek uzskatīts, ka pašreizējais modelēšanas līmenis attiecībā uz ODS klasteru veidošanos  $\alpha\text{-Fe}$ , balstoties uz *ab initio* spin-polarizētiem aprēķiniem, ir diezgan visaptverošs. Par oksīdu (Y, Ti, O) parādīšanās trim posmiem ir īpaša interese: veidošanās, stabilitāte normālos apstākļos un stabilitāte apstarošanas apstākļos. Lai sasniegtu šādu mērķi, ir jāapraksta mijiedarbība starp katru tērauda

komponentu. Analizējot Cr, Ti, Y un O kohēzijas enerģiju dažādās *bcc*-Fe matricas pozīcijās, var izsecināt visstabilāko [33]. Nepieciešami augstas precizitātes enerģiju aprēķini starpatomu attālumiem līdz 5 NN (aiz kura mijiedarbība kļūst tik vāja, lai to neņemtu vērā). Tie sniegs informāciju par ODS klasteru sastāvu un ģeometrisko konfigurāciju. Jāaprēķina arī migrācijas enerģijas aizvietojošam atomam ar vakances difūzijas mehānismu un starpmezglu atomam, lai varētu modelēt sistēmas kinētiku. Visi šie dati var tikt aprēķināti, izmantojot VASP paketi. Iegūto rezultātu ieviešana LKMC prasa  $\alpha$ -Fe režģa, kas satur defektus, evolūciju laikā pēc metāla leģēšanas. Ideja ir veikt simulācijas, kas aptver plašu sākotnējo kompozīciju spektru, lai noteiktu katra komponenta ietekmi. Uzticama nanoklasteru veidošana būtu visa pētījuma apstiprināšana, bet, neveidošana nozīmētu, ka ir jāatrod labākais modelis.

Tajā pašā laikā nesen tika izstrādāts vispārējs *ab initio* balstīts modelis, lai izpētītu daudzfāžu un daudzkomponentu sistēmas termodinamiku [46]. Papildus iepriekšējām pieejām šāds modelis paredz defektu apmaiņas iekļaušanu starp dažādām fāzēm, kuru visās fāzēs kontrolē vienāda atomu veida ekvivalents ķīmiskais potenciāls. Šis modelis ļauj aprēķināt līdzsvara defektu koncentrāciju katrā fāzē, ar nosacījumu, ka to nulles temperatūras iekšējās enerģijas izmaiņas saistītas ar zināmiem defektiem, kuru ievades parametri iegūti no liela mēroga spin-polarizētiem DFT aprēķiniem. Šādi defekti: vakances gan  $Y_2O_3$ , gan *bcc*-Fe fāzēs, Y aizstājēji un starpmezglu O dzelzs režģī, starpmezglu Fe atomi, piemaisījumi  $Y_2O_3$  tika iekļauti termodinamiskajos vienādojumos. Atbilstošās līdzsvara koncentrācijas tika novērtētas kā temperatūras un itrija satura funkcija. Piedāvātais modelis dod iespēju iekļaut globālo līdzsvaru daudzfāžu sistēmās [46]. Tās priekšrocība salīdzinājumā ar modeļiem, kas balstās uz režģa pieeju vai empīriskiem potenciāliem, ir precīzāka defektu enerģētika, ko izmanto kā ievada parametrus un aprēķina ar DFT metodi. Apskatītais modelis neietver starpfāžu saskarnes; tomēr tās var viegli iekļaut, paplašinot jaunus defektu veidus un iekļautās zonas. Piemēram, nanodaļiņu-matricas saskarne var tikt ieviesta kā vēl viena fāze (zona) sistēmā, piemēram,  $(Y_2O_3)_x(saskarne)_y(bcc-Fe)_{1-x-y}$  ar īpašām enerģijas izmaiņas vērtībām, kas rodas dēļ defektu atrašanās pie saskarnes [47], kur tā daļa  $y$  var tikt definēta caur attiecību starp atomu skaitu saskarnē un kopējo atomu skaitu visā sistēmā, un kura būtu atkarīga no saskarnes īpašībām (piemēram, biežuma) un daļiņu izmēriem.

### 2.2.3. Augstās temperatūras paramagnētiskā $\gamma$ -Fe ar piemaisījumiem *ab initio* aprēķini

Iepriekšējā apakšiedaļā tika analizēta agrāk veikta pirmo principu modelēšana magnētiski sakārtotiem zemas temperatūras  $\alpha$ -Fe režģiem, kas satur ODS nogulsnes, pamatojoties uz liela mēroga spin-polarizēto aprēķinu formālismu. Lai modelētu paramagnētisko  $\gamma$ -Fe (austenīta) režģi, kas satur gan aizvietotājus, gan starpmezglu piemaisījumu atomus, nesen pētīja gan matricu,

gan defektu režģi, izmantojot divas pieejas PAW-GGA DFT metodei [48]. Paramagnētiskais stāvoklis tika modelēts ar Habarda (Hubbard) [49] un Hasegavas (Hasegawa) [50] ieviesto superšūnā realizējamo nesakārtotā lokālā momenta (DLM) modeli magnētiskā parauga metodes (magnetic sample method, MSM) ietvaros, apvienojumā ar magnētiskās īpašas kvazinejaušas izlases struktūras (special quasi-random structure, SQS) pieeju. Piedāvātajā metodē magnētiskā SQS superšūna tika izveidota matricā, *fcc*-Fe, un tad tika veikti aprēķini piemaisījumiem (C, N, Nb, V), kas atrodas dažādās superšūnas pozīcijās, kam sekoja rezultātu izlīdzināšana kā paredzēts MSM metodē. Tika parādīts, ka SQS-MSM pieeja ļauj novērtēt šķīduma entalpijas ar precizitāti, kas ir līdzīga sagaidāmai pirmos principu aprēķinos magnētiski sakārtotiem un nemagnētiskiem materiāliem [51]. Tā kā aprēķinātās un izmērītās šķīduma entalpijas izrādījās nelielas, relatīvās novirzes starp tām bija nozīmīgas C un N piemaisījumiem, savukārt karbīdu un nitrīdu šķīdības produkti paramagnētiskajā stāvoklī, kas aprēķināti pēc piedāvātās metodes, ir kvalitatīvi saskaņoti ar pieejamiem eksperimentālajiem datiem. Visi konstatētie piemaisījumi var izraisīt vietējo magnētisko polarizāciju Fe atomos, kas atrodas blakus piemaisījumam, ar spina rotācijas (spin-flip, SF) pārejām, kas notiek Fe vietās režģī, kas atrodas piemaisījumu atoma pirmajā koordinācijas sfērā. SF pāreja izpaužas kā vietējā magnētiskā momenta orientācijas maiņa pašsaskaņoto iterāciju laikā, salīdzinot ar tā sākotnējo virzienu, kas definēts MSM-SQS superšūnas formālismā. Inducētais magnētisms ir īpaši izteikts attiecībā uz oglekļa atomu un var izraisīt magnētiskās struktūras maiņu pārdzesētā austenītā. Turklāt attiecībā uz oglekli tika atrasta korelācija starp polarizācijas rašanos un šķīduma entalpijas samazināšanos.

Acīmredzot pašreizējam promocijas pētījumam iepriekšminētais teorētiskais formālisms ir pārāk sarežģīts, lai veiktu plaša mēroga ODS nogulšņu aprēķinus *fcc*-Fe režģī. Tāpēc mēs esam vienkāršojuši pašreizējā pētījumā izmantoto skaitļošanas shēmu, jo paramagnētiskums nozīmē, ka temperatūrās, kurās *fcc*-Fe ir stabils, dzelzs atomu magnētiskie momenti ir nesakārtoti. Individuālo atomu magnētiskie momenti, protams, nav statiski, tomēr to dinamiska virziena maiņa izlīdzināta pietiekami liela tilpumā dod kopējo magnētisko momentu, kas ir vienāds ar nulli [P4]. Mēģinājums imitēt šādu uzvedību, izmantojot DFT metodes, nozīmētu, ka katrai defekta konfigurēšanai ir nepieciešams aprēķināt daudzas konfigurācijas ar dažādām nejaušām magnētiskā momenta orientācijām. Tā vietā mēs pieņemam, ka šādas izlīdzināšanas rezultātā lielākajā daļā atomu iegūš nulles magnētisko momentu, un veiksīm nemagnētiskus aprēķinus. Nemagnētiskā pieeja var nebūt pilnīgi pareiza visiem gadījumiem, tomēr tā atļauj praktiski novērtēt defektu saišu enerģijas un citas īpašības, kas nepieciešamas, lai modelēt itrija oksīda daļiņu agregāciju  $\gamma$ -dzelzī.

### 3. Pirmo principu aprēķini izmantojot VASP programmu

O, Ti un Y piemaisījumu atomu, kā arī vakanču  $\gamma$ -Fe režģī, ieskaitot to migrācijas trajektoriju simulāciju un mazo klasteru veidošanās enerģiju, lielā mēroga *ab initio* aprēķiniem mēs izmantojam VASP datora programmu, komerciālo kompleksu programmatūras paketi, kurš balstās uz blīvuma funkcionāla teorijas. Tās skaitļošanas procedūra ietver Kona-Šema (Kohn-Sham) vienādojumu iteratīvo risināšanu, kas pamatojas uz atlikuma samazināšanu un optimizētu lādiņa blīvuma sajaukšanas kārtību [52], kā arī izmanto plakno viļņu (PW) bāzes komplektu, kas apvienots ar projicēto paplašināto viļņu (Projector Augmented-Wave, PAW) skalāriem relativistiskiem pseidopotenciāliem [53]. Pāra, trīskārtēja un daudzkārtēja mijiedarbība O, Ti un Y piemaisījumu atomu un  $V_{\text{Fe}}$  vakanču agregātu iekšpusē, kā arī enerģijas barjeras to migrācijas trajektoriju  $\gamma$ -Fe režģī, tiks izmantoti turpmākajā  $Y_2O_3$  un  $Y_2Ti_2O_7$  klasteru augšanas kinētiskajā Monte-Carlo modelēšanā.

#### 3.1. Teorētiskie pamati

Izolētās stacionārās mijiedarbības sistēmas, kas satur lielo skaitu elektronu un kodolu, īpašības var tikt noteiktas ar kompleksu hamiltoniānu  $\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , kas sastāv no elektronu  $\hat{T}_e(\mathbf{r})$  un kodola  $\hat{T}_N(\mathbf{R})$  kinētiskās enerģijas, iespējama ārēja potenciāla, kas dažādi ietekme elektronus  $\hat{V}_e(\mathbf{r})$  un kodolu  $\hat{V}_N(\mathbf{R})$ , kulona potenciālus mijiedarbībai tikai starp elektroniem  $\hat{J}_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , tikai kodoliem  $\hat{J}_{NN}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$  un starp elektroniem un kodolu  $\hat{J}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  [54]:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_N(\mathbf{R}) + \hat{J}_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \hat{J}_{NN}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') + \hat{J}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (\text{Eq.3.1.1})$$

kur  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$  ir elektronu koordināšu kopa un  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_k\}$  visu kodola koordināšu kopa.

Sakarā ar daudz mazāku elektronu masu  $m_e$ , salīdzinot ar kodola masu  $M_N$ , elektrona kustība var tikt atdalīta no kodola kustības, izmantojot Born-Oppenheimera (Born-Oppenheimer) aproksimāciju (adiabātiskā pieeja) [20], kas pieļauj, ka elektroni reaģē uzreiz uz kodolu kustību un ignorē iespējamo saikni starp elektroniem un kodolu kustību (piemēram, vibrāciju, kas apraksta fonona struktūru). Citiem vārdiem sakot, elektroniskās apakšsistēmas relaksācijas laiks izolētā daudzdaļiņu sistēmā tiek uzskatīts par nulli, un tiek konstatēts, ka elektroni atrodas tā sauktajā momentānā pamatstāvoklī. No otras puses, priekš elektroniem kodola pozīcijas tiek fiksētas. Ar šo adiabātisko aproksimāciju sākotnējā problēma tiek vienkāršota līdz mijiedarbībai starp daudziem elektroniem, kas pārvietojas ārējā potenciālā laukā, ko rada visi kodoli. Tādējādi ir iespējams izveidot perturbāciju sēriju, kur pirmajā tuvinājuma kārtā elektronu un kodolu brīvības pakāpes tiek atdalītas [55]. Tas nozīmē, ka viļņu funkcija  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , kas raksturo visu daudzdaļiņu sistēmas darbību, var tikt sadalīta elektroniskajā un kodola daļās:



$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_N(\mathbf{R}). \quad (3.1.2)$$

Acīmredzot, kompleks hamiltoniāns  $\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  var tikt sadalīts elektronu  $\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  un kodola  $\hat{H}_N(\mathbf{R})$  daļās. Lai aprēķināt pētāmas sistēmas elektronisko struktūru var izmantot elektrona hamiltoniānu

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_e(\mathbf{r}) + \hat{J}_{ee}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \hat{J}_{NN}(\mathbf{R}_k, \mathbf{R}_l) + \hat{J}_{eN}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k). \quad (3.1.3)$$

Šrēdingera vienādojumu elektroniem, kas satur tikai elektronu viļņu funkcijas, var uzrakstīt šādi [54]:

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (3.1.4)$$

kur pilna sistēmas elektronu enerģija  $E_e(\mathbf{R})$  var tikt izmantota kā potenciāls kodola kustībai (proti, vibrācijas apkārt līdzsvarotas sistēmas konfigurācijas) šādā kodolu hamiltoniāna:

$$\hat{H}_N(\mathbf{R}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_N(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R}). \quad (3.1.5)$$

Šrēdingera vienādojumu kodola apakšsistēmai var rakstīt šādi:

$$\hat{H}_N(\mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}) = E_N\Psi_N(\mathbf{R}). \quad (3.1.6)$$

Tomēr daudz elektronu gadījums, aprakstīts *Eq. (3.1.4)* paliek neatrisināts. Un viss efektīva un veiksmīga pieeja to risināšanai ir balstīta uz blīvuma funkcionāla teorijas (density functional theory, DFT) [56].

### 3.2. Blīvuma funkcionāla teorijas (DFT) pamati

Blīvuma funkcionāla teorijas sākums ir Tomasa (Thomas) un Fermi darbos. Pēc viņu idejas elektronu blīvums  $n$ -aizņemtiem stāvokļiem pie fiksētas kodolu konfigurācijas var tikt izteikts šādi:

$$\rho(\mathbf{r}) = n \sum_{\sigma} \int \Psi_e(\mathbf{r}, \sigma; \chi_2; \chi_3; \dots; \chi_n) \Psi_e^*(\mathbf{r}, \sigma; \chi_2; \chi_3; \dots; \chi_n) d\chi_2 d\chi_3 \dots d\chi_n, \quad (Eq. 3.2.1)$$

Tas satur būtisku informāciju par elektronu sistēmu pamatstāvoklī. Mainīgā  $\chi_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$  pārstāv telpisko  $\mathbf{r}_i$  un spina  $\sigma_i$  brīvības pakāpes patvaļīgai  $i$ -tai daļiņai, bet  $\int d\chi = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r}$  (vienādojums 3.2.1) parāda, ka šis stāvoklis tiek aprakstīts ne ar sarežģītu viļņa funkciju  $\Psi_e$ , kas atkarīga no  $3n$  telpiskajām brīvības pakāpēm un  $n$  spina komponentiem, bet ar elektronu blīvumu  $\rho(\mathbf{r})$ , kas atkarīgs tikai no trijiem vektora  $\mathbf{r}$  komponentiem.

DFT stūrakmeni noteica Hohenberga-Kona (Hohenberg-Kohn) teorēma [59], kas liecina, ka daudzelektronu sistēmas īpašības pamatstāvoklī viennozīmīgi noteic elektronu blīvums  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Elektronu apakšsistēmas pilna enerģija atomu mērvienību sistēmā ( $|a_H| = |e| = |m_e| = |\hbar| = 1$ ) var būt izteikta šādi:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_c(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.2.2)$$

kur pirmais loceklis vienādojuma labajā pusē apraksta ārējo potenciālu, kuru veido kodola vai kodolu apakšsistēma (plus iespējama ietekme ārpus daudzdaļiņu sistēmas), kura noteic ārējos apstākļus elektronu apakšsistēmai, piemēram, elektronu pievilksana pie atomu kodoliem ar lādiņu  $V_c[\rho(\mathbf{r})] = \sum_j \int \frac{Z_j \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j|} d\mathbf{r}$  atbilst ārēja potenciāla operatoram  $\hat{V}_c$ , otrais loceklis apraksta elektronu kinētisko enerģiju, kuras operators ir  $\hat{T} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} = \nabla_r^2$ , trešais loceklis  $J[\rho(\mathbf{r})]$  apraksta savstarpēju elektronu kulona atgrūšanu, bet pēdējais loceklis ir apmaiņas-korelācijas potenciāls, kurš ietver visus citus faktorus, to skaitā daudz elektronu mijiedarbību, un kuru apraksta operators  $\hat{v}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ .

Minimizējot enerģijas funkcionāli  $E[\rho(\mathbf{r})]$  pēc elektroniskā blīvuma, var iegūt Kona-Šema (Kohn-Sham) vienelektronu vienādojumus, izteiktos ar viena elektrona viļņa funkciju (orbitāli)  $\psi_i(\mathbf{r})$ , kas elektronu blīvumu nosaka kā ierobežojumu:  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ , kā arī var iegūt atsevišķo elektronu enerģijas (īpašu vērtību) spektru  $\varepsilon_i$  [60]. Kona-Šema vienādojumi ir nelineāri, jo visi to saturošie potenciāli ir atkarīgi no blīvuma  $\rho(\mathbf{r})$  un, tātad, no orbitālēm. Tādēļ Kona-Šema vienādojumi ir jāatrisina, izmantojot iteratīvu pašsaskaņoto metodi.

Elektroniem, kuru spinprojekcijas ir definētas kā  $\pm 1/2$ , elektronu apakšsistēmas kopējā viļņu funkcija (pie fiksētas kodola struktūras  $\{\mathbf{R}\}$ ) ir antisimetriska, pateicoties Pauli principam, un to var izteikt ar  $\psi_i(\mathbf{r}_i)$  orbitāļu Sleitera (Slater) determinantu un normalizēšanās konstanti pirms tā [61]:

$$\psi_e^a(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\psi_1(\mathbf{r}_1) \dots \psi_n(\mathbf{r}_n)]. \quad (3.2.3)$$

Tā kā apmaiņas-korelācijas funkcionāļa  $\hat{v}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  precīza forma nav zināma, tika veikti ievērojami metodiskie centieni, lai izveidotu gan salīdzinoši vienkāršos, gan atbilstošos funkcionāļus. Tie tika izstrādāti DFT funkcionāļu hierarhijā. Vienkāršākā ir lokālā blīvuma aproksimācija (local-density approximation, LDA), kas balstīta uz viendabīgās elektronu gāzes precīzu apmaiņas enerģiju, ko var iegūt pakāpeniski pielāgojot viendabīgas elektronu gāzes korelācijas enerģiju [62, 63]

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \approx E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (3.2.4)$$

kur  $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  ir apmaiņas korelācijas enerģija uz vienu elektronu viendabīgā elektronu gāzē ar blīvumu  $\rho(\mathbf{r})$ . Principā LDA pieeja vislabāk darbojas sistēmās ar lēni mainīgu elektronu blīvumu un neder ļoti nevienbīgiem gadījumiem, piemēram, atsevišķiem atomiem un virsmām. Tomēr LDA ļoti veiksmīgi apraksta dažādas elektroniskās sistēmas, tostarp pat ļoti nevienbīgas [63].

Papildu apmaiņas-korelācijas enerģijas tuvināšana uzlaboja dažādus vispārinātus gradientu tuvinājumus (generalized gradient approximations,

GGA) [64, 65]. Atšķiroties detaļās, visi GGA funkcionāļi ietver elektronu blīvuma gradienta lielumu [65]:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \approx E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla_r \rho(\mathbf{r})|] d\mathbf{r}, \quad (3.2.5)$$

Šajā pētījumā mēs izmantojam GGA formālismu, kas paredz, ka elektroniskais blīvums ir nevienmērīgi sadalīts: lielākais blīvums ir elektroniem ap atomu kodolu. Dažādu GGA aproksimāciju iespējamā vienkāršošana paredz, ka Teilora (Taylor) sērijās apmaiņas-korelācijas enerģija tiek paplašināta atkarībā no elektroniskā blīvuma pakāpēm. Ja tiek ņemta vērā tikai pirmā izvirzījuma kārtā, tad iegūtā izteiksme satur elektronu blīvuma gradientu  $\nabla_r \rho(\mathbf{r})$  [66].

Saskaņā ar modelēšanas pieredzi, kas uzkrāta pēdējo divdesmit gadu laikā, abas aproksimācijas adekvāti apraksta sistēmas ar ievērojami delokalizētiem *sp* valences elektroniem, kā arī pamatstāvokļa īpašībām (piemēram, pilnas enerģijas virsmas  $E_c(\mathbf{R})$ , lādiņu blīvuma sadalījums  $\rho(\mathbf{r})$ , utt.) [63]. No otras puses, tika iegūti kvantitatīvi nesaistītie rezultāti, piemēram, pētot atsevišķa elektrona enerģijas  $\varepsilon_i$  spektru, aizliegtu zonu  $\Delta\varepsilon$  pusvadītājos un izolatoros, ierosinātos stāvokļus, lokalizētus *d* vai *f* elektronus, spēcīgas elektronu korelācijas, kā arī attālās kārtas mijiedarbību kā van der Vālsa (van der Waals) spēki vai struktūras ar udeņraža saitēm. Ir ļoti svarīgi atrast tādu funkcionāli, kuru var izmantot, lai vismaz kvalitatīvi aprakstītu lielu sistēmu skaitu bez papildu parametru piesaistes aprēķinu laikā. Mūsu *ab initio* pētījumā tika izvēlēts Perdju-Vanga (Perdew-Wang) apmaiņas-korelācijas funkcionālis PW91 [64].

### 3.3. Periodiskās cietvielu struktūras un plakno viļņu formālisms

Īsumā aplūkotā DFT metode tika sekmīgi izmantota aprēķiniem gan ierobežota izmēra mazajām molekulām, gan kopām, kā arī periodiskām struktūrām ar 1D, 2D un 3D dimensiju [54, 56, 66, 67]. 3D periodiskās cietās vielas atomu struktūru var raksturot ar Bravē režģi, kur katra primitīva vienības šūna satur vienu vai vairākus pamatatomus, atkarībā no izskatāmas vielas ķīmiskajām īpašībām (satur vienu vai vairāku veidu elementus). Šīs šūnas ar dažādām paralēlskaldu formām tiek konstruētas, izmantojot trīs neplanārus primitīvus pamatvektorus  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  un  $\mathbf{a}_3$  un nosaka dažādus kristāliskās struktūras veidus, ko raksturo kristalgrāfisko punktu grupas [54]. Translācijas operators  $\hat{t}_a$ , kas darbojas caur režģa vektoru  $\mathbf{a} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ , kur  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  ir veseli skaitļi, attiecina konkrētā 3D kristāla ekvivalentus  $\mathbf{r}$  un  $\mathbf{r}'$  punktus:  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{a}$ . Primitīvās šūnas translācijas vektoru lineāra pārveidošana:

$$\mathbf{R}_j = \sum_{i=1}^3 l_{ij} \mathbf{a}_i, \quad (3.3.1)$$

kur veselo skaitļu koeficients  $l_{ij}$  veido matricu  $\|L\|$  kuras determinants ir vienāds ar  $L$ . Vektori  $\mathbf{R}_j$  un to veselo skaitļu lineārās kombinācijas  $\mathbf{R}_n = \sum_{j=1}^3 n_j \mathbf{R}_j$  definē pie  $L > 1$  jaunu "retu" Bravē režģi, kurā var piedomāt dažādas primitīvās

šūnas. Jaunā režģa primitīva šūna ar tilpumu  $V_R = L \times V_a$  būs tā saucamā lielā šūna (superšūna) attiecībā pret sākotnējo primitīvo šūnu.  $L = 1$  pārveidošana, kas aprakstīta vienādojumā 3.3.1., nozīmē pāreju uz citiem pamattranslācijas vektoriem uz citu primitīvo šūnu formā, bet ne pēc apjoma [54]. Kristalgrāfiskā (tradicionālā) elementārā šūna ir definēta kā minimālā tilpuma šūna paralēlskaldņa formā, kas konstruēta, izmantojot translācijas vektorus un kam piemīt režģa punktveida simetrija. Katru reālo telpu Bravē režģī var saistīt ar dubultu viļņu vektoru Bravē režģī, ko sauc par atgriezenisko režģi [68]:

$$\mathbf{K}_n = \sum_{k=1}^3 m_{kn} \mathbf{b}_k, \quad (3.3.2)$$

kur  $\mathbf{a}_i, \mathbf{b}_k = 2\pi\delta_{ik}$  (Kronekera simbols  $\delta_{ik} = 1$ , ja  $i = k$ , citos gadījumos  $\delta_{ik} = 0$ ). Atgriezeniskā režģa vienības šūna, kas ir simetriska ap vienu režģa punktu  $\mathbf{K}_n$  un satur visus punktus, kas ir tuvāk  $\mathbf{K}_n$ , nekā jebkuram citam režģa punktam, sauc par pirmo Brijuēna zonu (Brillouin zone, BZ).

Periodisko cieto vielu elektroniskās īpašības tiek aprakstītas ar enerģijas zonu modeli, kura ietilpst plakno viļņu (plane waves, PW) formālismā, kas apraksta elektronu sistēmas darbību periodiskajā potenciālā [68]:

$$\hat{h}\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_{eff}(\mathbf{r})\right)\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{nk}\psi_{nk}(\mathbf{r}), \quad (3.3.3a)$$

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (3.3.3b)$$

kur  $\mathbf{R}$  ir režģa vektors (vienādojums 3.3.1.),  $\mathbf{k}$  -viļņu vektors,  $v_{eff}$  - kristāla potenciāls, ko ģenerē periodiskais kodolu režģis, un ietver arī mijiedarbību starp elektroniem kā vidējo lauku. Sakarā ar  $v_{eff}(\mathbf{r})$  periodiskumu, viļņu funkciju var noteikt pēc Bloha (Blöch) teorēmas [54]:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (3.3.4a)$$

$$u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r}), \quad (3.3.4b)$$

kur  $u_{nk}(\mathbf{r})$  ir vienības šūnas periodiskā daļa no viļņu funkcijas  $\psi_{nk}(\mathbf{r})$  un  $i = \sqrt{-1}$ , Enerģijas  $\varepsilon_{nk}$  apraksta elektronu joslas struktūru, bet stāvokļus  $\psi_{nk}$  sauc par Bloha stāvokļiem, kur joslas indekss  $n$  un viļņu vektors  $\mathbf{k}$  ir kvantu skaitļi. Kona-Šema metode, kurā tiek izmantots plakno viļņu pamatkomplekts, ir viena no spēcīgākajām metodēm mūsdienu skaitļošanas materiālu zinātnē. Plakno viļņu pamatkomplekta izmantojumam ir vairākas tūlītējas priekšrocības [68]: i) ir viegli izdarīt izmaiņas no reprezentācijas reālā telpā (kur potenciālajai enerģijai ir diagonāla reprezentācija), izmantojot ātru Furjē pārveidojumu uz impulsa telpu, kur kinētiskā enerģija  $T$  ir diagonāla; (ii) bāzes komplekta konverģences kontrole ir gandrīz triviāla; ir pietiekami kontrolēt īpašās vērtības un kopējo enerģiju kā nogriešanas (cut-off) enerģijas funkciju, t.i., plānā viļņa augstāko kinētisko enerģiju izvēlētajā bāzē; (iii) Helmana-Feinmana (Hellmann-Feynman) spēki, kas iedarbojas uz atomiem, un spriegums uz elementāro šūnu var tikt aprēķināti tieši, ņemot vērā hamiltoniāna sagaidāmo vērtību attiecībā uz

atomu (jonu) koordinātēm; (iv) izvairīties no bāzes komplekta noteiktām superpozīcijas kļūdām, kas rūpīgi jāpārbauda, veicot aprēķinus, pamatojoties uz vietējiem pamatkomplektiem.

Vienības sūnas un patvaļīgas superšūnas periodiskās funkcijas var izteikt kā plakno viļņu summu, ejot uz apgriezto telpisko režģi un veicot Furjē transformāciju [68]

$$u_k(\mathbf{r}) = \sum_G u_k(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}, \quad (3.3.5a)$$

$$\psi_k(\mathbf{r}) = (N\Omega_0)^{-1/2} \sum_G u_k(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (3.3.5b)$$

$$u_k(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.3.5c)$$

kur  $\mathbf{G}$  tiek izvēlēts tādā veidā, kad  $e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$  piemīt reālās telpas režģa periodiskums. Patiesībā plakno viļņu skaitu var noteikt kā funkciju no kinētiskās nogriešanas enerģijas, tādējādi veidojot plakno viļņu sfēru  $\frac{(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2}{2} < E_{cut}$  apgrieztā telpā [68].

Plakno viļņu formālisma attīstība, kas tika izmantota VASP datora kodā, ļāva īstenot projicēto paplašināto viļņu (PAW) metodi, ko sākotnēji ieviesa Blohs [69]. Šī metode ir izmantota pašreizējā darbā. PAW metodes galvenā ideja ir pārveidot fiziski saistītās pilnās elektronu (all-electron, AE) Kona-Šema viļņu funkcijas  $\Psi_n$  no šī Hilberta telpa jaunā skaitļošanas ziņā ērtā pseido-viļņu mīkstās (pseudo-wave soft, PS) variācijas funkcijās  $\tilde{\Psi}_n$  tā sauktajā pseido-Hilberta telpā [53]. PAW formālisma ietvaros AE viļņu funkcija tiek iegūta no PS viļņu funkcijām ar lineāro transformāciju [69]:

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_i (|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (3.3.6)$$

kur AE daļējie viļņi tiek iegūti references atomam, savukārt PS daļējie viļņi ir līdzvērtīgi AE daļējiem viļņiem ārpus serdeņa rādiusa  $r_c^l$  un nepārtraukti atbilst  $\tilde{\varphi}_i$  serdeņa rādiusa iekšpusē (palielināšanas reģions, līdzīgs lineārizētajam “keksa formiņas” (muffin-tin) formālismam); indekss  $i$  ir saīsinājums atomu vietā  $R_i$ , leņķa momenta skaitļi  $L = l, m$  un papildu indekss  $k$ , kas attiecas uz vienas elektronu references enerģiju  $\varepsilon_{kl}$ . Kodola rādiuss ir izvēlēts apmēram kā puse no tuvāka attāluma [69]. Projektora funkcijas dubulto PS daļējo viļņus:

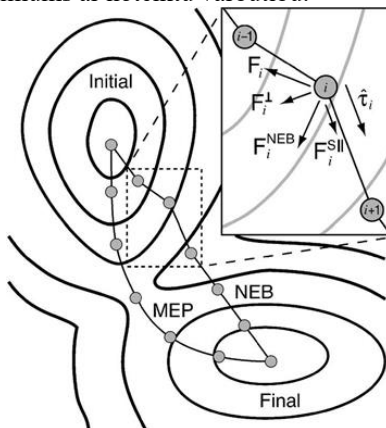
$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\varphi}_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (3.3.7)$$

Mūsdienu cieto vielu DFT aprēķini tiek noteiktas pēc vairākām galvenajām iespējām: (i) apmaiņas-korelācijas funkcionāļu izvēle; (ii) bāzes komplekta izvēle, lai paplašinātu Kona-Šema īpašās funkcijas (plaknie viļņi vai lokalizētas pamatfunkcijas) un iii) veids, kā aprakstīt mijiedarbību starp jonu serdeni un valences elektroniem (potenciāla pieceja vai pseidopotenciāla pieceja [70]).

### 3.4. Līdzsvarota leģētā režģa un defektu migrācijas trajektoriju modelēšana

Jebkuras stabilas kompleksas kristāliskās sistēmas iespējamās konfigurācijas nosaka to atbilstība potenciālās elektronu enerģijas virsmas (potential electronic energy surface, PES)  $E_e(\mathbf{R})$  minimumiem, definētajiem vienādojumā 3.1.1., kur mainīgā konfigurācija  $\mathbf{R}$  atbilst visiem kodolu koordinātēm izvēlētajā superšūnā. Lai izveidotu PES vietējo minimumu noteikšanai un piemaisījumu atomu un vakanču migrācijas trajektoriju aprakstam *fcc*-Fe režģī, jāveic visas sistēmas enerģijas minimizēšanas procedūra attiecībā uz visām atomu koordinātēm un elementāro šūnu parametriem [71, 72]. Daudzdimensiju fāzu telpā, kas sastāv no visiem strukturālajiem parametriem, potenciālā enerģijas virsma sastāv no "ielejām" un "kalniem", kurus savieno ar sēdekļa punktiem (3.1. attēls). Katra ieleja darbojas kā vietējais pievilkšanas baseins, un vietējās minimizācijas metodes, piemēram, saistīts gradients, var atrast tikai vietējo minimumu, kas atrodas baseinā, kas ne vienmēr ir globālais minimums. Lai lokalizētu globālās minimuma vietu, tika ierosinātas dažādas stohastiskas metodes, ieskaitot tā saukto "lēcienu baseinā" [71], nejauso meklēšanu [72] un ģenētiskos algoritmus [72, 73], kas ļauj noteikt globālo minimumu ar noteiktu varbūtību.

3.1. attēls. Kustinošas elastīgās joslas metodes (NEB) ilustrācija [41]. Sākotnējie un pēdējie stāvokļi ir divi vietējie enerģijas virsmas minimumi. Lai noteiktu minimālo enerģētisko ceļu (MEP) starp šiem stāvokļiem, tiek izveidota reakcijas ceļa sākotnējā norāde (punktveida līnija), savienojot sākotnējo un pēdējo stāvokli. Caur ceļu novietoti vairāki sistēmas attēli (pelēki nepārtrauktie apli). Sākotnējais ceļš tiek optimizēts, lai iegūtu energoefektivitātes virsmu MEP (nepārtraukta līnija).



Tālāk jāizvēlas zemākās enerģijas struktūru noteikto skaitu pēc relaksācijas (atmetot atlikušos), un pēc tam tos var izmantot kā vecākus nejausi ģenerētajām atvasēm ar krustošanas un mutācijas starpniecību [74]. Tad šīs jaunās struktūras tiek nodotas, lai konkurētu nākamajā paaudzē, atvieglojot tās līdz vietējiem minimumiem un salīdzinot to kopējo enerģiju. Visbeidzot, iepriekšminētais process tiek atkārtots, līdz tiek sasniegti konverģences kritēriji vai tiek sasniegts maksimālais iterāciju skaits (paaudzes). Lai atrastu balstu punktus uz potenciālās enerģijas virsmas, var izmantot minimālā režīma metodi [75]. Tas ir piemērots izmantotai elastīgās joslas metodei, jo tai nav vajadzīgs galīgais stāvoklis. Ja tiek konstatētas pārejas no baseina, to individuālās līkmes var novērtēt, un sistēmu

var attīstīt ilgā laika skalā, izmantojot kinētisko Monte Karlo modulēšanu [76], kas pārvieto sistēmu pa šo sēdsekļa punktu uz blakus esošo baseinu.

### 3.5. Pseudopotenciālu pielietošana plakno viļņu pamatkomplekta veidošanai

Pseudopotenciāla metode nodrošina efektīvu elektronu-jonu mijiedarbības modelēšanu, lai palīdzētu *ab initio* aprēķiniem, pamatotiem uz DFT metodi [70, 77]. Pseudopotenciālu veidošanā ir iekļautas divas pamata aproksimācijas: (i) saldēto, ķīmiski inertu serdeņa elektronu atdalīšana no ārējās atomu čaulas ķīmiski aktīviem elektroniem (dažos pseudopotenciālos ārējā čaulā ir iekļauti ne tikai valences elektroni, bet arī subvalences čaulas elektroni); (ii) ārējām čaulām (uz pusi pildīti vai pilnīgi piepildīti ar elektroniem) ir sfēriska simetrija (tā sauktā Unzolda (Unsöld) teorēma [78]). Pseudopotenciālu pielietošana ļauj atsevišķi aprakstīt tikai ārējās čaulas elektronus. Savukārt visus iekšējos elektronus var aizstāt ar kopīgu efektīvu pseudopotenciālu. Atkarībā no iekļauto elektronu skaita pseudopotenciālus var atdalīt kā liela serdeņa (large core, LC) un maza serdeņa (small core, SC) relativistiskos enerģijas-saskaņotus pseudopotenciālus (relativistic energy-consistent pseudopotentials, RECP) [79].

Viens no galvenajiem mērķiem, lai veiktu liela mēroga PW-DFT aprēķinus, ir pareizi izvēlēties PAW pseudopotenciālus, kas paņemti no bibliotēkas kopā ar VASP kodu [52], jo nepareiza šo pseudopotenciālu izvēle var novest pie kļūdainiem vai nedrošiem rezultātiem. VASP sniegtie pseudopotenciāli parasti tiek izmantoti, kā noteikts bibliotēkā, jo to izveidei vai atkārtotai optimizācijai parasti ir nepieciešami vairāki mēneši vai pat gadi. VASP nodrošina trīs pseudopotenciālus, kas apraksta Fe atomu, kam piemīt elektronu struktūras, kas atšķiras ar serdeņa elektronu skaitu un valences elektronu skaitu (10 un 18 serdeņa elektroni ar attiecīgi  $3s^23p^63d^74s^1$  un  $3d^74s^1$  ārējiem elektroniem vai 12 serdeņa elektroni ar  $3p^63d^74s^1$  ārējiem elektroniem). Saskaņā ar ieteikumiem no VASP rokasgrāmatas, mēs izmantojam mūsu aprēķinos pseudopotenciālu ar 18 galvenajiem elektroniem (lielais serdenis) un  $3d^74s^1$  valences elektroniem, kuru serdenis atbilst Ar atomam, t.i.,  $1s^22s^22p^63s^23p^6$ .

Šis pseudopotenciāls tika pārbaudīts ar vienkāršiem aprēķiniem un sniedza ticamus rezultātus *fcc*-Fe režģa īpašībām. VASP bibliotēkā ir divi pseudopotenciāli O atomam. Abi satur vienādu informāciju par serdeņa un valences elektronu (divi serdeņa  $1s^2$  elektroni un  $2s^22p^4$  valences elektronu čaula) struktūru. Lai gan abi pseudopotenciāli ir pārbaudīti, viens no tiem tika izslēgts, pateicoties gan neapmierinošai konverģencei, gan skābekļa piemaisījumu atomu difūzijas barjeru aplēstajām vērtībām. VASP bibliotēka piegādā trīs pseudopotenciālus Ti ar dažādu ārējo elektronu skaitu (4, 10 un 12). VASP ieteiktajā PAW pseudopotenciālā ir 12 valences elektroni, kas konfigurēti  $3p^64s^23d^4$  ārējā apvalkā. Attiecībā uz Y vienīgais pseudopotenciāls ir pieejams

VASP bibliotēkā, kurā ir aprakstīti 28 galvenie elektroni un  $44s^2 4p^6 5s^1 4d^2$  čaula ar attiecīgi 11 ārējiem elektroniem.

### 3.6. VASP datoru kodā izmantotie aprēķinu parametri

Lielā mēroga aprēķinu veikšanai ar VASP-PW programmu vismaz 4 ieejas datnes ir nepieciešamas:

- (i) POSCAR, kurā ir informācija par aprēķināmā modeļa ģeometriju, piemēram, režģa vienības šūnas paplašinājumu, kā arī visu superšūnu (vai vienības šūnu) koordinātes, visu atomu koordinātes, tostarp piemaisījumu; turklāt visas relaksācijas procedūras laikā ir iespējams noteikt visu vai daļu no super- vai elementārās šūnas atomiem;
- (ii) POTCAR, kas satur pseido-potenciālus katrai atomu sugai, ko izmanto aprēķinā [52]. Ja aprēķinus veic ar modeli, kurā ir atšķirīga ķīmiska rakstura atomi, vienā POTCAR failā tiek apvienoti vairāki POTCAR faili;
- (iii) KPOINT, kas nosaka parauga BZ norādīto k-punktu kopas izmērus;
- (iv) INCAR, galvenais darbības fails, kas nepieciešams, lai veiktu jebkādu VASP aprēķinus; šajā failā ir daudz parametru, kas norāda, kā veikt aprēķinus un kādi parametri ir jāizmanto.

Visu iespējamo VASP parametru un atslēgvārdu pilns saraksts ir sniegts [52]. Tiek ierosināts veikt VASP aprēķinus, izmantojot minimālo parametru skaitu, lai citi parametri tiktu automātiski iestatīti uz noklusējuma vērtībām. Lai pārbaudītu, vai izmantotais parametru kopums ļauj sasniegt ticamus rezultātus, ir jāveic testa aprēķini (pirmkārt, ideālam *fcc*-Fe režģim). Parametri, kas izmantoti aprēķinos šajā darbā:

- NPAR – kodolu skaits skaitļošanas serverī
- NSIM – NSIM zonu, kuri var tikt vienlaicīgi optimizētas, skaits
- NCORE – pilns serdeņu skaits uz NPAR
- ISMEAR - noteic kāda ir daļēja aizņemība katrā čaulā, izmantojot Gausa izsmērēšanu
- ENCUT – nogriešanas enerģija (eV) noteiktām PW bāzes komplektam. Visi plaknie viļņi ar enerģiju, zemāku par nogriešanas enerģiju, tiek iekļauti pamatkomplektā
- NSW – noteic jonu soļu maksimālo skaitu
- IBRION - noteic algoritmu kā joni tiek atjaunināti un pārvietoti
- POTIM - strādā, kā mērvienība spēkiem ar IBRION vērtībām 1, 2 vai 3
- ISPIN - noteic, veikt vai neveikt spina polarizācijas aprēķinus
- IALGO - Noteic dažādus algoritmus VASP datoru programmai

NPAR un NSIM parametri būtiski ietekmē veikto aprēķinu efektivitāti, tomēr šie parametri ir atkarīgi no datorāparatūras, ko izmanto superdatoros. Tā kā šajā promocijas darbā veiktie aprēķini tika īstenoti vairāku gadu laikā dažādos superdatoros, tika izmantotas dažādas šo parametru vērtības. NCORE ir



pievienots VASP kopš VASP 5.2.13 un VASP rokasgrāmata iesaka izmantot šo parametru, nevis NPAR, aprēķinos, jo tas ļauj efektīvāk izmantot skaitļošanas jaudu. Jāatzīmē, ka NPAR un NCORE parametrus nevar izmantot kopā ievades failos, jo NPAR parametriem ir augstāka prioritāte nekā NCORE. Līdzīgi gan NPAR, gan NSIM parametriem NCORE ir atkarīgs no aparatūras, ko izmanto aprēķiniem.

Aprēķinos tiek izmantota ISMEAR = 2, jo VASP rokasgrāmata iesaka šo vērtību metālu aprēķiniem. Aprēķinu laikā izmantot konjugācijas gradienta algoritmu. IBRION vērtība ir iestatīta uz 2, bet POTIM ir iestatīts uz 0,2. Tā kā mēs esam pieņēmuši, ka pie augsta HIPing temperatūras magnētiskie momenti *fcc*-dzelzs režģī ir nesakārtoti, mēs neesam veikuši spina polarizācijas aprēķinus, iestatot ISPIN uz 1. Noklusēts algoritms, ko izmanto VASP datora kodā, tika izmantots aprēķinos, tāpēc IALGO parametrs ir izlaists ievades failos.

Nogriešanas enerģija ir mainījusies no 300 līdz 1200 eV, kamēr *k*-punktu kopa ir mainīta no 64 ( $4 \times 4 \times 4$ ) līdz 4096 ( $16 \times 16 \times 16$ ) ģenerētai *k*-punktu kopai, izmantojot Monkhorsta-Paka (Monkhorst-Pack) metodi [80]. Lai noteiktu elektronu populācijas tika izmantota Metfesela-Pakstona (Methfessel-Paxton) metodē [81]. Tika konstatēts, ka ticami rezultāti vienojās tikai ar neparasti lielu nogriešanas enerģiju 800 eV (salīdzinot ar noklusējuma nogriešanās enerģiju 267 eV), bet, mainot *k*-punktu kopas izmērus, tika konstatēts, ka vismaz  $9 \times 9 \times 9$  kopa ļauj mums iegūt ticamus rezultātus. Atlikušās enerģijas palielinājums līdz 900 vai 1000 eV neietekmēja rezultātus, tomēr aprēķinu laiks palielinājās apmēram divas reizes. Un *k*-punkta kopas pieaugums līdz  $12 \times 12 \times 12$  arī prasa divreiz vairāk laika.

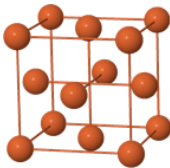
Relatīvā atomu pārvietošana  $\delta r$  ir aprēķināta, izmantojot VASP TST rīkus [82] pieejamo *rdf.pl* skriptu, kas satur pirmkodu un skriptus, lai lokalizētu sēdekļu punktus starp diviem iepriekš fiksētajiem vietējiem minimumiem enerģijas virsmā un novērtētu ātruma konstantes pāreja stāvokļa teorijas (transition state theory, TST) formālismā [83-85]. Lai izveidotu gan perfekta, gan bojāta režģa modeli, tiek izmantoti dažādi instrumenti, lai pārbaudītu un analizētu to struktūru pirms un pēc relaksācijas, lai attēlotu kopējo un atšķirīgo elektronu lādīņa blīvuma laukumus [P6].

#### 4. *Ab initio* aprēķinātā vienkārša $\gamma$ -Fe modeļa pārbaude

Lai optimizētu DFT-PAW aprēķinu parametrus, kas nepieciešami, lai pienācīgi reproducētu pieejamos eksperimentālos datus par  $\gamma$ -Fe (optimālās superšūnas izmēri, režģa konstante  $a_0$ , elastības modulis  $B$ , kohēzijas enerģija uz vienu atomu  $E_{coh}$ , strukturālā relaksācija ap punktu defektiem  $\delta r_i$ , lādīņa pārnese uz/no šiem defektiem, ko papildina elektronu blīvuma pārdalīšana utt.), ir veikta virkne testa aprēķinu gan perfekta režģī, gan režģī ar atsevišķiem punktveida defektiem.

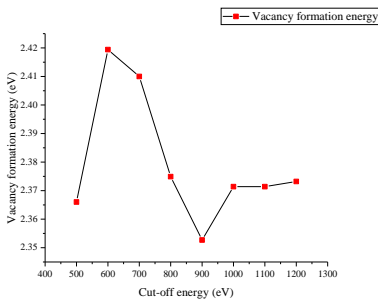
## 4.1. Ideāls *fcc*-dzelzs režģis

PAW-PW91 plakno viļņu formalismā tika veikta sākotnējo aprēķinu sērija, lai noteiktu skaitļošanas parametrus, kas reproducē eksperimentālos un modelēšanas datus (piemēram, režģa konstante, tilpuma modulis un kohēzijas enerģija uz vienu atomu *fcc*-Fe) [P1], ieskaitot analīzi par to, kā rezultātu konverģence ir atkarīga no superšūnas izmēra, nogriešanas enerģijas un *k*-punktu kopas, kas noteikts attiecīgajā Brilluēna zonā. Mēs esam atklājuši, ka jau iepriekš bieži lietoti 27-atomu  $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$  superšūnas aprēķini joprojām ir neprecīzi superšūnas maza izmēra dēļ, kas izraisa ievērojamu mijiedarbību starp defektu un tā periodisko attēlu sekojošos defektīvā režģa aprēķinos. Tādējādi superšūna ir palielināta līdz 64 atomiem ar  $4a_0 \times 4a_0 \times 4a_0$  palielinātu vienības šūnas pārējas vektoru (4.1. attēls)

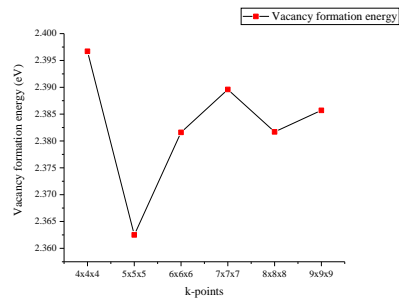


4.1. attēls. Ideālā dzelzs *fcc*-režģa vienības šūna

Aprēķinos *Y* atomu pāriem *fcc*-Fe režģī, vēl lielāka, vismaz  $4a_0 \times 4a_0 \times 6a_0$  (96-atomi) ar zemāku simetriju un  $5a_0 \times 5a_0 \times 5a_0$  (125 atomi) superšūna ir nepieciešama. Aprēķināta optimizēta režģa konstantes  $a_0$  vērtība izrādījās gandrīz tāda pati,  $\sim 3.448$  Å, bet aprēķinātās vērtības elastības modulim *B* un kohēzijas enerģijai  $E_{coh}$  ir atrasti attiecīgi 162 GPa un 4,96 eV/atoms. Iegūtie dati kvalitatīvi saskaņojas ar alternatīva *ab initio* aprēķina rezultātiem tajā pati struktūrā, iegūtajiem iepriekš: (i) 3,40-3,60 Å [85,86], (ii) 171-211 GPa [85,87], (iii) 4,42 eV/atoms attiecīgi ar atbilstošām eksperimentālajām vērtībām: (i) 3,57 Å [83], (ii) 133-164 GPa [88] attiecībā uz  $\gamma$ -Fe, kas var pastāvēt dažādos magnētiskajos stāvokļos, (iii) 4,28 eV/atoms [85] zemas temperatūras feromagnētiskajam  $\alpha$ -Fe, kas tiek uzskatīts par tuvu  $\gamma$ -Fe kohēzijas enerģijai.



4.2. attēls.  $V_{Fe}$  vakances veidošanās enerģijas konverģence atkarībā no nogriešanas enerģijas.

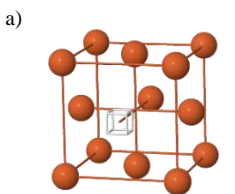


4.3. attēls.  $V_{Fe}$  vakances veidošanās enerģijas konverģence atkarībā no *k*-punktu kopas izmēra.

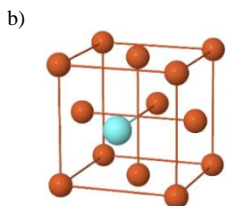
Nogriešanas enerģija ir mainījusies no 300 līdz 1200 eV (4.2. attēls), un  $k$ -punktu kopas izmērs ir 64 ( $4 \times 4 \times 4$ ) līdz 4096 ( $16 \times 16 \times 16$ ), kā parādīts 4.3. attēlā. Tika konstatēts, ka droši rezultāti sākas tikai ar neparasti lielo nogriešanas enerģiju 800 eV (salīdzinot ar noklusējuma nogriešanas enerģiju 267 eV), bet dažādu  $k$ -punktu kopu gadījumā tikai  $6 \times 6 \times 6$  un lielāka kopa ļāva mums iegūt kvalitatīvi ticamus rezultātus. Ar  $\gamma$ -Fe aprēķiniem ir skaidri parādīts, ka, lai sasniegtu pamatparametru ticamus rezultātus, iepriekšminētās nogriešanās kinētiskās enerģijas ir jānosaka vismaz līdz 800 eV. Jebkurā patvaļīgas dzelzs superšūnas defektu konfigurācijas gadījumā visu atomu pozīcijas ir optimizētas, minimizējot kopējo enerģiju.

## 4.2. Dzelzs $fcc$ -režģis ar vienu punktveida defektu uz superšūnu

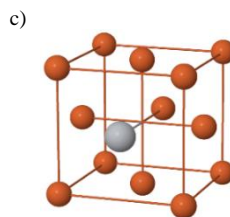
Atsevišķas vakances  $4 \times 4 \times 4$   $\gamma$ -Fe vienības šūnā (4.4a attēls), kurai apkārt ir divpadsmit tuvākie dzelzs atomi kuboktaedra formā, veidošanas enerģijas aprēķinātā vērtība ir 2.37 eV kopā ar divu tuvāko koordinācijas čaulu iekšējo relaksāciju 0.75% un  $\sim 0.5\%$ .



4.4a. attēls.  $V_{Fe}$ .modelis



4.4b. attēls.  $Y_{Fe}$  aistājēja modelis



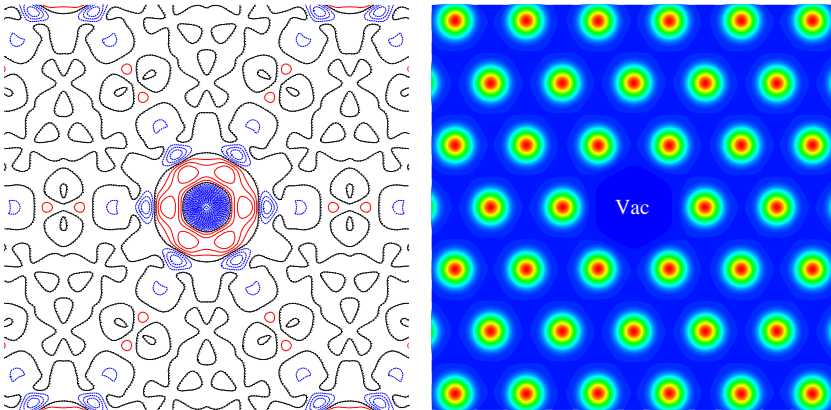
4.4c. attēls.  $Ti_{Fe}$  aistājēja modelis

Lai aprēķinātu vienas  $V_{Fe}$  vakances veidošanas enerģiju (4.4.a attēls), izmanto šādu vienādojumu:

$$E_{vac}^{form} = E_{Fe-vac} - \frac{N-1}{N} E_{Fe}, \quad (Eq. 4.2.1)$$

kur  $E_{Fe-vac}$  ir kopējā enerģija  $4 \times 4 \times 4$  superšūnas  $fcc$ -Fe režģī, kurā ir viena  $V_{Fe}$  vakance,  $N$  - katras superšūnas atomu skaits un  $E_{Fe}$  - ideālā dzelzs režģa kopējā enerģija. Vakance izraisa ievērojamu elektronu lādiņu pārdali starp tuvākajiem Fe atomiem, kā to var redzēt 4.5.attēlā.

Y atoma aprēķini  $\gamma$ -Fe režģos ir veikti, pieņemot, ka Y atoms aizņem Fe vietu režģī (4.4.b attēls).  $Y_{Fe}$  atoms ziedo elektronu blīvumu tuvākajiem Fe kaimiņiem (lādiņa pārnese  $\Delta q \approx 1 e$  uz atomu), kā parādīts 4.6. attēlā. Tiek lēsts, ka Y aizvietošanas defekta veidošanās enerģija  $\gamma$ -Fe režģī ir attiecīgi 0,48 eV uz  $4 \times 4 \times 4$  superšūnu ar divu tuvāko koordinācijas čaulu 7% un  $\sim 2\%$  izplešanos. Tajā pašā laikā uz Y atomu, kas ievietots  $fcc$  Fe režģī, darbojas atgrūšanas spēks no tuvākajiem Fe kaimiņiem, kā tas izriet no elektronu lādiņu pārdalīšanas.

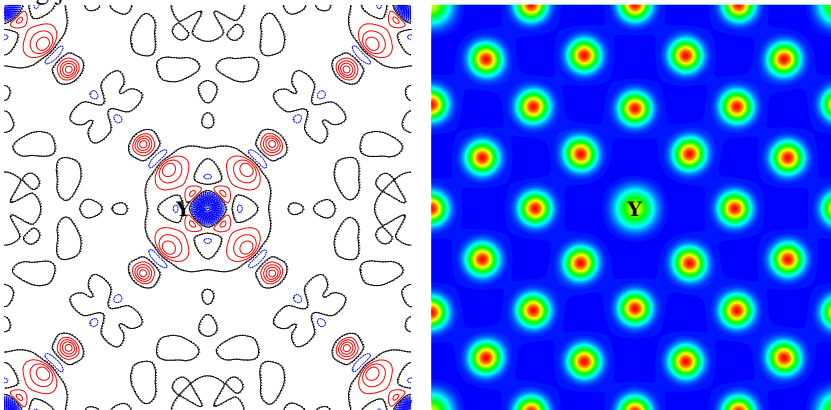


4.5. attēls. Starpības (pa kresli) un pilns (pa labi) elektronu lādiņa blīvuma sadalījums gar (111) šķērsriezumu *fcc*-Fe superšūnā, kuras centrā atrodas  $V_{Fe}$  vakance. Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktveida (melna) izolīnija (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) rāda pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu, atbilstoši.

Itrija-aizstāvēja veidošanas enerģijas aprēķinam bija izmantots šāds vienādojums.

$$E_Y^{form} = E_{Fe-Y} - \frac{N-1}{N} E_{Fe} + E_{cohY}, \quad (Eq. 4.2.2)$$

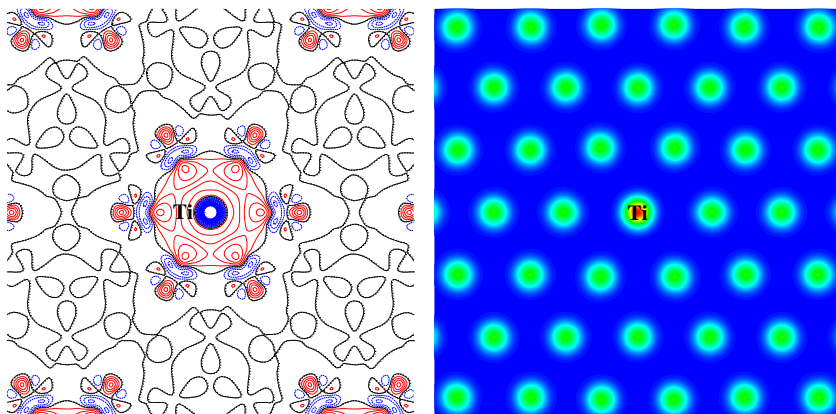
kur  $E_{Fe-Y}$  ir Fe superšūnas ar vienu  $Y_{Fe}$  atomu-aizstājēju pilna enerģija,  $N$  atomu skaits superšūnā,  $E_{Fe}$  ideālā  $\gamma$ -Fe režģa pilna enerģija,  $E_{cohY}$   $Y_{Fe}$  kohēzijas enerģija.



4.6. attēls. Starpības (pa kreisi) un pilna elektronu lādiņa blīvuma sadalījums gar (001) šķērsriezumu *fcc*-Fe superšūnā, kas satur  $Y_{Fe}$  aizstājēju centrā. Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktveida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši.

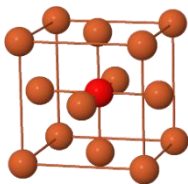
Ti piemaisījumu atoma modelēšana  $\gamma$ -Fe režģī tika veikta līdzīgi kā  $Y$  šķīstošā atoma gadījumā (4.1.c att.).  $Ti_{Fe}$  aizstājējs ziedo  $\Delta q \approx 1.1 e$  tuvākajiem

Fe kaimiņiem, kā parādīts 4.7. attēlā. Pirmā koordinācijas sfēra ap  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  ir palielinājusies par  $\sim 3\%$ , savukārt 2. koordinācijas sfēra ir samazinājusies par aptuveni  $0,5\%$ .

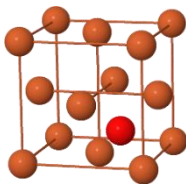


4.7. attēls. Starpības (pa kreisi) un pilna elektronu lādiņa blīvuma sadalījums gar (001) šķēsgriezumu  $fcc\text{-Fe}$  superšūnā, kas satur  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  aizstājēju centrā. Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktvēida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši.

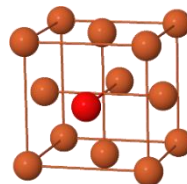
Savukārt skābekļa atomus var izvietot vienā un tajā pašā  $\gamma\text{-Fe}$  superšūnā vai nu oktaedrā  $O$  (seši tuvākie Fe kaimiņi, 4.8a. attēls), tetraedrā  $T$  (četri tuvākie Fe kaimiņi, 4.8b. attēls) vai aizvietošanas pozīcija  $O_{\text{Fe}}$  (4.8.c attēls) [P1]. Starpmezglu  $O_i$  atoma klātbūtne ievērojami paplašina divas tuvākās koordinācijas sfēras ap piemaisījumu atomu (attiecīgi  $1,75\%$  un  $\sim 9\%$  oktaedrā un tetraedrā). Robeženerģija skābekļa atomu migrācijai starp tuvākajām  $O$  un  $T$  pozīcijām ir noteikta  $1,1$  eV (salīdzinājumā ar  $1,72\text{-}1,75$  eV saskaņā ar dažādiem eksperimentāliem pētījumiem, kas sistematizēti rokasgrāmatā [84]). Turklāt  $O$  pozīcija ir  $\sim 0,1\text{-}0,2$  eV vairāk labvēlīga nekā  $T$ , saskaņā ar modelēšanas rezultātiem skābeklim, kas absorbēts  $fcc\text{-Al}$  režģī [89], savukārt  $V_{\text{Fe}}$  vakance ir aptuveni  $0,5$  eV enerģētiski labvēlīgāka  $O_{\text{Fe}}$  aizstājējam, nekā starpmezglu  $O_i$   $O$  vietā. Ir vērts atzīmēt, ka  $O_{\text{Fe}}$  pārbīdījās apmēram uz  $0,79$  Å pretim  $O$  pozīcijai relaksācijas dēļ, savukārt  $O_i$  atoma nobīdes  $0,07$  Å no oktaedriskās starpmezglu pozīcijas uz  $V_{\text{Fe}}$  rezultātā  $O$  atoms var tikt noķerts ar Fe vakanci, kas var bloķēt turpmāku starpmezgla skābekļa piemaisījumu migrāciju. Mēs novērtējam migrācijas robežu difūzijai starp  $O_{\text{Fe}}$  un  $O \sim 1,5$  eV.



4.8a. attēls.  $O_{oct}$  modelis oktaedriskajā starpmezglu pozīcijā  $O$



4.8b. attēls.  $O$  modelis tetraedriskajā starpmezglu pozīcijā  $T$



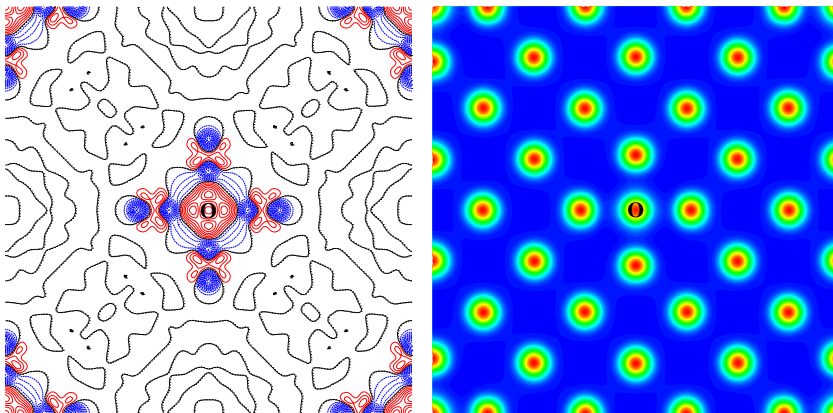
4.8c. attēls.  $O_{Fe}$  atomaizstājēja modelis

Papildus elektronu lādiņš, ko pievelk  $O_{oct}$   $\gamma$ -Fe režģī, sasniedz  $\Delta q \approx 1.4 e$ , ka parādīts 4.9. att. ( $\Delta q \approx 1.8 e$  adekvātai  $O$  atoma pozīcijai  $fcc$   $Al$  režģī)

Skābekļa starpmezglu atoma veidošanās enerģija tika aprēķināta pēc šāda vienādojuma:

$$E_{O_{oct}}^{form} = E_{Fe+O} - (E_{Fe} + E_O), \quad (Eq. 4.2.3)$$

kur  $E_{FeO}$  ir  $\gamma$ -Fe režģa ar skābekļa atomu starpmezglu  $O$  centra pilna enerģija,  $E_{Fe}$  ideālā  $\gamma$ -Fe režģa pilna enerģija un  $E_O$  atsevišķa skābekļa atoma enerģija. Analogiski bija novērtēta veidošanās enerģija skābekļa atomam tetraedriskajā  $T$  centrā. Lai novērtētu skābekļa  $O_{Fe}$  vakancē veidošanas enerģiju tika izmantots vienādojums 4.2.2.



4.9. attēls Starpības (pa kreisi) un pilna elektronu lādiņa blīvuma sadalījums gar  $(001)$  šķersgriezumu  $fcc$ - $Fe$  superšūnā  $O$  konfigurācijā, kur  $O_{oct}$  atrodas starpmezglu oktaedriskajā pozīcijā. Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktvēda (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{\AA}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši.

## 5. Daudzkārtējo defektu *ab initio* aprēķini $\gamma$ -Fe modelī

### 5.1. Pāru defekti

Divi aizstājēji  $Y_{Fe}$  atomi, kas iekļauti  $V_{Fe}$  vakancēs, ir novietoti pastāvīgi pieaugošos attālumos starp defektiem (1NN, 2NN, 3NN un 4NN, kas atbilst tuvāko kaimiņu atdalīšanai no secīgām atomu koordinācijas sfērām režģī) [P2, P3]. Tā kā starp tiem nav konstatētas saiknes jebkurā starpatomu attālumā (proti, tiek konstatēts, ka saites enerģijas ir negatīvas, mainoties no -0,45 eV līdz -1,05 eV, kā parādīts 5.1. tabulā), mēs esam nolēmuši izskatīt vakanču ietekmi uz defektu atomu saišu enerģijām  $\gamma$ -Fe režģī.

5.1. tabula.  $Y_{Fe}$ - $Y_{Fe}$  pārim  $\gamma$ -Fe režģī aprēķinātie parametri

Konfigurācija	$E_{bind}^{**}$ , eV	$\Delta q (Y_{Fe})^{**}$ , $e^*$	$\delta r_{Y}^{**}$ , Å
1NN	-0.73	1.00	0.11
2NN	-0.45	1.08	0.01
3NN	-0.46	1.07	0.03
4NN	-1.05	1.07	0.00

\*novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]

\*\* Šeit un tālāk  $E_{bind}$  ir saites enerģija starp defektiem,  $\Delta q$  ir atomu lādiņu starpība starp konfigurācijām relaksācijas laikā,  $\delta r_Y$  ir atomu nobīde no sākotnējās pozīcijas relaksācijas laikā.

Līdzīgi  $Y_{Fe}$ - $Y_{Fe}$  aprēķinu rezultātiem starp  $Y_{Fe}$ - $Ti_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$ - $Ti_{Fe}$  piemaisījumu pāriem nav saites enerģijas (attiecīgi 5.2. un 5.3. tabula). Jāatzīmē, ka saites enerģijas lielākās absolūtās vērtības aprēķinātās  $Y_{Fe}$ - $Y_{Fe}$  konfigurācijai, bet  $Ti_{Fe}$ - $Ti_{Fe}$  konfigurācijās aprēķinātās vismazākās absolūtās vērtības. Saites enerģijas absolūtās vērtības starp  $Y_{Fe}$ - $Ti_{Fe}$  pāriem ir tuvas vidējai vērtībai starp  $Y_{Fe}$ - $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$ - $Ti_{Fe}$  saišu enerģijām.

5.2. tabula.  $Y_{Fe}$ - $Ti_{Fe}$  pārim aprēķinātie dati

Konfigurācija	$E_{bind}$ , eV	$\Delta q, e^*$ ( $Y_{Fe}$ )	$\Delta q, e^*$ ( $Ti_{Fe}$ )	$\delta r_Y$ , Å	$\delta r_{Ti}$ , Å
1NN	-0.44	1.06	1.03	0.04	0.19
2NN	-0.12	1.12	1.11	0.00	0.02
3NN	-0.17	1.12	1.11	0.00	0.03
4NN	-0.24	1.11	1.09	0.00	0.00

\* novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]

5.3. tabula.  $Ti_{Fe}$ - $Ti_{Fe}$  pārim aprēķinātie dati

Konfigurācija	$E_{bind}$ , eV	$\Delta q, e^*$ ( $Ti_{Fe}$ )	$\delta r_{Ti}$ , Å
1NN	-0.29	1.07	0.10
2NN	0.02	1.12	0.03
3NN	-0.06	1.11	0.00
4NN	-0.03	1.12	0.00

\* novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]

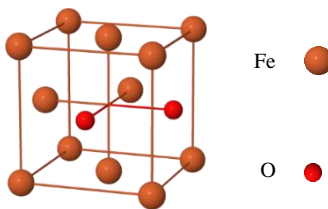
Lielāka atomu nobīde relaksācijas laikā notiek, ja  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  atomi ir 1NN kaimiņi, bet citās konfigurācijās gandrīz nemanāma. Gan  $Y_{Fe}$ , gan  $Ti_{Fe}$  atomi ziedo vienādu elektronu lādiņu  $\Delta q$  daudzumu režģa tuvākajiem Fe atomiem. Abi  $Ti_{Fe}$  atomi ziedo vienu un to pašu lādiņu, un to pārvietojums  $\delta r$   $\gamma$ -Fe režģī ir vienāds.  $Ti_{Fe}$  atomi atdod aptuveni 1,10 e tuvākajiem Fe atomiem. Vislielākā  $Ti_{Fe}$  atomu nobīde ir novērota, ja abi  $Ti_{Fe}$  atomi ir 1NN konfigurācijā, bet  $\delta r_{Ti}$  absolūtā vērtība samazinās līdz 0 Å, palielinoties attālumam starp defektiem.

Mēs esam arī aprēķinājuši divu  $O_{Fe}$  atomu mijiedarbību, kad tie ir dažādos attālos (5.4. tabula un 5.1. attēls) [P3]. Veikto aprēķinu rezultāti nenorāda saites enerģiju visiem iespējamiem attālumiem starp  $O_{Fe}$ - $O_{Fe}$ . Abi  $O_{Fe}$  aizstājēji atomi pieņem nedaudz vairāk par 1,0 e no tuvākajiem Fe atomiem. Abiem skābekļa atomiem 1NN pozīcijā  $d_{O-O}$  attālums relaksācijas laikā palielinās par 1,28 Å. Diviem  $O_{Fe}$  atomiem, kas novietoti 2NN pozīcijā, relaksācijas laikā  $d_{O-O}$  tiek samazināts par 1,19 Å, bet gan 3NN un 4NN konfigurācijām  $d_{O-O}$  atkal tiek palielināts attiecīgi par 1,28 Å un 1,04 Å.

5.4. tabula.  $O_{Fe}$ - $O_{Fe}$  pārim aprēķinātie dati

Konfigurācija	$E_{bind}, eV$	$\Delta q, e^*(O_{Fe})$	$\delta r_{O}, \text{Å}$
1NN	-0.11	-1.11	0.63
2NN	-0.51	-1.06	0.59
3NN	-0.10	-0.74	0.82
4NN	-0.05	-1.04	1.02

\* novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90].



5.1. attēls. Sākotnēja  $O_{Fe}$ - $O_{Fe}$  pāra 1NN struktūra

Aprēķinot  $O_{Fe}$ - $V_{Fe}$  pāra saites enerģiju, tiek konstatēts, ka augstākā saites enerģija ir  $O_{Fe}$ - $V_{Fe}$  2NN pozīcijās (1,18 eV), kā parādīts 5.5. tabulā.

5.5. tabula.  $O_{Fe}$ - $V_{Fe}$  pārim aprēķinātie parametri

Konfigurācija	$E_{bind}, eV$	$\Delta q, e^*(O_{Fe})$
1NN	0.64	1.15
2NN	1.18	1.21
3NN	0.13	1.10
4NN	0.09	1.09

\* novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]

Kā parādīts 5.7. tabulā, saites enerģija starp  $Ti_{Fe}$  atomu un  $V_{Fe}$  vakanci ir diezgan līdzīga tai, kas ir starp  $Y_{Fe}$  un  $V_{Fe}$  (5.6. tabula un 5.2. attēls) [P2, P3]. Vislielākā saites enerģija tiek konstatēta starp  $Ti_{Fe}$  un  $V_{Fe}$  kā pirmajiem tuvākajiem kaimiņiem, starp šiem defektiem 2NN konfigurācijā saites enerģija nav konstatēta, bet 3NN un 4NN konfigurācijām tika konstatēta neliela saites enerģija. Vislielākā Ti atomā nobīde  $\delta r$  (0,42 Å) un lielākais elektronu pārnese no Ti atoma (1,16 e) tiek novērots, kad Ti atoms un vakance tiek novietoti 1NN pozīcijā.

Pozitīvās saišu enerģijas  $E_{bind}$  ir atrastas, kad  $Y_{Fe}$  un  $V_{Fe}$  ir 1NN, 3NN un 4NN konfigurācijās, bet 2NN attālumā notiek atgrūšana. Lielākā saites enerģija 1,67

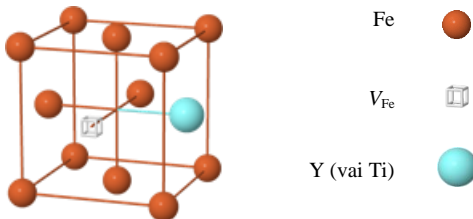


eV atbilst 1NN attālumam starp  $Y_{Fe}$  un  $V_{Fe}$ , ar būtisku  $\delta r_Y$  1,25 Å itrija atoma nobīdi pretim vakancei (kas atbilst apmēram pusei no 1NN attāluma, jo relaksācijas laikā tiek pārvietoti arī tuvākie atomi). Nav novērojamu piemaisījumu atoma efektīva lādiņa izmaiņu ( $\Delta q$ ) neatkarīgi no  $Y_{Fe}$ - $V_{Fe}$  pāra garuma.

Lielākā saites enerģija  $Y_{Fe}$ - $O_{Fe}$  pāriem tiek aprēķināta 1NN attālumam, un tā samazinās, palielinoties attālumam starp atomiem, kā parādīts 5.8. tabulā. Lielāka lādiņa pārnese no  $Y_{Fe}$  atoma uz  $O_{Fe}$  atomu tiek novērota 1NN konfigurācijā. Relaksācijas laikā lielāko Y atomu pārvietošanu (0,94 Å) novēroja 1NN konfigurācijā, bet gandrīz nemanīja Y atomu nobīdi visu citu  $Y_{Fe}$ - $O_{Fe}$  konfigurāciju relaksācijas gaitā [P3]. Ir vērts pieminēt, ka O pārvietošana visu četru  $Y_{Fe}$ - $O_{Fe}$  konfigurāciju relaksācijā ir bijusi diezgan nozīmīga.

5.6. tabula. $Ti_{Fe}$ - $V_{Fe}$ pārim aprēķinātie dati				5.7. tabula. $Y_{Fe}$ - $V_{Fe}$ pārim aprēķinātie dati			
Konfigurācija	$E_{bind}$ , eV*	$\Delta q$ , e*( $Ti_{Fe}$ )	$\delta r_{Ti}$ , Å	Konfigurācija	$E_{bind}$ , eV*	$\Delta q$ , e*( $Y_{Fe}$ )	$\delta r_Y$ , Å
1NN	0.46	1.16	0.42	1NN	1.67	0.99	1.25
2NN	-0.09	1.10	0.01	2NN	-0.21	0.97	0.03
3NN	0.10	1.12	0.03	3NN	0.30	1.01	0.05
4NN	0.12	1.13	0.00	4NN	0.40	1.03	0.00

\* novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]



5.2. attēls. Sākotnēja  $V_{Fe}$ - $Y_{Fe}$  (vai  $Ti_{Fe}$ ) pāra 1NN konfigurācija.

Tāpat kā  $Y_{Fe}$ - $O_{Fe}$  gadījumā lielākā saites enerģija  $Ti_{Fe}$ - $O_{Fe}$  pāri tiek aprēķināta 1NN attālumā (5.9. tabula). Atomu nobīdes šīs konfigurācijās ir līdzīgas  $Y_{Fe}$  un  $O_{Fe}$  atomu gadījumam (konfigurācijas 5.8. tabulā) ar vislielāko  $Ti_{Fe}$  atoma nobīdi, kas novērota 1NN konfigurācijas relaksācijā. Ievērojama  $O_{Fe}$  atoma nobīde tiek novērota arī visās četrās konfigurācijās.  $Ti_{Fe}$  atdot lielāko lādiņu (1,21 e) 1NN konfigurācijā, bet  $O_{Fe}$  pievelk aptuveni vienādu elektronu skaitu visās konfigurācijās.

5.8. tabula. $Y_{Fe}$ - $O_{Fe}$ pārim aprēķinātie dati			
Konfigurācija	$E_{bind}$ , eV*	$\Delta q$ , e* ( $Y_{Fe}$ )	$\Delta q$ , e* ( $O_{Fe}$ )
1NN	1.59	1.25	-1.20
2NN	0.80	1.15	-1.26
3NN	0.22	1.10	-1.05
4NN	0.21	1.14	-1.12

\* novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]

5.9. tabula.  $Ti_{Fe}-O_{Fe}$  pārim aprēķinātie dati

Konfigurācija	$E_{bind}$ , eV*	$\Delta q$ , e*( $Ti_{Fe}$ )	$\Delta q$ , e*( $O_{Fe}$ )
1NN	0.20	1.21	-1.12
2NN	0.11	1.10	-1.13
3NN	0.14	1.13	-1.07
4NN	0.18	1.12	-1.12

\* novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]

Starp  $Y_{Fe}$  un  $O_{oct}$  atomu starpmezglu oktaedrā (5.10. tabula) nav saiknes, ja defekti atrodas pirmajā koordinācijas sfērā [P3]. Attāluma palielinājums starp  $O_{oct}$  un  $Y_{Fe}$  noved pie saites enerģijas parādīšanās. Ir vērts atzīmēt, ka skābekļa atoms piesaista ievērojami lielāku elektronu lādiņu no tuvākajiem atomiem, kad tas atrodas starpmezglu oktaedrā (~ 1,35-1,38 e), salīdzinot ar konfigurācijām, kad skābekļa atoms aizņem regulāro režģa vietu (aizvietošanas pozīcija), bet  $Y_{Fe}$  atoms atdod apmēram tādu pašu elektronu lādiņu, gan tad, ja O atoms ieņem starpmezglu vai aizvietošanas pozīciju. Lielākas atomu novirzes ir novērotas, kad  $Y_{Fe}$  un  $O_{oct}$  atrodas pirmajā koordinācijas sfērā.

5.10. tabula.  $Y_{Fe}-O_{oct}$  pārim aprēķinātie dati

Konfigurācija	$E_{bind}$ , eV*	$\Delta q$ , e*( $Y_{Fe}$ )	$\Delta q$ , e*( $O_{oct}$ )	$\delta r_{Y}$ , Å	$\delta r_{O}$ , Å
1. sfēra	-0.21	1.17	-1.36	0.23	0.20
2. sfēra	0.39	1.09	-1.38	0.06	0.01
3. sfēra	0.42	1.10	-1.35	0.05	0.05

\* novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]

5.11. tabula.  $Ti_{Fe}-O_{oct}$  pārim aprēķinātie dati

Konfigurācija	$E_{bind}$ , eV*	$\Delta q$ , e*( $Ti_{Fe}$ )	$\Delta q$ , e*( $O_{oct}$ )	$\delta r_{Ti}$ , Å	$\delta r_{O}$ , Å
1. sfēra	-0.41	1.17	-1.39	0.18	0.06
2. sfēra	0.16	1.08	-1.38	0.08	0.01
3. sfēra	0.12	1.11	-1.37	0.03	0.02

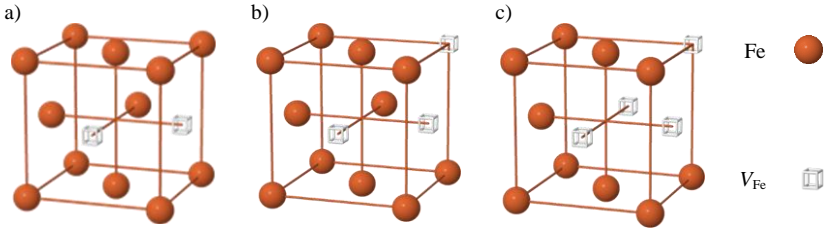
\* novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]

Tāpat starp  $Ti_{Fe}$  un  $O_{oct}$  starpmezglu oktaedrā nav saites enerģijas (5.11. tabula), ja defekti tiek novietoti pirmajā koordinācijas sfērā, bet līdzīga saites enerģija tiek konstatēta starp abiem defektiem 2. un 3. koordinācijas sfēras attālumā. Šie rezultāti ir līdzīgi tiem, kas iegūti, aprēķinot  $Y_{Fe}-O_{oct}$  pāri. Tomēr atomu pārvietošana ir mazāka, ko var izskaidrot ar faktu, ka Ti atoma lielums ir tuvu Fe atoma lielumam un ir ievērojami mazāks nekā Y.  $Ti_{Fe}$  piemaisījuma atoms rada mazākus traucējumus režģim, salīdzinot ar  $Y_{Fe}$ . Līdzīgi konfigurācijām, kas aprakstītas 5.8. tabulā, lādiņa pārnese uz  $O_{oct}$  ir ievērojami lielāka nekā  $Ti_{Fe}-O_{Fe}$  pāri, bet lādiņa pārnese no Ti atoma ir vienāda visās aprēķinātajās konfigurācijās.

## 5.2. Daudzkārtējs $V_{Fe}$ -vakanču klusters, kas samazina barjeru $Y_{Fe}$ migrācijai

Nesenie aprēķini, kas veikti  $V_{Fe}$  saturošiem  $bcc$ -Fe režģiem ar dažādu defektu koncentrāciju, skaidri parāda, ka nogulsnes no  $V_{Fe}$  vakancēm veido stabilus klusterus  $\alpha$ -dzelzī [Q5], pamatojoties uz izvēlētajām konfigurācijām un fiksētu vakanču skaitu (oktaedrs un vienkāršs kubs ar 6 un 8 vakances, attiecīgi). Turklāt  $Y_{Fe}$  šķīdinātie atomi (kuriem ir vislielākie lielumi starp piemaisījumiem, izpērtiem šajā promocijas darbā), kurus ieskauj vakances, var tikt stabilizēti dzelzs matricā, un to migrācija ir ievērojami lielāka  $V_{Fe}$  saturošā klasterī.

Attiecībā uz  $fcc$ -Fe mēs esam pētījuši  $V_{Fe}$  klasteru stabilitāti, kas satur 2-4 vakances vienā  $\gamma$ -Fe elementārā šūnā un to ietekmi uz  $Y_{Fe}$  aizstājēju migrāciju [P4].



5.3. attēls.  $Fcc$ -Fe vienības šūnas trīs modeļi, kas satur dzelzs vakanču dažādu skaitu:

(a) divi  $V_{Fe}$  defekti

(b) trīs  $V_{Fe}$  defekti

(c) četri  $V_{Fe}$  defekti

Rezultāti, kas raksturo mijiedarbību starp divām režģu vakancēm, liecina par diezgan vāju saikni starp divām  $V_{Fe}$  vakancēm, kas izvietotas 1NN un 3NN pozīcijās, un nelielu atgrūšanos 2NN un 4NN pozīcijās (5.12. tabula un 5.3a. attēls, kas atbilst 1NN konfigurācijai).

5.12. tabula. Saites enerģija uz vienu vakanci  $V_{Fe}$ - $V_{Fe}$  pāriem

Konfigurācija	$E_{binds}$ , eV [P3,P4]
1NN	0.25
2NN	-0.09
3NN	0.10
4NN	-0.12

5.13. tabula. Saites enerģija uz vienu vakanci konfigurācijās ar  $(V_{Fe})_n$ , kur  $n = 2-4$

Konfigurācija	$E_{binds}$ , eV
2 $V_{Fe}$	0.25
3 $V_{Fe}$	0.37
4 $V_{Fe}$	1.32

Saites enerģijas vērtības tiek izteiktas ar atbilstošu veidošanās enerģiju [P3]

$$E_{2V_{Fe}}^{bind} = 2E_{V_{Fe}}^{form} - E_{2V_{Fe}}^{form}, \quad (5.2.1a)$$

$$E_{3V_{Fe}}^{bind} = 3E_{V_{Fe}}^{form} - E_{3V_{Fe}}^{form}, \quad (5.2.1b)$$

$$E_{4V_{Fe}}^{bind} = 4E_{V_{Fe}}^{form} - E_{4V_{Fe}}^{form}, \quad (5.2.1c)$$

kur vienas dzelzs vakances veidošanās enerģija ir noteikta vienādojumā 4.2.1, veidošanās enerģijas vakancu pārim un triādei ir  $E_{2V_{Fe}}^{form} = E_{lattice+2V_{Fe}}^{total} - \frac{N-2}{N} E_{perfect\ lattice}^{total}$  un  $E_{3V_{Fe}}^{form} = E_{lattice+3V_{Fe}}^{total} - \frac{N-3}{N} E_{perfect\ lattice}^{total}$ , atbilstoši, N atomu skaits supersūnā, bet  $E_{lattice+2V_{Fe}}^{total}$ ,  $E_{lattice+3V_{Fe}}^{total}$ , un  $E_{perfect\ lattice}^{total}$  pāra un triādes vakancu saturošas supersūnas vai ideālā kristāla pilnā enerģija.

5.13. tabulā parādīts, ka saites enerģija palielinās, palielinoties vakancu skaitam blīvi iepakotajā ( $V_{Fe}$ ) $n$  klasterā *fcc*-Fe režģī (5.3. attēls, a, b, c). Augstākā saites enerģija konfigurācijā ar divām tuvākām  $V_{Fe}$  vakancēm (1NN) ir 0,25 eV, kas palielinās līdz 0,37 eV  $3V_{Fe}$  konfigurācijā, bet  $4V_{Fe}$  konfigurācijā ir novērojama visaugstākā saites enerģija uz vakanci (1,32 eV) konfigurācijās ar vairākām vakancēm

Rezultāti, kas iekļauti 5.14. tabulā, skaidri parāda ievērojamo dzelzs vakancu ietekmi, piemēram, to skaita un izvietojuma (5.4.a attēls), uz viena  $Y_{Fe}$  aizstājēja saites enerģiju (divas un trīs  $V_{Fe}$  vakances atrodas tam tuvākajās vietās).  $Y_{Fe}$ - $2V_{Fe}$  (1NN) konfigurācijā (5.4.a attēls) itrija piemaisījumu atoms atdod 1,52 e tuvākajiem Fe atomiem, bet tā novirze no sākotnējā aizvietotāja stāvokļa ir 1,03 Å. Ja  $Y_{Fe}$  un divas vakances atrodas 2NN pozīcijās (5.4.b attēls),  $Y_{Fe}$  atdod mazāku lādiņu 1,24 e tuvākajiem dzelzs atomiem, kamēr tā nobīde no sākotnējās pozīcijas ir 0,61 Å.  $Y_{Fe}$  ar apkartējām  $3V_{Fe}$  vakancēm aprēķini (5.4.c attēls) rāda itrija atoma nobīdi par 1,28 Å un elektronu lādiņa atdevu 1,40 e tuvākajiem režģa atomiem. Šo konfigurāciju apraksta visaugstākā saites enerģija. Visos gadījumos itrija piemaisījumu atoms virzās uz centrālo pozīciju starp  $V_{Fe}$  vakancēm.

5.14. tabula. Dati aprēķinātie  $Y_{Fe}$  aizstājējam, kuru ieskauj  $V_{Fe}$  vakances

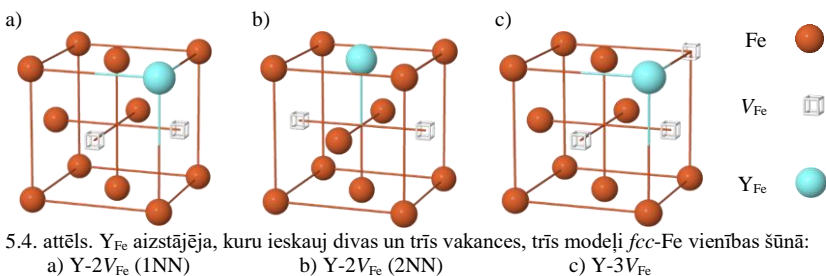
Konfigurācija	$E_{binds}$ eV	$\Delta q, e^*$ ( $Y_{Fe}$ )	$\delta r_Y,$ Å
$Y_{Fe}$ - $2V_{Fe}$ (1NN)	4.10	1.52	1.03
$Y_{Fe}$ - $2V_{Fe}$ (2NN)	2.37	1.24	0.61
$Y_{Fe}$ - $3V_{Fe}$	5.17	1.40	1.28

\* novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]

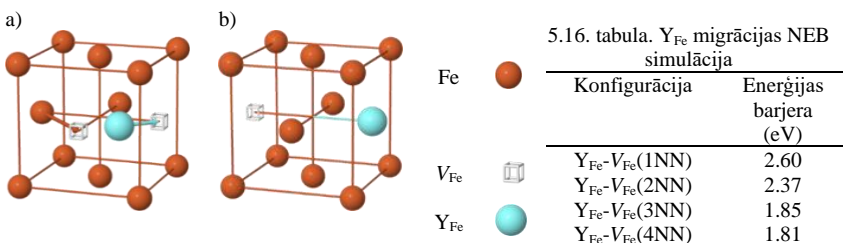
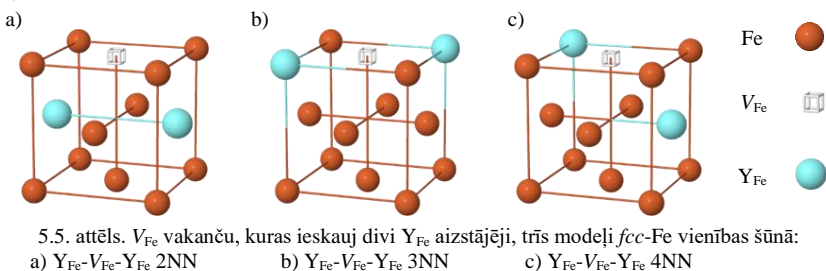
5.15. tabula. Dati aprēķinātie diviem  $Y_{Fe}$  atomiem, kas atrodas dažādās attālumos no  $V_{Fe}$  vakances

Konfigurācija	$E_{binds}$ eV	$\Delta q, e^*$ ( $Y_{Fe}$ )	$\delta r_Y(1),$ Å	$\delta r_Y(2),$ Å
$Y_{Fe}$ - $V_{Fe}$ - $Y_{Fe}$ 2NN	1.76	1.04	0.31	0.31
$Y_{Fe}$ - $V_{Fe}$ - $Y_{Fe}$ 3NN	2.26	1.07	0.44	0.59
$Y_{Fe}$ - $V_{Fe}$ - $Y_{Fe}$ 4NN	2.32	1.04	0.19	1.31

\* novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]



$V_{Fe}$  vakances būtisko ietekmi uz  $Y_{Fe}$  aizstājējiem apstiprina arī defektu konfigurācijas modelēšana *fcc*-režģī, kurā vienā šūnā ir divi  $Y_{Fe}$  atomi un viena  $V_{Fe}$  vakance (5.5.a attēls.). Divi itrija atomi atrodas relatīvi pieaugošā attālumā: 2NN, 3NN un 4NN (5.15. tabula), bet  $V_{Fe}$  ir 1NN attālumā no abiem  $Y_{Fe}$  [P4]. Saites enerģija  $E^{bind}$  ievērojami palielinās, kad dodamies no 2NN uz 3NN un šķiet, ka lielākos attālumos tā ir piesātināta. Abi  $Y_{Fe}$  atomi simetriski pārvietojas virzienā uz 2NN konfigurācijas centru, ziedojot  $\sim 1$  e tuvākajiem Fe atomiem (5.15. tabula). Konfigurācijā, kad abi  $Y_{Fe}$  atomi atrodas 4NN attālumā, pirmais atoms tiek nobīdīts par 0,19 Å, bet otrais pārvietojas pretīm  $V_{Fe}$  vakancei uz 1,31 Å.



5.16. tabula.  $Y_{Fe}$  migrācijas NEB simulācija

	simulācija	
	Konfigurācija	Enerģijas barjera (eV)
$Y_{Fe}$	$Y_{Fe}-V_{Fe}(1NN)$	2.60
$V_{Fe}$	$Y_{Fe}-V_{Fe}(2NN)$	2.37
$Y_{Fe}$	$Y_{Fe}-V_{Fe}(3NN)$	1.85
$Y_{Fe}$	$Y_{Fe}-V_{Fe}(4NN)$	1.81

5.6. attēls. Sākuma (a) un beigas (b) superšūnas konfigurācijas  $Y_{Fe}$  atoma, ieskausta ar divām  $V_{Fe}$ , migrācijai

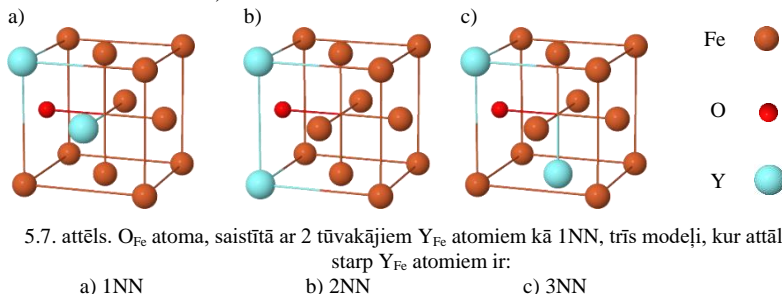
Pašreizējā pētījumā mēs pielietojam NEB metodi VASP programmas ietvaros [41] (3.4. apakšdaļa) itrija piemaisījumu un citu defektu migrācijas trajektorijas optimizēšanai (5.6. a, b attēls), kā arī difūzijas barjeru noteikšanai (piemēram, 5.16. tabula) [P4]. Ir skaidri redzams, ka enerģijas barjera samazinās ar attāluma pieaugumu starp  $Y_{Fe}$  piemaisījuma atomu un  $V_{Fe}$  vakanci. To var

izskaidrot ar to, ka attālums starp migrējošo un regulāro atomu režģī gar migrācijas ceļu ir mazāks, ja  $Y_{Fe}$  un  $V_{Fe}$  ir tuvāk viens otram. Tādējādi atgrūdošie spēki aug un palielina enerģijas barjeras. Gluži pretēji, palielinoties attālumam starp  $Y_{Fe}$  un  $V_{Fe}$ , enerģijas barjeras samazinās. Šie rezultāti ilustrē vakanču ietekmi uz Y atomu migrācijas ceļu *fcc*-Fe režģī. Lai iegūtu precīzus enerģijas barjeru rezultātus, mēs esam izmantojuši septiņas starpposma konfigurācijas optimizēto migrācijas ceļu NEB aprēķiniem. Lielā mēroga *ab initio* aprēķinu rezultāti tiks izmantoti ODS klāsteru veidošanās LKMC modelēšanā.

### 5.3. Trīskārtējie atomu aizstājēju defekti

#### 5.3.1. $Y_{Fe}$ -O- $Y_{Fe}$ konfigurācijas

Lai pētītu, kā O piemaisījumu atoms var ietekmēt saites enerģiju starp diviem  $Y_{Fe}$  atomiem, diviem  $Ti_{Fe}$  atomiem, kā arī starp  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  atomiem tiek aprēķināti un analizēti gan Badera lādiņi, gan relatīvie atomu pārvietojumi vairākos aprakstītajos modeļos [P4, P5]. 5.17. tabulā sistematizētie rezultāti atbilst shēmām, kas parādīti 5.7. a-c attēlā.  $O_{Fe}$  atoms visos gadījumos ir novietots kā pirmais tuvākais kaimiņš (1NN) abiem  $Y_{Fe}$  atomiem. Ir svarīgi atzīmēt, ka Y atoma izmērs ir ievērojami lielāks nekā Fe atoma, kas noved pie koordinācijas sfēras paplašināšanās ap  $Y_{Fe}$  atomiem. Visu triju aprēķināto konfigurāciju relaksācijā rodas ievērojama O atoma nobīde. Koordinācijas sfēras paplašināšana ap  $Y_{Fe}$  atomiem ievērojami pastuma mazāku  $O_{Fe}$  atomu no abiem  $Y_{Fe}$  atomiem par 0,24 Å, savukārt attālums starp  $Y_{Fe}$  atomiem palielinās par 0,14 Å 1NN konfigurācijā (5.7.a attēls un 5.17. tabula).  $O_{Fe}$  tiek atstumts no abiem  $Y_{Fe}$  atomiem par 0,13 Å pretim Fe atomiem, bet attālums starp diviem 2NN  $Y_{Fe}$  atomiem samazinās par 0,42 Å (5.7.b. attēls un 5.17. tabula). 3NN konfigurācijā attālums starp  $O_{Fe}$  un abiem  $Y_{Fe}$  atomiem samazinās par 0,09 Å, bet attālums starp diviem  $Y_{Fe}$  atomiem ir gandrīz nemainīgs (šie atomi satuvinājs par par 0,01 Å). Aprakstītie atomu pārvietojumi var izskaidrot saites enerģijas vērtības. Vismazākā saites enerģija tiek konstatēta starp defektiem, kad tie ir novietoti kā 1NN, šī enerģija palielinās, palielinoties attālumam starp diviem  $Y_{Fe}$  atomiem līdz lielākai saites enerģijai 2,20 eV, kas aprēķināta 3NN konfigurācijai (5.7.c. attēls un 5.17. tabula).



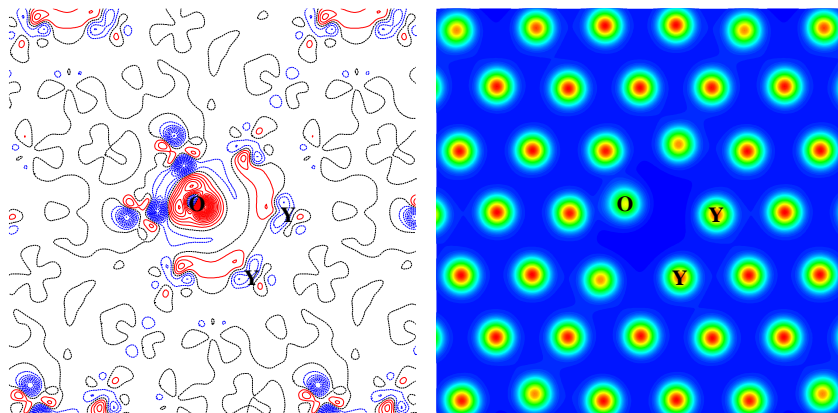
5.17. tabula. Diviem  $Y_{Fe}$  un vienam  $O_{Fe}$  atomam aprēķinātie parametri

Konfigurācija	$E_{bind}$ eV	$\Delta q$ , $e^*$ ( $Y_{Fe}$ )	$\Delta q$ , $e^*$ ( $Y_{Fe}$ )	$\Delta q$ , $e^*$ ( $O_{Fe}$ )	$\delta r_Y(1)$ , Å	$\delta r_Y(2)$ , Å	$\delta r_O$ , Å
1NN**	1.12	1.06	1.08	-1.16	0.27	0.27	0.64
2NN**	2.00	1.17	1.17	-1.19	0.36	0.36	0.64
3NN**	2.20	1.23	1.23	-1.19	0.45	0.45	0.60

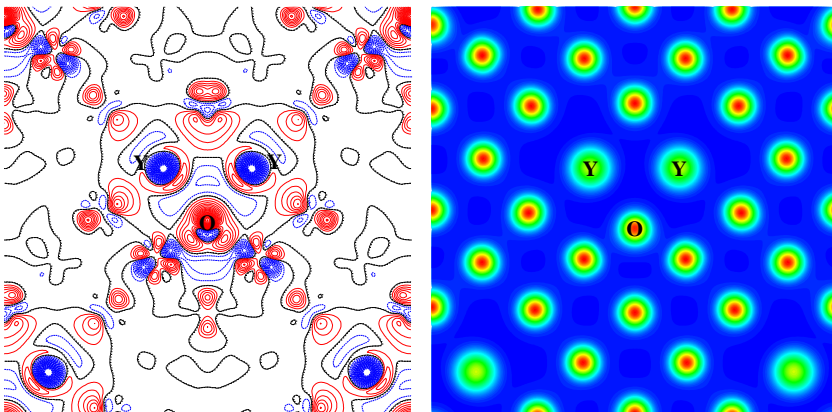
\* novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90];

\*\* Divu  $Y_{Fe}$  atomu konfigurācija *fcc-Fe*.

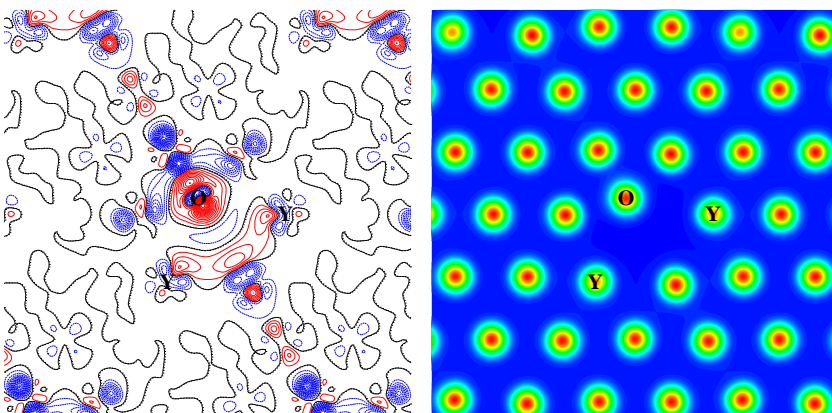
Elektronu lādiņa blīvuma starpības kartes, kas parādītas attēlā 5.8. un 5.10., apstiprina Badera lādiņa analīzes secinājumus, kas raksturo elektronu lādiņu pārdalīšanu: skābekļa atoms pievelk elektronus (sarkanas izolīnijas ap O atomu parāda elektronu lādiņu palielināšanos ap to), bet Y atomi atdod elektronus (zilās izolīnijas ap šiem atomiem liecina par elektronu lādiņa samazinājumu) [P4, P5]. Ir acīmredzams, ka lādiņa sadalījuma morfoloģija pa šķērsriezuma plakni 5.9. attēlā atšķiras no 5.8 un 5.10. attēlā parādītajām. Attēlos 5.8 - 5.10 arī parādīts, ka, neskatoties uz skābekļa atoma augstu afinitāti pret itrija atomu,  $O_{Fe}$  atoms tiek pārvietots pretējā virzienā no  $Y_{Fe}$  uz Fe atomiem, relaksācijas laikā sadalot papildu elektronu lādiņu ar tiem. Badera analīze parāda, ka  $Y_{Fe}$  atomi atdod 1,06-1,23 e, bet O atoms pievelk 1,16-1,19 e.



5.8. attēls. Starpības un pilna elektronu lādiņa blīvuma kartes  $Y_{Fe}$ - $O_{Fe}$ - $Y_{Fe}$  konfigurācijas pirmajam veidam (1NN  $Y_{Fe}$  atomiem), kur  $O_{Fe}$  atoms ir pirmais tuvākais kaimiņš katram  $Y_{Fe}$ . Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktteida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši



5.9. attēls. Starpības un pilna elektronu lādiņa blīvuma kartes  $Y_{Fe}-O_{Fe}-Y_{Fe}$  konfigurācijas otrajam veidam (2NN  $Y_{Fe}$  atomiem), kur  $O_{Fe}$  atoms ir pirmais tuvākais kaimiņš katram  $Y_{Fe}$ . Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktveida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši

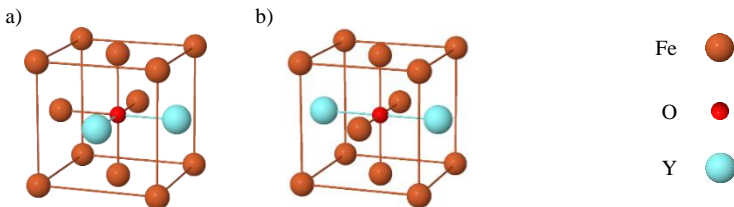


5.10. attēls. Starpības un pilna elektronu lādiņa blīvuma kartes  $Y_{Fe}-O_{Fe}-Y_{Fe}$  konfigurācijas trešajam veidam (3NN  $Y_{Fe}$  atomiem), kur  $O_{Fe}$  atoms ir pirmais tuvākais kaimiņš katram  $Y_{Fe}$ . Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktveida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši

Aprēķinu rezultāti vienības šūnas konfigurācijām, kurās skābekļa atoms ir ievietots oktaedrā  $O_{oct}$ , kā parādīts attēlā 5.11.a, b ir iekļauti 5.18. tabulā. Atomu nobīdes konfigurācijā, kur  $Y_{Fe}$  atomi ir novietoti kā 1NN, ir kvalitatīvi līdzīgas tiem, kas novērotas konfigurācijās ar  $Y_{Fe}-O_{Fe}-Y_{Fe}$ , proti, šajā gadījumā abi  $Y_{Fe}$  atomi paplašina koordinācijas sfēru ap sevi, atgruzdot  $O_{Fe}$  atomu, palielinot attālumu starp  $O_{Fe}$  un abiem  $Y_{Fe}$  atomiem uz  $0,45 \text{ Å}$ , bet attālums starp diviem  $Y_{Fe}$  atomiem palielinās par  $0,38 \text{ Å}$  [P5]. Tomēr konfigurācijas aprēķinu rezultāti, kad  $Y_{Fe}$  atomi ievietoti kā 2NN, atšķiras no iepriekš aprakstītiem. Šī atšķirība ir saistīta ar  $O_{oct}$  atoma stāvokli un spēkiem, kas uz to iedarbojas relaksācijas laikā.



Šajā konfigurācijā starpmezglu skābeklis pirmajā koordinācijas sfērā ir simetriski izvietots attiecībā pret abiem itrija atomiem, un spēki no Fe un Y atomiem, kas atrodas pirmajā koordinācijas sfērā ap  $O_{oct}$ , kompensē viena otru. Tādējādi relaksācijas laikā neietekmē  $O_{oct}$  atomu attiecībā pret tā sākotnējo stāvokli. Tajā pašā laikā, abi  $Y_{Fe}$  atomi tiek pārvietoti prom no  $O_{Fe}$  atoma par 0,34 Å un 0,69 Å viens no otrā. Starp defektiem, kas parādīti 5.18. tabulā, saites enerģija nav konstatēta.



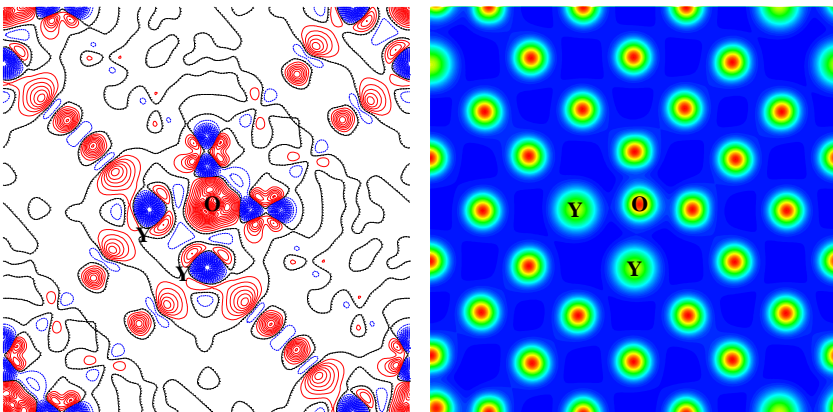
5.11. attēls. Divi  $Y_{Fe}$  atomi kā 1NN (a) un 2NN (b), kamēr  $O_{oct}$  ir abās reizēs pirmajā koordinācijas sfērā

5.18. tabula. Diviem  $Y_{Fe}$  un vienam  $O_{oct}$  atomam aprēķinātie parametri

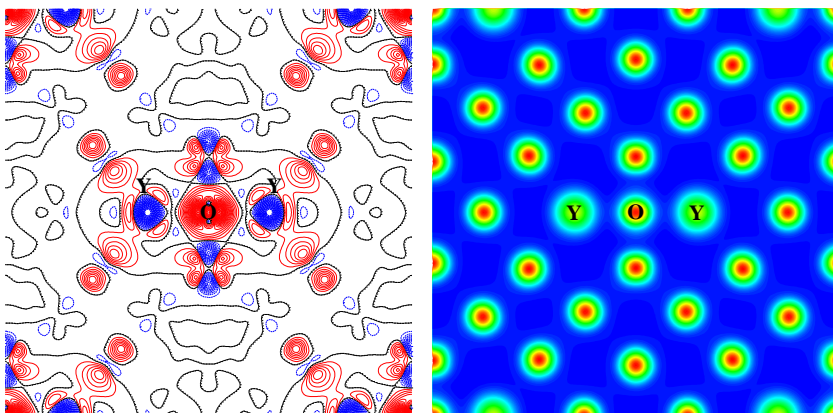
Konfigurācija	$E_{bind}$ eV	$\Delta q$ , $e^*$ ( $Y_{Fe}$ )	$\Delta q$ , $e^*$ ( $Y_{Fe}$ )	$\Delta q$ , $e^*$ ( $O_{oct}$ )	$\delta r_Y(1)$ , Å	$\delta r_Y(2)$ , Å	$\delta r_{O'}$ , Å
1NN**	-0.60	1.11	1.11	-1.35	0.23	0.23	0.29
2NN**	-0.32	1.16	1.16	-1.37	0.34	0.34	0.00

\*novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]

\*\*attālums starp diviem  $Y_{Fe}$  atomiem,  $O_{oct}$  ir pirmajā koordinācijas sfērā attiecīgi pret abiem Y atomiem



5.12. attēls. Starpības un pilna elektronu lādiņa blīvuma kartes  $Y_{Fe}-O_{oct}-Y_{Fe}$  1NN konfigurācijā, kur starpmezglu skābeklis ir pirmajā koordinācijas sfērā attiecīgi pret abiem  $Y_{Fe}$  atomiem. Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktveida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši



5.13. attēls. Starpības un pilna elektronu lādiņa blīvuma kartes  $Y_{Fe}-O_{oct}-Y_{Fe}$  2NN konfigurācijā, kur starpmezglu skābeklis ir pirmajā koordinācijas sfērā attiecīgi pret abiem  $Y_{Fe}$  atomiem. Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktveida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši

Elektronu lādiņa blīvuma starpības kartes, kas parādītas attēlos 5.12. un 5.13, atbalsta Badera lādiņa analīzes secinājumus, kas raksturo elektronu lādiņa pārdalīšanu. O atoms pievelk elektronus (sarkanas izolīnijas ap O atomu parāda elektronu lādiņa pieaugumu ap to), bet Y atoms tos atdod (zilā izolīnija ap pēdējo parāda elektronu lādiņa samazināšanos). No 5.12. attēlā redzams, ka  $Y_{Fe}$  atomi izraisīja O atoma pāreju pretim tuvākajiem Fe atomiem relaksācijas laikā, dārot ar tiem papildu elektronu lādiņu. Tā kā defekta atomu pozīcijas  $Y_{Fe}-O_{oct}-Y_{Fe}$  2NN konfigurācijā ir simetriskas, O atoms relaksācijas laikā paliek nemainīgs, bet attālums starp Y atomus palielinās, kā tas ir redzams 5.13. attēlā.  $Y_{Fe}$  atomi atdod gandrīz to pašu elektronu lādiņu (1,11-1,16 e), tāpat kā 5.17. tabulā aprakstītajās konfigurācijās, tomēr O atomi pievelk ievērojamu lielāku elektronu lādiņu (1,35-1,37 e).

### 5.3.2. $Ti_{Fe}-O-Ti_{Fe}$ konfigurācijas

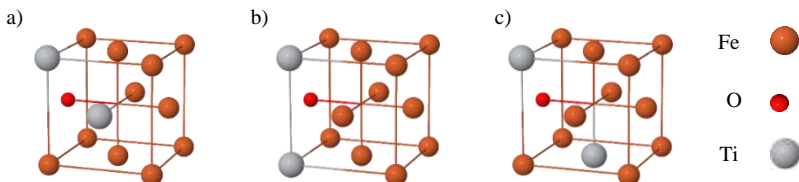
5.19. tabulā ir sistematizēti mūsu aprēķinu rezultāti Ti-O nogulšņu modeļiem *fcc*-Fe režģī, kas parādīti 5.14.a-c attēlā. Ti atomu izmērs ir diezgan līdzīgs (mazliet mazāks) Fe atomiem, kas nozīmē, ka  $Ti_{Fe}$  aizstājēji gandrīz nekādi neietekmē koordinācijas sfēru ap sevi [P6]. Notiek ievērojamās  $O_{Fe}$  atomu pievilksanas pie  $Ti_{Fe}$  atomiem par  $0,34 \text{ Å}$ , savukārt abi titāna piemaisījumu atomi nobīdās viens no otra par  $0,18 \text{ Å}$ . Mazākā saites enerģija ( $0,88 \text{ eV}$ ) ir novērota konfigurācijā, kurā  $Ti_{Fe}$  atomi tiek novietoti kā 1NN kaimiņi, bet 3NN pozīcijā aprēķinātā saites enerģija ir  $1,35 \text{ eV}$ . 3NN konfigurācijā attālums starp  $O_{Fe}$  un abiem  $Ti_{Fe}$  atomiem samazinās par  $0,47 \text{ Å}$ , bet attālums starp abiem  $Ti_{Fe}$  atomiem tiek samazināts par  $0,32 \text{ Å}$ .

5.19. tabula. Diviem  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  un vienam  $\text{O}_{\text{Fe}}$  atomam aprēķinātie parametri

Konfigurācija	$E_{\text{bind}}$ eV	$\Delta q, e^*$ ( $\text{Ti}_{\text{Fe}}$ )	$\Delta q, e^*$ ( $\text{Ti}_{\text{Fe}}$ )	$\Delta q, e^*$ ( $\text{O}_{\text{Fe}}$ )	$\delta r_{\text{Ti}(1)}$ , Å	$\delta r_{\text{Ti}(2)}$ , Å	$\delta r_{\text{O}}$ , Å
1NN**	0.88	1.15	1.15	-1.22	0.22	0.22	0.86
2NN**	1.58	1.22	1.22	-1.27	0.20	0.20	1.58
3NN**	1.35	1.24	1.24	-1.18	0.22	0.22	0.81

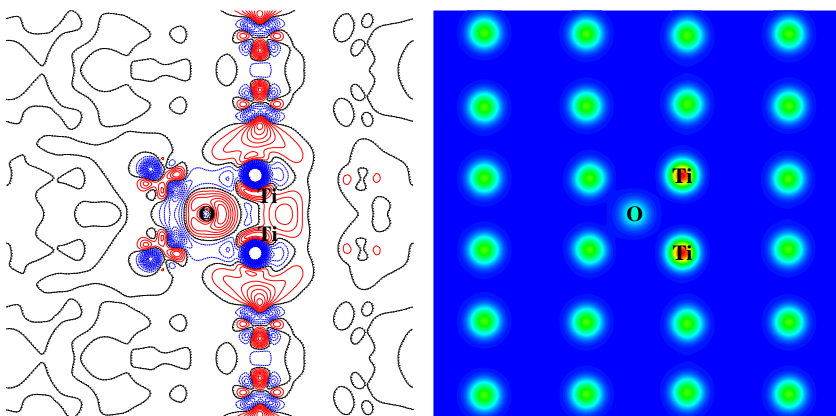
\*novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]

\*\*attālums starp diviem  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomiem,  $\text{O}_{\text{Fe}}$  ir 1NN pozīcijā attiecīgi pret abiem  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomiem



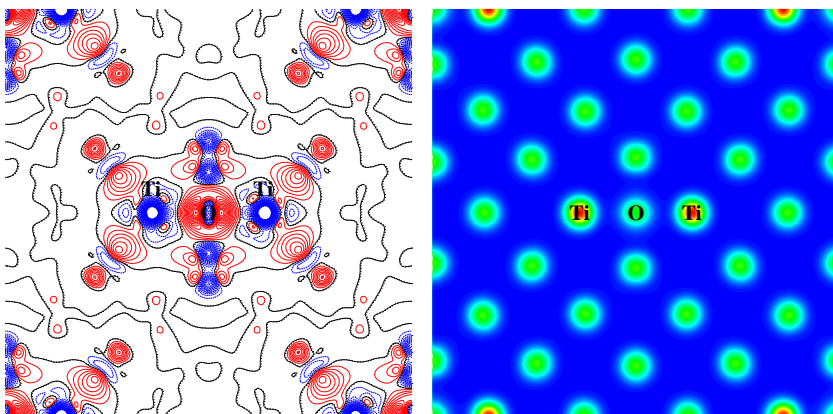
5.14. attēls. Modeļi diviem  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomiem, kas izvietoti kā 1NN (a), 2NN(b) un 3NN (c), atbilstoši, kamēr  $\text{O}_{\text{Fe}}$  is 1NN attālumā no abiem  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomiem.

Būtiskas  $\text{O}_{\text{Fe}}$  atoma nobīdes novērotas visās trīs konfigurācijās (attiecīgi 1NN, 2NN un 3NN - 0,86 Å, 1,58 Å un 0,81 Å). Šajās konfigurācijās skābekļa atoms tiek pārvietots no sākotnējās  $\text{O}_{\text{Fe}}$  pozīcijas uz  $\text{O}_{\text{oct}}$  pozīciju, kas ir skaidri redzams no kopējām elektronu lādiņa blīvuma kartēm, kas parādītas attēlos 5.15-5.17. Skābekļa atoms tiek novirzīts ļoti tuvu  $\text{O}_{\text{oct}}$  pozīcijai 1NN un 3NN konfigurāciju relaksācijas laikā, bet pēc 2NN konfigurācijas relaksācijas tas precīzi aizņem  $\text{O}_{\text{oct}}$  pozīciju. Šāda pārvietošanās izraisa koordinācijas sfēras lokālo paplašināšanos ap  $\text{O}_{\text{Fe}}$ , palielinot attālumu starp  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomiem par 0,36 Å, bet attālums starp  $\text{O}_{\text{Fe}}$  un abiem  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomiem ievērojami samazinās (par 0,53 Å). Tas izskaidro, ka 2NN konfigurācijā ir konstatēta lielākā saites enerģija starp šiem defektiem (1,58 eV).

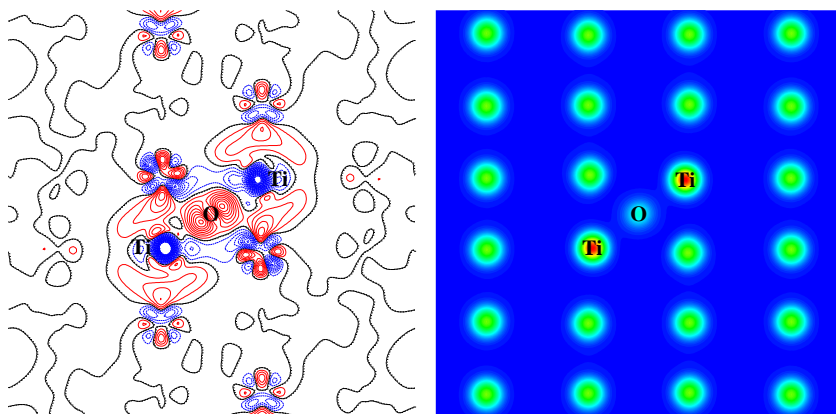


5.15. attēls. Starpības un pilna elektronu lādiņa blīvuma kartes  $\text{Ti}_{\text{Fe}}\text{-O}_{\text{Fe}}\text{-Ti}_{\text{Fe}}$  konfigurācijas pirmajam veidam (1NN  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomiem), kur  $\text{O}_{\text{Fe}}$  atoms ir pirmais tuvākais kaimiņš katram  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$ . Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktvēda (melna) izolīnijas (ar soli 0,002  $e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši

Elektronu lādiņa blīvuma starpības kartes, kas parādītas attēlos 5.15.-5.17., tiek papildinātas ar Badera lādiņa analīzi, kas raksturo elektronu lādiņa pārdalīšanu [P5]. Skābekļa atoms pievelk elektronus (sarkanas izolīnijas ap O atomu parāda elektronu lādiņa pieaugumu ap to), savukārt Ti atomi atdod elektronus (zilas izolīnijas ap šiem atomiem parāda elektronu lādiņa samazināšanos ap tiem). Attēlos 5.22-5.24 ir redzams augstais izolīniju blīvums starp defektiem. Badera analīze parāda, ka  $Ti_{Fe}$  atomi atdod 1,15-1,24 e, bet  $O_{Fe}$  pievelk 1,18-1,27 e.

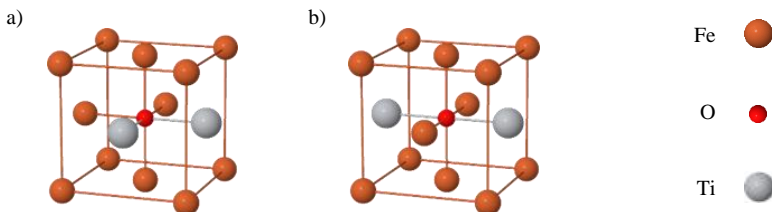


5.16. attēls. Starpības un pilna elektronu lādiņa blīvuma kartes  $Ti_{Fe}-O_{Fe}-Ti_{Fe}$  konfigurācijas otrajam veidam (2NN  $Ti_{Fe}$  atomiem), kur  $O_{Fe}$  atoms ir pirmais tuvākais kaimiņš katram  $Ti_{Fe}$ . Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktveida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši



5.17. attēls. Starpības un pilna elektronu lādiņa blīvuma kartes  $Ti_{Fe}-O_{Fe}-Ti_{Fe}$  konfigurācijas trešajam veidam (3NN  $Ti_{Fe}$  atomiem), kur  $O_{Fe}$  atoms ir pirmais tuvākais kaimiņš katram  $Ti_{Fe}$ . Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktveida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši

5.20. tabulā un attēlos 5.18.a un 5.18.b parādīti rezultāti Ti-O nogulšņu modelim *fcc*-Fe, kas ir līdzīgi tiem, kas ir 5.16. tabulā, proti, starp  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  un  $\text{O}_{\text{oct}}$  atomiem saites enerģija nav novērojama. Notiek  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomu neliela nobīde relaksācijas gaitā. Vienīga pamanāma  $\text{O}_{\text{oct}}$  atoma nobīde notiek, kad  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomi novietoti 1NN pozīcijā, bet kad tie ir 2NN pozīcijā,  $\text{O}_{\text{oct}}$  nobīde netiek novērota. 1NN konfigurācijā attālums starp  $\text{O}_{\text{oct}}$  un abiem  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomiem tiek palielināts par 0,26 Å, bet attālums starp  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomiem tiek samazināts par 0,20 Å. 2NN konfigurācijā attālums starp  $\text{O}_{\text{Fe}}$  un abiem  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomiem tiek palielināts par 0,21 Å, bet attālums starp  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomiem tiek palielināts par 0,35 Å. Šie rezultāti ir līdzīgi tiem, kas minēti iepriekš  $\text{Y}_{\text{Fe}}\text{-O}_{\text{oct}}\text{-Y}_{\text{Fe}}$  konfigurācijās.



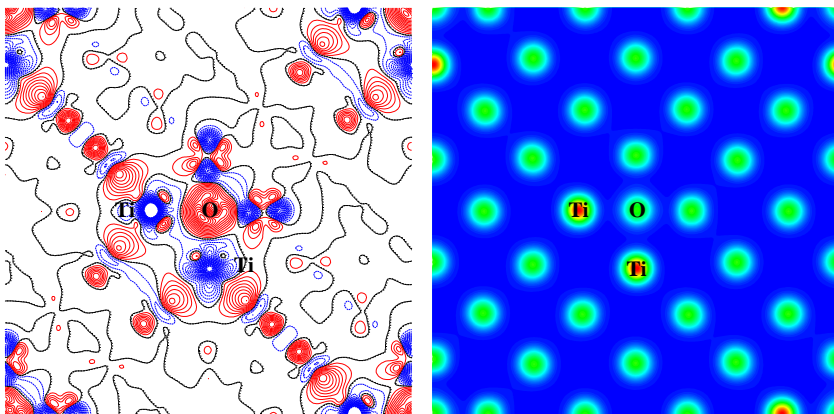
5.18. attēls. Divi  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomi kā 1NN (a) un 2NN (b), bet  $\text{O}_{\text{oct}}$  ir pirmajā koordinācijas sfērā ap tiem.

5.20. tabula. Diviem  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  un vienam  $\text{O}_{\text{oct}}$  atomam aprēķinātie parametri

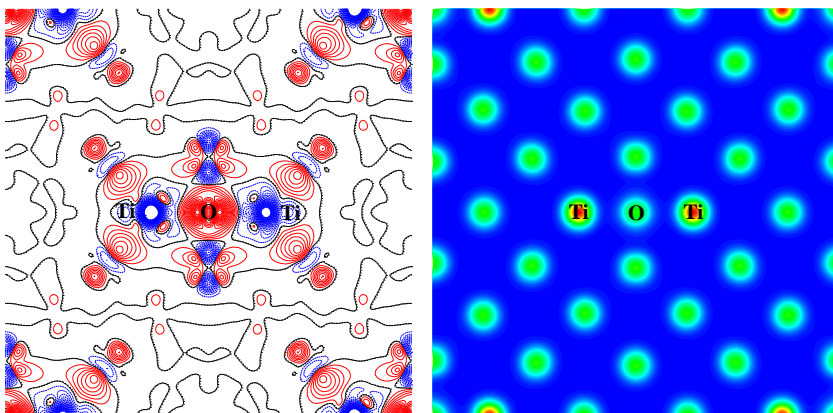
Konfigurācija	$E_{\text{bind}}$ eV	$\Delta q$ , $e^*$ ( $\text{Ti}_{\text{Fe}}$ )	$\Delta q$ , $e^*$ ( $\text{Ti}_{\text{Fe}}$ )	$\Delta q$ , $e^*$ ( $\text{O}_{\text{oct}}$ )	$\delta r_{\text{Ti}(1)}$ , Å	$\delta r_{\text{Ti}(2)}$ , Å	$\delta r_{\text{O}}$ , Å
1NN**	-0.94	1.14	1.14	-1.38	0.20	0.20	0.07
2NN**	-0.90	1.17	1.17	-1.39	0.21	0.21	0.00

\* novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]

\*\*attālums starp diviem  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomiem, kamēr  $\text{O}_{\text{oct}}$  ir pirmajā koordinācijas sfērā attiecīgi pret abiem  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomiem



5.19. attēls. Starpības un pilna elektronu lādiņa blīvuma kartes  $\text{Ti}_{\text{Fe}}\text{-O}_{\text{oct}}\text{-Ti}_{\text{Fe}}$  1NN konfigurācijā, kur starpmezglu skābeklis ir pirmajā koordinācijas sfērā attiecīgi pret abiem  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomiem. Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktveida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši



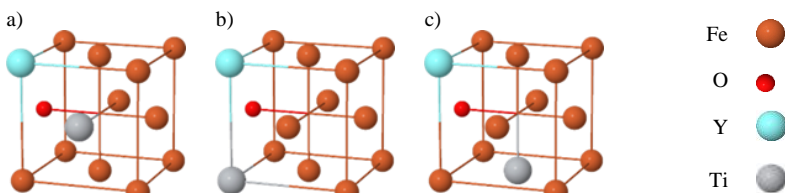
5.20. attēls. Starpības un pilna elektronu lādiņa blīvuma kartes  $\text{Ti}_{\text{Fe}}\text{-O}_{\text{ocr}}\text{-Ti}_{\text{Fe}}$  2NN konfigurācijā, kur starpmezglu skābeklis ir pirmajā koordinācijas sfērā attiecīgi pret abiem  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomiem. Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktveida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši

Elektronu lādiņa blīvuma starpības kartes 5.19. un 5.20. attēlā, apstiprina Badera lādiņa analīzes secinājumus, kas apraksta elektronu lādiņa pārdalīšanu. Skābekļa atoms pievelk elektronus (sarkanas izolīnijas ap O atomu parāda elektronu lādiņa pieaugumu), savukārt Ti atomi atdod elektronus (zilas izolīnijas ap šiem atomiem parāda elektronu blīvuma samazināšanos). No 5.19. attēlā redzams, ka  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomi izraisījuši O atoma nobīdi uz tuvākajiem dzelzs atomiem relaksācijas laikā, dāļot papildu elektronu lādiņu ar tiem. Tā kā defekta atomu pozīcijas  $\text{Y}_{\text{Fe}}\text{-O}_{\text{ocr}}\text{-Y}_{\text{Fe}}$  2NN konfigurācijā ir simetriskas, O atoma stāvoklis relaksācijas laikā paliek nemainīgs, bet attālums starp Ti atomiem palielinās, kā to var novērot 5.17. attēlā. TiFe atomi atdod 1,14-1,17 e, bet  $\text{O}_{\text{Fe}}$  piesaista 1,38-1,39 e.

### 5.3.3. $\text{Ti}_{\text{Fe}}\text{-O}\text{-Y}_{\text{Fe}}$ konfigurācijas

Ti-O-Y nogulšņu atomiskie modeļi *fcc*-Fe režģī, kas parādīti Fig. 5.21a-c ir aprēķināti *ab initio* [P5]. Saišu enerģijas un citi šo defektu parametri, kas parādīti 5.21. tabulā, ir līdzīgi tiem, kas norādīti tabulā 5.17 Y-O-Y nogulsnēm. Tas nozīmē, ka INN konfigurācijai tiek aprēķināta mazākā saites enerģija 1,34 eV, un saites enerģijas vērtība pieaug, attiecīgi palielinot attālumu starp  $\text{Y}_{\text{Fe}}$  un  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  līdz 2,04 eV un 2,18 eV attiecīgi 2NN un 3NN attālumos. Tāpat tiek konstatēta arī ievērojama  $\text{O}_{\text{Fe}}$  atoma nobīde. Ir vērts atzīmēt, ka  $\text{O}_{\text{Fe}}$  atoma nobīde 5.21. tabulā minētajos konfigurācijās ir lielāka nekā 5.17. tabulā norādītās un mazāka par minētajām 5.19. tabulā. Tādējādi, salīdzinot šīs trīs tabulas, mazākās  $\text{O}_{\text{Fe}}$  nobīdes tiek novērotas konfigurācijās ar diviem  $\text{Y}_{\text{Fe}}$  atomiem, savukārt lielākais  $\text{O}_{\text{Fe}}$  pārvietojums tiek sasniegts konfigurācijās, kurās ir divi  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  atomi. Tāpēc 5.21. tabulā parādītās piemaisījumu konfigurācijas, kas satur vienu  $\text{Y}_{\text{Fe}}$ , vienu  $\text{Ti}_{\text{Fe}}$  un vienu  $\text{O}_{\text{Fe}}$  atomu, aprēķinu rezultāti šķiet diezgan loģiski. Kā aprakstīts

iepriekš,  $Y_{Fe}$  atomi paplašina koordinācijas sfēru ap sevi, kamēr koordinācijas sfēra ap gan  $Ti_{Fe}$ , gan  $O_{Fe}$  atomu saraujas. Rezultātā 1NN konfigurācijas relaksācijas laikā attālums starp  $Y_{Fe}$  un  $O_{Fe}$  samazinās par 0,21 Å un tiek novērots ievērojams attāluma samazinājums starp  $Ti_{Fe}$  un  $O_{Fe}$  (par 0,49 Å), bet attālums starp  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  palielinās par 0,24 Å. Attālums starp  $Y_{Fe}$  un  $O_{Fe}$  samazinās par 0,13 Å, attālums starp  $Ti_{Fe}$  un  $O_{Fe}$  samazinās par 0,41 Å, bet attālums starp  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  2NN konfigurācijā samazinās par 0,46 Å. Analogiski attālums starp  $Y_{Fe}$  un  $O_{Fe}$  samazinās par 0,16 Å, attālums starp  $Ti_{Fe}$  un  $O_{Fe}$  samazinās par 0,41 Å, savukārt attālums starp  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  3NN konfigurācijā samazinās par 0,91 Å. 5.21. tabulā uzskaitītas atomu nobīdes varētu izskaidrot saites starp defektiem enerģijas vērtības.



5.21. attēls.  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  atomu modeļi kā 1NN (a), 2NN (b) un 3NN (c) kaimiņi, kamēr  $O_{Fe}$  ir 1NN attālumā no abiem  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  atomiem.

5.21. tabula.  $Y_{Fe}$ ,  $Ti_{Fe}$ , un  $O_{Fe}$  atomiem aprēķinātie parametri

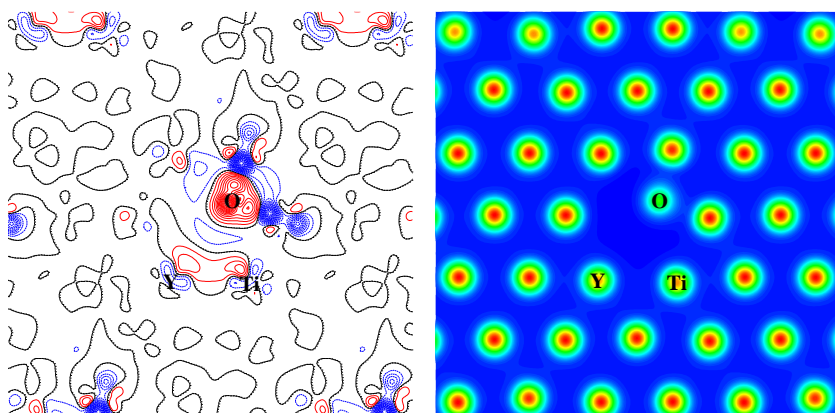
Konfigurācija	$E_{bind}$ , eV	$\Delta q$ , $e^*$ ( $Y_{Fe}$ )	$\Delta q$ , $e^*$ ( $Ti_{Fe}$ )	$\Delta q$ , $e^*$ ( $O_{Fe}$ )	$\delta r_Y$ , Å	$\delta r_{Ti}$ , Å	$\delta r_O$ , Å
1NN**	1.34	1.24	1.11	-1.19	0.45	0.35	0.95
2NN**	2.04	1.23	1.17	-1.23	0.86	0.09	0.87
3NN**	2.18	1.24	1.20	-1.24	0.91	0.15	0.76

\*novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]

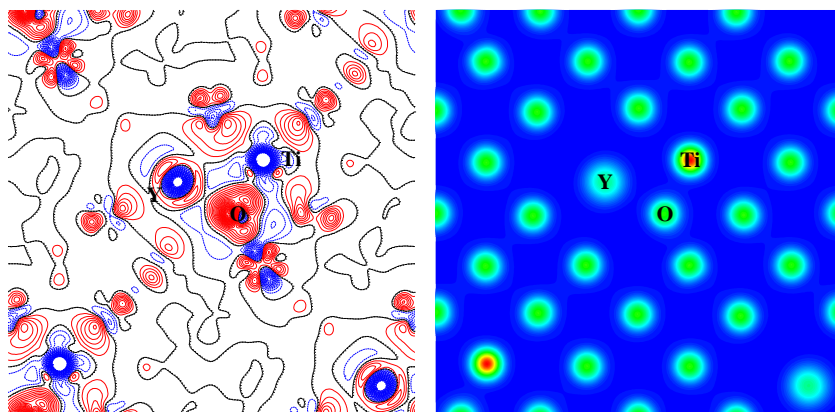
\*\*attālums starp  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  atomiem,  $O_{Fe}$  ir 1NN attālumā no abiem  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  atomiem

Elektronu lādiņa blīvuma starpības kartes, kas parādītas attēlos 5.22. - 5.24. apstiprina Badera lādiņa analīzes secinājumus, kas apraksta elektronu lādiņa pārdalīšanu. O atoms pievelk elektronu blīvumu (sarkanās izolīnijas ap O atomu parāda elektronu lādiņa pieaugumu), bet Y un Ti atomi atdod elektronus (zilās izolīnijas ap šiem atomiem parāda elektronu lādiņa samazināšanu).

Ir skaidrs, ka līdzīgi  $Y_{Fe}$ - $O_{Fe}$ - $Y_{Fe}$  konfigurācijām lādiņa sadalījuma morfoloģija pa šķērsriezuma plakni, kas parādīta 5.23. attēlā, atšķiras no attēliem 5.22. un 5.24. Visi attēli parāda, ka O atomam ir lielāka mijiedarbība ar Ti atomu, salīdzinot ar Y atomu, par ko liecina izolīniju lielāks blīvums starp Ti un O atomiem. Šajās konfigurācijās  $Y_{Fe}$  atdod 1,23-1,24 e,  $Ti_{Fe}$  atdod 1,11-1,24 e, bet  $O_{Fe}$  pievelk 1,19-1,24 e.

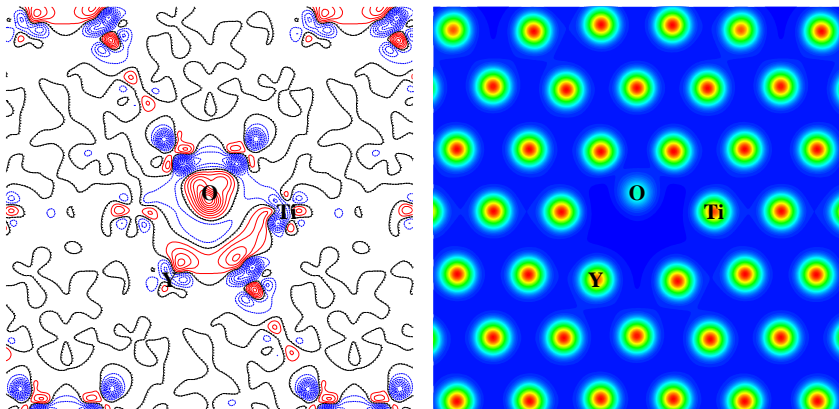


5.22. attēls. Starpības un pilna elektronu lādiņa blīvuma kartes  $Y_{Fe}-O_{Fe}-Ti_{Fe}$  1NN konfigurācijā, kur  $O_{Fe}$  atoms ir pirmais tuvākais kaimiņš (1NN) kā  $Ti_{Fe}$ , tā arī  $Y_{Fe}$  atomam. Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktveida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši



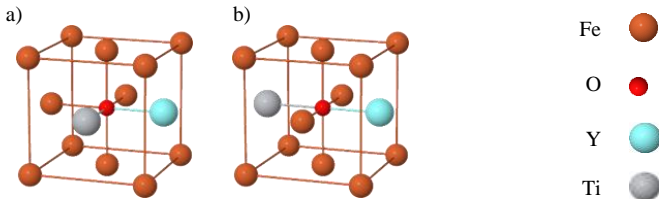
5.23. attēls. Starpības un pilna elektronu lādiņa blīvuma kartes  $Y_{Fe}-O_{Fe}-Ti_{Fe}$  2NN konfigurācijā, kur  $O_{Fe}$  atoms ir pirmais tuvākais kaimiņš (1NN) kā  $Ti_{Fe}$ , tā arī  $Y_{Fe}$  atomiem. Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktveida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši





5.24. attēls. Starpības un pilna elektronu lādiņa blīvuma kartes  $Y_{Fe}$ - $O_{Fe}$ - $Ti_{Fe}$  3NN konfigurācijā, kur  $O_{Fe}$  atoms ir pirmais tuvākais kaimiņš (1NN) kā  $Ti_{Fe}$ , tā arī  $Y_{Fe}$  atomiem. Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktveida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši

Rezultāti, kas parādīti 5.22. tabulā starpmezglu skābekļa modeļiem, kas redzami attēlos 5.25a un 5.25b, ir līdzīgi tiem, kas parādīti 5.18. un 5.20. tabulā, proti, šajos gadījumos starp defektiem nav saistošās enerģijas [P5]. Abu konfigurāciju relaksācijas laikā tiek novērotas tikai nelielas atomu nobīdes. Jāatzīmē, ka atšķirībā no  $O_{Fe}$ , kas izraisa koordinācijas sfēras samazināšanu ap sevi,  $O_{oct}$  izraisa attiecīgās koordinācijas sfēras paplašināšanu. 1NN konfigurācijā attālums starp  $O_{oct}$  un  $Y_{Fe}$  palielinās par  $0,44 \text{ \AA}$ , attālums starp  $O_{oct}$  un  $Ti_{Fe}$  palielinās par  $0,26 \text{ \AA}$ , bet attālums starp  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  palielinās par  $0,38 \text{ \AA}$ . Ir vērts pieminēt, ka konfigurācija, kad  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  atomi tiek novietoti kā 2NN, atšķiras no tiem, kas aprakstīti 5.16. un 5.18. tabulā, bet pēdējā konfigurācijā spēki starp  $Y_{Fe}$  vai  $Ti_{Fe}$  atomu pāriem kompensē viens otru un rezultātā nav  $O_{oct}$  atoma nobīdes. Ir skaidrs, ka  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  atomu summārais spēks, kas iedarbojas uz  $O_{oct}$  atomu, nav vienāds ar 0, kas izskaidro  $O_{oct}$  atoma pārvietojumu konfigurācijā, kad  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  ir 2NN. Pēdējā gadījumā attālums starp  $O_{oct}$  un  $Y_{Fe}$  palielinās par  $0,41 \text{ \AA}$ , starp  $O_{oct}$  un  $Ti_{Fe}$  palielinās par  $0,16 \text{ \AA}$ , bet attālums starp  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  palielinās par  $0,58 \text{ \AA}$ .



5.25. attēls.  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  atomi kā 1NN (a) un 2NN (b), bet  $O_{oct}$  ir pirmajā koordinācijas sfērā ap tiem.

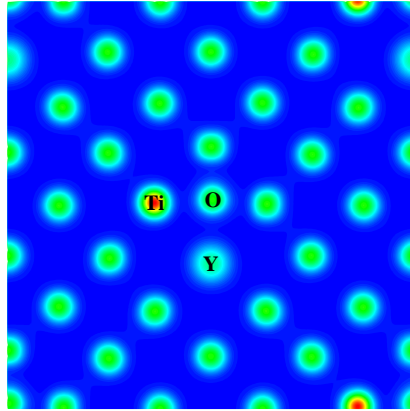
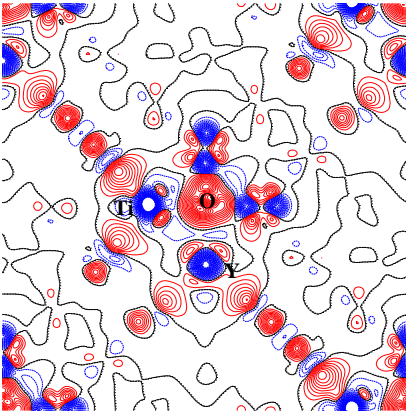
5.22. tabula.  $Y_{Fe}$ ,  $Ti_{Fe}$ , un  $O_{oct}$  atomiem aprēķinātie parametri

Konfigurācija	$E_{bind}$ , eV	$\Delta q$ , $e^*$ ( $Y_{Fe}$ )	$\Delta q$ , $e^*$ ( $Ti_{Fe}$ )	$\Delta q$ , $e^*$ ( $O_{oct}$ )	$\delta r_Y$ , Å	$\delta r_{Ti}$ , Å	$\delta r_O$ , Å
1NN**	-0.76	1.14	1.12	-1.36	0.24	0.21	0.20
2NN**	-0.68	1.19	1.18	-1.38	0.25	0.32	0.15

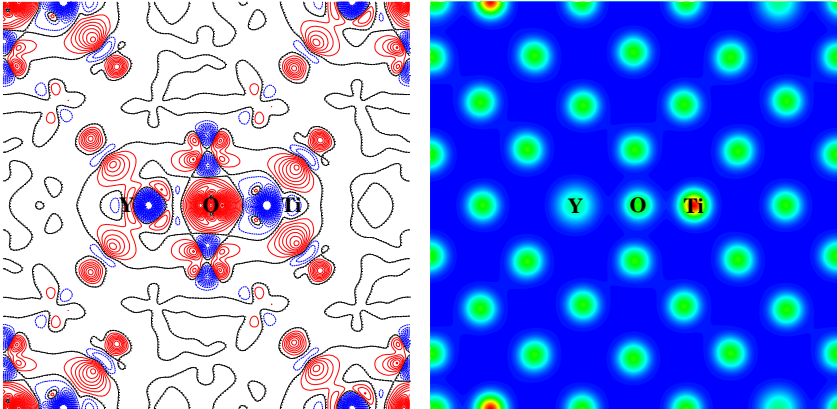
\*novērtēti ar Badera topoloģisko analīzi [90]

\*\*attālums starp  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  atomiem,  $O_{oct}$  ir pirmajā koordinācijas sfērā attiecīgi pret  $Y_{Fe}$  un  $Ti_{Fe}$  atomiem

Elektronu lādiņa blīvuma starpības fragmenti, kas parādīti 5.26. un 5.27. attēlā apstiprina Badera lādiņa analīzes secinājumus, kas apraksta elektronu lādiņa pārdalīšanu.  $O_{oct}$  atoms pievelk elektronus (sarkanas izolīnijas ap O atomu parāda elektronu lādiņa palielināšanu), savukārt  $Ti_{Fe}$  atomi tos atdod (zilas izolīnijas ap atomiem parāda elektronu lādiņa samazināšanu). No abiem attēliem ir skaidrs, ka  $Y_{Fe}$  atomi izsauc O atoma nobīdi pret tuvākajiem Ti un Fe atomiem relaksācijas laikā, dalot ar tiem papildu elektronu lādiņu. Tāpat arī  $Y_{Fe}$ - $O_{Fe}$  konfigurācijās tiek novērota lielāka mijiedarbība starp  $O_{oct}$  un  $Ti_{Fe}$  atomiem, salīdzinot ar O un Y atomiem.  $Y_{Fe}$  atdod 1,14-1,19 e,  $Ti_{Fe}$  atdod 1,12-1,18 e, bet  $O_{Fe}$  piesaista 1,36-1,38 e.



5.26 attēls. Starpības un pilna elektronu lādiņa blīvuma kartes  $Y_{Fe}$ - $O_{oct}$ - $Ti_{Fe}$  1NN konfigurācijā, kur  $O_{oct}$  atoms ir pirmajā koordinācijas sfērā attiecīgi pret  $Ti_{Fe}$ , un  $Y_{Fe}$  atomiem. Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktveida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{Å}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši



5.27. attēls. Starpības un pilna elektronu lādiņa blīvuma kartes  $Y_{Fe-O_{oct}}-Ti_{Fe}$  2NN konfigurācijā, kur  $O_{oct}$  atoms ir pirmajā koordinācijas sfērā attiecīgi pret  $Ti_{Fe}$ , un  $Y_{Fe}$  atomiem. Nepārtrauktā (sarkana), svītrainā (zila) un punktveida (melna) izolīnijas (ar soli  $0,002 e/\text{\AA}^3$ ) nozīme pozitīvu, negatīvu un neitrālu elektronu lādiņu atbilstoši

Kopumā, 5. nodaļā aprakstīto rezultātu analīze liecina, ka nanoklastera  $Me_{Fe}-O_{Fe}-Me_{Fe}$  bloku veidošanos *fcc*-Fe, priekšroka ir  $Y_{Fe}-O_{Fe}$  fragmentiem, jo tiem ir ievērojami augstākas saites enerģijas, kā izriet no 5.8. un 5.9. tabulas. Augstāka itrija atomu koncentrācija nanodaļiņās atrasta arī eksperimentālajos pētījumos, kas aprakstīti 2.1.1.1. apakšiedaļā. Tajā pašā laikā itrija atomu izvietojums starpmezglu režģu centros ir enerģētiski neizdevīgs. Acīmredzot, vēl lielākas Y atomu migrācijas barjeras *fcc*-Fe režģos nevar bremsēt  $Y_{Fe}-O_{Fe}$  fragmentu veidošanu ODS daļiņās, pateicoties būtiskai  $V_{Fe}$  vakanču ietekmei, kas atvieglo itrija migrāciju režģī.

## 6. Kopsavilkums

Šis promocijas darbs ir pirmais sistematizēts pētījums par starpatomu mijiedarbību ODS nanoklasteros, sintezētos *fcc*-Fe režģī. Izvēlēta pieeja *ab initio* aprēķiniem, kas veikti *fcc*-Fe režģī, tika pārbaudīta pēc tādiem pamatparametriem kā režģa konstante, elastības modulis, kohēzijas enerģija, kā arī  $V_{Fe}$  vakances veidošanās enerģija. Aprēķinu rezultāti ir labi saskaņoti gan ar eksperimentālajiem datiem, gan ar citiem teorētiskajiem pētījumiem. Tas nozīmē, ka šajā darbā izmantotās metodes ļauj iegūt ticamus rezultātus.

DFT PAW metode tika izmantota, lai veiktu *fcc*-Fe režģa pamatīpašību lielā mēroga aprēķinus un atsevišķas vakances, O, Ti un Y piemaisījumu ietekmi uz šīm īpašībām. Tadām aprēķinātām *fcc*-Fe režģa telpiskām īpašībām, kā režģa konstante, elastības modulis un kohēzijas enerģija, ir labā kvalitatīvā saskaņā. Novērtēta atsevišķo defektu veidošanās enerģija, kā arī vakances veidošanās enerģija. Pēdējais rezultāts labi saskaņojas ar citu modelēšanu rezultātiem. Ir konstatēts, ka, lai sasniegtu ticamus rezultātus, ir vajadzīga superšūna ar  $4 \times 4 \times$

4 paplašinājumu, 800eV nogriešanas enerģija un k-punktu kopas izmēri  $7 \times 7 \times 7$ .

Tika veikta modelēšana piemaisījumu pāriem *fcc*-Fe režģī:  $Y_{Fe}-Y_{Fe}$ ,  $Y_{Fe}-V_{Fe}$ ,  $Y_{Fe}-O_{Fe}$ ,  $Y_{Fe}-O_{oct}$ ,  $Ti_{Fe}-Ti_{Fe}$ ,  $Ti_{Fe}-V_{Fe}$ ,  $Ti_{Fe}-O_{Fe}$ ,  $Ti_{Fe}-O_{oct}$ ,  $O_{Fe}-O_{Fe}$ ,  $V_{Fe}-V_{Fe}$ , and  $O-V_{Fe}$ , kas atrodas dažādos savstarpējos attālumos. Tam sekoja sarežģītāko konfigurāciju, tādu, ka trīs vai četras  $V_{Fe}$ , vai itrija piemaisījuma atoms ar divām vai trijām  $V_{Fe}$  vakancēm, aprēķini.

Tika veikti arī trīs piemaisījumu atomu  $Y_{Fe}-O_{Fe}-Y_{Fe}$ ,  $Y_{Fe}-O_{oct}-Y_{Fe}$ ,  $Ti_{Fe}-O_{Fe}-Ti_{Fe}$ ,  $Ti_{Fe}-O_{oct}-Ti_{Fe}$ ,  $Y_{Fe}-O_{Fe}-Ti_{Fe}$ ,  $Y_{Fe}-O_{oct}-Ti_{Fe}$  konfigurāciju lielā mēroga aprēķini, tomēr neiekļaujot  $V_{Fe}$  vakances.

Izmantojot NEB metodi tika aprēķinātas migrācijas enerģijas un trajektorijas itrija atomam, kuram ir lielākais diametrs no visiem šajā pētījumā izskatītiem atomiem, kā ideālajā, tā arī *fcc*-Fe režģī ar defektiem. Šajā promocijas darbā iegūti rezultāti ir svarīgs solis itrija oksīda daļiņu nogulsnešanas modelēšanā, kas ir nepieciešama ODS tēraudu veidošanās mehānisma noskaidrošanai.

Aprēķinu rezultāti ir sistematizēti un nodoti mūsu partneriem IAM-AWP (KIT), Karlsrūē, lai izveidotu datu bāzi par mijiedarbību starp dzelzs režģa defektiem, kas ļautu izmantot šos rezultātus kā pamatu ODS tēraudu veidošanās turpmākai *ab initio* kā arī turpmākai kinētiskajai Monte-Karlo modelēšanai.

## 7. Galvenās tēzes

- Izvēlētā pieeja *ab initio* aprēķiniem, kas veikti *fcc*-Fe režģī, tika pārbaudīta pēc tādiem pamatparametriem kā režģa konstante, tilpuma modulis, kohēzijas enerģija, kā arī  $V_{Fe}$  vakances veidošanās enerģija. Aprēķinu rezultāti ir labi saskaņoti gan ar eksperimentālajiem datiem, gan ar citiem teorētiskajiem pētījumiem.
- Aprēķinu rezultāti pierāda, ka vakancēm ir izšķiroša nozīme ODS nanodaļiņu veidošanā ODS tēraudos, jo tiem ir būtiska nozīme piemaisījumu atomu (skābeklis, titāns un itrijs) migrācijā *fcc*-Fe režģī un defektu kompleksu stabilizācijā.
- Mazākās saites enerģijas ir atrastas konfigurācijās, kad O atoms aizņem aizstājēja pozīciju, bet divi Y vai divi Ti atomi, vai Y un Ti atoms tiek novietoti 1NN attālumā. Saites starp defektiem enerģija ļoti mēreni palielinās, palielinoties attālumam starp diviem Y vai Ti atomiem  $Y-O_{Fe}-Y$  vai  $Ti-O_{Fe}-Ti$  konfigurācijā, kā arī Y un Ti atomiem  $Y-O_{Fe}-Ti$  konfigurācijās, kad divi Y vai Ti atomi, kā arī Y un Ti atomi ir attiecīgi 2NN pozīcijā.
- Atrasta korelācija starp saites enerģiju un defektu atomu nobīdēm: jo lielākā ir defektu atomu nobīde vienam pret otru relaksācijas laikā, jo lielāka ir to saites enerģija.
- Attālums starp defektu atomiem aprēķinātajā  $Y_{Fe}-O_{Fe}-Ti_{Fe}$  ir samazinājies, salīdzinot ar  $Y_{Fe}-O_{Fe}-Y_{Fe}$  konfigurācijām, kas nozīmē, ka inducēto defektu

izraisītā kristāliskā režģa vietējā paplašināšanās ir zemāka. Tas varētu izskaidrot mazāko vidējo Y-Ti-O daļiņu lielumu, salīdzinot ar  $Y_2O_3$  daļiņām.

## 8. Literatūra

### 8.1. Autora publikācijas par promocijas darba tēmu

- [1P] **A.Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang, *Ab initio* simulation of yttrium oxide nanocluster formation on *fcc*-Fe lattice. – *J. Nucl. Mater.* 2010, **406**, p. 345–350.
- [2P] **A.Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang, Modeling of yttrium, oxygen atoms and vacancies in  $\gamma$ -iron lattice. – *J. Nucl. Mater.* 2011, **416**, p. 40-44.
- [3P] **A.Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang, Interaction between oxygen and yttrium impurity atoms as well as vacancies in *fcc*-iron lattice: *Ab initio* modeling. – Proc. NATO ARW „Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security” (Eds. Yuri N. Shunin and Arnold E. Kiv; Springer: Dordrecht, Netherlands) 2012, p. 149-160.
- [4P] **A.Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, E.A. Kotomin, Yu.A. Mastrikov, P.V. Vladimirov, V.A. Borodin, and A. Möslang, *Ab initio* modelling of Y–O cluster formation in *fcc*-Fe lattice. – *Phys. Status Solidi B*, 2016, **253**, p. 2136-2143.
- [5P] **A.Gopejenko**, Yu.A. Mastrikov, Yu.F. Zhukovskii, E.A. Kotomin, P.V. Vladimirov, and A. Möslang, *Ab initio* modelling of the Y, O, and Ti solute interaction in *fcc*-Fe matrix. - *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 2018, **433**, p. 106-110.
- [6P] V.I. Gopeyenko and **A. Gopejenko**, Using applications and tools to visualize *ab initio* calculations performed in *VASP*. - In a book: “Augmented Reality, Virtual Reality, and Computer Graphics”. Lecture Notes in Computer Science (Eds. L.T. De Paolis and P. Bourdot; Springer International Publishing AG, Cham, Switzerland), 2018, Part I, p. 489-496.

### 8.2. Citas autora publikācijas

- [1Q] **A.Gopejenko**, S. Piskunov, and Yu.N. Shunin, The atomic and electronic structure of pure and defective  $PbZrO_3$ . – *Comput. Model. & New Technol. (Latvia)*, 2006, **10**(4), p. 7-16.
- [2Q] S.Piskunov, **A. Gopejenko**, E.A. Kotomin, Yu.F. Zhukovskii, and D.E. Ellis, Atomic and electronic structure of perfect and defective  $PbZrO_3$  perovskite: hybrid DFT calculations of cubic and orthorhombic phases. – *Comput. Mater. Sci.* 2007, **41**, p. 195-201.

- [3Q] E.A. Kotomin, S. Piskunov, Yu.F. Zhukovskii, R.I. Eglitis, **A. Gopejenko**, and D.E. Ellis, The electronic properties of an oxygen vacancy at ZrO<sub>2</sub>-terminated (001) surfaces of cubic PbZrO<sub>3</sub>: Computer simulations from the first principles. – *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, **10**, p. 4258-4263.
- [4Q] **A. Gopejenko**, S. Piskunov, and Yu.F. Zhukovskii, *Ab initio* modelling of the effects of varying Zr (Ti) concentrations on the atomic and electronic properties of stoichiometric PZT solid solutions. – *Comput. Theor. Chem.* 2017, **1104**, p. 56-60.
- [5Q] Yu.A. Mastrikov, M.N. Sokolov, S. Koch, Yu.F. Zhukovskii, **A. Gopejenko**, P.V. Vladimirov, V.A. Borodin, E.A. Kotomin, and A. Möslang. “*Ab initio* modelling of the initial stages of the ODS particle formation process”. – *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2018, **435**, p. 70–73.
- [6Q] Yu.A. Mastrikov, M.N. Sokolov, E.A. Kotomin, **A. Gopejenko**, and Yu.F. Zhukovskii. "Ab initio modelling of Y and O solute atom interaction in small clusters within the bcc iron lattice". – *Phys. Status Solidi B*, 2018, **255**, 1800346 (p. 1-5).

### 8.3. Literatūras saraksts

- [1] R.Lindau, A. Möslang, M. Rieth, M. Klimiankou, E. Materna-Morris, A. Alamo, A.-A.F. Tavassoli, C. Cayron, A.-M. Lancha, P. Fernández, N. Baluc, R. Schäublin, E. Diegele, G. Filacchioni, J.W. Rensman, B. Van der Schaaf, E. Lucon, W. Dietz, Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts, *Fusion Engineering Design* **75–79** (2005) 989–996
- [2] M.Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, Direct correlation between morphology of (Fe,Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> precipitates and impact behaviour or ODS steels, *J. Nucl. Mater.* **367–370** (2007) 173–178
- [3] R.Lindau, A. Möslang, M. Schirra, P. Schlossmacher, M. Klimiankou, Mechanical and microstructural properties of a hiped RAFM ODS-steel, *J. Nucl. Mater.* **307–311** (2002) 769–772
- [4] [http://www.calphad.com/pdf/Fe\\_Cr\\_Phase\\_Diagram.pdf](http://www.calphad.com/pdf/Fe_Cr_Phase_Diagram.pdf)
- [5] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, HRTEM Study of yttrium oxide particles in ODS steels for fusion reactor application, *J. Cryst. Growth* **249** (2003) 381–387
- [6] C.Cayron, E. Rath, I. Chu, S. Launois, Microstructural evolution of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ODS EUROFER steels during their elaboration by mechanical milling and hot isostatic pressing, *J. Nucl. Mater.* **335** (2004) 83–102
- [7] E.Vanegas-Márquez, K. Mocellin, L. Toualbi, Y. de Carlan, R.E. Logé, A simple approach for the modeling of an ODS steel mechanical behavior in pilgering conditions, *J. Nucl. Mater.* **420** (2012) 479–490
- [8] C.-L. Chen, Y.-M. Dong, Effect of mechanical alloying and consolidation process on microstructure and hardness of nanostructured Fe–Cr–Al ODS alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, **528** (2011) 8374– 8380
- [9] R.Schäublin, A. Ramar, N. Baluc, V. de Castro, M.A. Monge, T. Leguey, N. Schmid, C. Bonjour, Microstructural development under irradiation in European ODS ferritic/martensitic steels, *J. Nucl. Mater.* **351** (2006) 247–260
- [10] T.Okuda and M. Fujiwara, Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel, *J. Mater. Sci. Lett.* **14**(22) (1995) 1600-1603
- [11] C.A. Williams, E.A. Marquis, A. Cerezo, G.D.W. Smith, Nanoscale characterisation of ODS–Eurofer 97 steel: An atom-probe tomography study, *J. Nucl. Mater.* **400** (2010) 37-45.
- [12] M.Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, New insights into the structure of ODS particles in the ODS-Eurofer alloy, *J. Nucl. Mater.* **386–388** (2009) 553–556

- [13] V.de Castro, T. Leguey, A. Muñoz, M.A. Monge, P. Fernandez, A.M. Lancha, R. Pareja, Mechanical and microstructural behaviour of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ODS EUROFER 97, *J. Nucl. Mater.* **367–370** (2007) 196–201
- [14] P.He, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, Characterization of precipitates in nano structured 14% Cr ODS alloys for fusion application, *J. Nucl. Mater.* **428** (2012) 131–138
- [15] M. Šćepranović, V. de Castro, T. Leguey, M.A. Auger, S. Lozano-Perez, R. Pareja, Microstructural stability of ODS Fe–14Cr (–2W–0.3Ti) steels after simultaneous triple irradiation, *Nucl. Mater. Energy* **9** (2016) 490–495
- [16] Y.Yagodinskyy, E. Malitckii, M. Ganchenkova, S. Binyukova, O. Emelyanova, T. Saukkonen, H. Hänninen, R.Lindau, P. Vladimirov, A. Moeslang, Hydrogen effects on tensile properties of EUROFER 97 and ODS-EUROFER steels, *J. Nucl. Mater.* **444** (2014) 435–440
- [17] O.V. Emelyanova, M.G. Ganchenkova, E. Malitskii, Y.N. Yagodinskyy, M. Klimenkov, V.A. Borodin, P.V. Vladimirov, R. Lindau, A. Möslang, H. Hänninen, Investigation of microstructure changes in ODS-EUROFER after hydrogen loading, *J. Nucl. Mater.* **468** (2016) 355–359
- [18] P.Olier, J. Malaplate, M.H. Mathon, D. Nunes, D. Hamona, L. Toulbi, Y. de Carlan, L. Chaffron, Chemical and microstructural evolution on ODS Fe–14CrWTi steel during manufacturing stages, *J. Nucl. Mater.* **428** (2012) 40–46
- [19] R.A. Renzetti, H.R.Z. Sandim, M.J.R. Sandim, A.D. Santos, A. Möslang, D. Raabe, Annealing effects on microstructure and coercive field of ferritic–martensitic ODS Eurofer steel, *Mater. Sci. Eng. A* **528** (2011) 1442–1447
- [20] R.A. Renzetti, H.R.Z. Sandim, R.E. Bolmaro, P.A. Suzuki, A. Moslang, X-ray evaluation of dislocation density in ODS-Eurofer steel, *Mater. Sci. Eng. A* **534** (2012) 142–146
- [21] M.Klimenkov, R. Lindau, E. Materna-Morris, A. Möslang, TEM characterization of precipitates in EUROFER 97, *Progress Nucl. Energy* **57** (2012) 8–13
- [22] L.Toulbi, C. Cayron, P. Olier, J. Malaplate, M. Praud, M.-H. Mathon, D. Bossu, E. Rouesne, A. Montani, R.Logé, Y. de Carlan, Assessment of a new fabrication route for Fe–9Cr–1W ODS cladding tubes, *J. Nucl. Mater.* **428** (2012) 47–53
- [23] M.A. Auger, V. De Castro, T. Leguey, J. Tarcísio-Costa, M.A. Monge, A. Muñoz, R. Pareja, Effect of yttrium addition on the microstructure and mechanical properties of ODS RAF steels, *J. Nucl. Mater.* **455** (2014) 600–604
- [24] A.Chauhan, D. Litvinov, J. Aktaa, Deformation and damage mechanisms of a bimodal 12Cr-ODS steel under high-temperature cyclic loading, *Internat. J. Fatigue* **93** (2016) 1–17
- [25] Z.Li, Z. Lu, R. Xie, C Lu, C. Liu, Effect of spark plasma sintering temperature on microstructure and mechanical properties of 14Cr-ODS ferritic steels, *Mater. Sci. Eng. A* **660** (2016) 52–60
- [26] Y.Zhang, D. Liu, Y. Wang, J. Du, C. Zhang, S. Feng, T. Ouyang, J. Suo, A 9%Cr ODS steel composite material reinforced by Ti layers, *Mater. Sci. Eng. A* **676** (2016) 253–262
- [27] M.J. Alinger, B.D. Wirth, H.-J. Lee, G.R. Odette, Lattice Monte Carlo simulations of nanokluster formation in nanostructured ferritic alloys, *J. Nucl. Mater.* **367–370** (2007) 153–159
- [28] M.J. Alinger, On the Formation and Stability of Nanometer Scale Precipitates in Ferritic Alloys during Processing and High Temperature Service, *PhD Dissertation*, University of California, Santa Barbara (2004)
- [29] P.A. Schulz and R.P. Muller, *QUantum Electronic Structure (SeqQuest Electronic Structure Code)* Sandia National Laboratories, Albuquerque (NM), (2004). <http://dft.sandia.gov/Quest>
- [30] J.H. Rose, J.R. Smith, F. Guinea, J. Ferrante, Universal features of the equation of state of metals, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 2963–2969
- [31] J.E. Lennard-Jones, On the determination of molecular fields. -II. From the equation of state of a gas, *Proc. Royal Society (London) A* **106** (1924) 463–477
- [32] S.Ukai, T. Nishida, H. Okada, T. Okuda, M. Fujiwara, K. Asabe, Development of Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels for FBR Core Application, (I), *J. Nucl. Sci. Technol.* **34** (1997) 256–263.
- [33] A.Claissé, *Ab Initio* based Multi-Scale Simulations of Oxide Dispersion Strengthened Steels, *M. Sc. Thesis*, King Technological University, Stockholm (2012)

- [34] C.L. Fu, M. Krčmar, G.S. Painter, X.-Q. Chen, Vacancy Mechanism of High Oxygen Solubility and Nucleation of Stable Oxygen-Enriched Clusters in Fe, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 225502
- [35] M.-M. Peng, W.-Sh. Lai. Interaction between vacancies and the  $\alpha$ -Fe/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface: A first-principles study, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **352** (2015) 67–71
- [36] A.Claissse, P. Olsson, First-principles calculations of (Y, Ti, O) cluster formation in body centred cubic iron-chromium, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **303** (2013) 18–22
- [37] Y.Jiang, J.R. Smith, G.R. Odette, Formation of Y-Ti-O nanoklasters in nanostructured ferritic alloys: A first-principles study, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 064103
- [38] D.Murali, B.K. Panigrahi, M.C. Valsakumar, Sh. Chandra, C.S. Sundar, B. Raj, The role of minor alloying elements on the stability and dispersion of yttria nanoklasters in nanostructured ferritic alloys: An *ab initio* study, *J. Nucl. Mater.* **403** (2010) 113–116
- [39] T.P.C. Klaver, P. Olsson, M.W. Finnis, Interstitials in FeCr alloys studied by density functional theory, *Physical Review B* **76** (2007) 214110
- [40] C.Pareige, C. Domain, P. Olsson, Short- and long-range orders in Fe–Cr: A Monte Carlo study, *J. Appl. Phys.* **106** (2009) 104906
- [41] Atomistix ToolKitManual. <http://www.quantumwise.com/documents/manuals/ATK-2008.10/index.html>
- [42] A.D. Le Claire, *Physical Chemistry: An Advanced Treatise*, Vol. 10. Academic Press, New York, 1970, p. 684
- [43] M.K. Miller, E.A. Kenik, K.F. Russell, L. Heatherly, D.T. Hoelzer, P.J. Maziasz, Atom probe tomography of nanoscale particles in ODS ferritic alloys, *Mater. Sci. Eng. A* **353** (2003) 140–145
- [44] P.Erhart, A first-principles study of helium storage in oxides and at oxide–iron interfaces, *J. Appl. Phys.* **111** (2012) 113502
- [45] L.Yang, Y. Jiang, G.R. Odette, T. Yamamoto, Z Liu, Y. Liu, Trapping helium in Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> compared to in matrix iron: A first principles study, *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 143508
- [46] G.D. Samolyuk, Yu.N. Osetsky, Thermodynamic approach to the stability of multi-phase systems: application to the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe system, *J. Phys.: Condens. Matt.* **27** (2015) 305001 (1–9)
- [47] J.Brodrick, D.J. Hepburn, G.J. Ackland, Mechanism for radiation damage resistance in yttrium oxide dispersion strengthened steels, *J. Nucl. Mater.* **445** (2014) 291–297
- [48] A.V. Ponomareva, Yu.N. Gornostyrev, I.A. Abrikosov, Ab initio calculation of the solution enthalpies of substitutional and interstitial impurities in paramagnetic fcc Fe, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 014439.
- [49] J.Hubbard, The magnetism of iron, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 2626–2636; Magnetism of iron. II, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 4584–4595; Magnetism of nickel, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5974–5977.
- [50] H.Hasegawa, Single-Site Functional-Integral Approach to Itinerant-Electron Ferromagnetism, *J. Phys. Soc. Jpn.* **46** (1979) 1504–1514; Ising Model and Bethe Approximation in Itinerant-Electron Systems. II. Iron and Nickel, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49** (1980) 178–188.
- [51] B.Drittler, M. Weinert, R. Zeller, P.H. Dederichs, First-principles calculation of impurity-solution energies in Cu and Ni, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 930
- [52] G.Kresse and J. Furthmüller, *VASP the Guide*, University of Vienna, 2009; <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [53] [53] G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1758–1775
- [54] R.A. Evarestov, *Quantum Chemistry of Solids: The LCAO First Principles Treatment of Crystals*. Springer Series in Solid State Science, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007, 557 p.
- [55] M.Born and J.R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln (Germ.), *Ann. Phys.* **84** (1927) 457–484
- [56] R.G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, New York, Oxford, 1989, 352 p.
- [57] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Proc. Camb. Philos. Soc.* **23** (1927) 542–548
- [58] E.Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell’atome (Ital.), *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6** (1927) 602–607



- [59] P.Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* (1964) **136** B864–B871.
- [60] W. Kohn and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133–A1138
- [61] J.C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1, McGraw-Hill Book Co, Inc., New York, 1960, p. 502
- [62] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 566–569
- [63] R.M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge Univ. Press, London, 2005, 647 p.
- [64] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6671–6687
- [65] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865–3868
- [66] L.N. Kantorovich, Quantum Theory of the Solid State: An Introduction. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 2004, 626 p.
- [67] C.Delerue and M. Lannoo, Nanostructures: Theory and Modeling, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2004, 297 p.
- [68] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, Solid State Physics, Saunders Coll. Press, Philadelphia, 1976, 848 p.
- [69] P.E. Bloechl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 17953–17979
- [70] N.Troullier and J.L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B*, **43** (1991) 1993–2006
- [71] S.Goedecker, W. Hellmann, and T. Lenosky, Global minimum determination of the Born-Oppenheimer surface within density functional theory, *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 55501
- [72] A.R. Oganov and C.W. Glass, Crystal structure prediction using *ab initio* evolutionary techniques: Principles and applications, *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 244704
- [73] C.W. Glass, A.R. Oganov, and N. Hansen, USPEX–Evolutionary crystal structure prediction. *Comput. Phys. Commun.*, **175** (2006) 713–720
- [74] C.J. Pickard, R.J. Needs, High-pressure phases of silane, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006) 45504
- [75] A.Pedersen, S.F. Hafstein, and H. Jónsson, Efficient sampling of saddle points with the minimum-mode following method, *SIAM J. Sci. Comput.*, **33** (2011) 633–652
- [76] V.Jadhao and N. Makri, Iterative Monte Carlo with bead-adapted sampling for complex-time correlation functions, *J. Chem. Phys.*, **132** (2010) 104110
- [77] J.Hafner, *Ab initio* simulations of materials using VASP: Density-Functional Theory and beyond, *J. Comput. Chem.*, **29** (2008) 2044–2078
- [78] A.Unsöld, Beiträge zur Quantenmechanik des Atoms (Germ.), *Ann. Phys.*, **82** (1927) 355–393; <http://demonstrations.wolfram.com/UnsoeldsTheorem/>
- [79] M.Krack, Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals, *Theor. Chem. Acc.*, **114** (2005) 145–152.
- [80] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, **13** (1976) 5188–5192.
- [81] [81] M. Methfessel and A.T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*, **40** (1989) 3616–3621.
- [82] Transition State Tools for VASP. <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/index.html>
- [83] V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, K. Schwarz, P. Mohn, Ferromagnetic phases of bcc and fcc Fe, Co, and Ni, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 1784–1791
- [84] H. Mehrer (Ed.), Diffusion in Solid Metals and Alloys, Landolt–Börnstein, New Series III, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990, 481 p.
- [85] M.Marsman, J. Hafner, Broken symmetries in the crystalline and magnetic structures of  $\gamma$ -iron, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 224409
- [86] J.T. Wang, D.S. Wang, Y. Kawazoe, Finite-temperature magnetism of tetragonal iron, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 132513
- [87] W.Zhong, G. Overney, D. Tománek, Structural properties of Fe crystals, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 95–99

- [88] G. Ghosh, G.B. Olson, The isotropic shear modulus of multicomponent Fe-base solid solutions, - *Acta Mater.* **50** (2002) 2655–2675
- [89] Yu.F. Zhukovskii, P.W.M. Jacobs, M. Causá, On the mechanism of the interaction between oxygen and close-packed single-crystal aluminum surfaces, *J. Phys. Chem. Solids* **64** (2003) 1317-1331
- [90] G. Henkelman A. Arnaldsson, H Jónsson, A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density, *Comput. Mater. Sci.* **36** (2006) 354-360

## 9. Autora piedalīšanās zinātniskajās konferencēs

1. *The 3<sup>rd</sup> International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2006 (Riga, Latvia, April, 2005).* **A. Gopejenko**, V.I. Gopeyenko and Yu.N. Shunin, "Data base of nanoklasters fundamental electronic and mechanical properties creation". Abstract: pp. 43-44.
  2. *The 4<sup>th</sup> International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2006 (Riga, Latvia, April, 2006).* **A. Gopejenko**, S. Piskunov and Yu. N. Shunin, „*Ab initio* calculations of atomic and electronic structure of pure and defective PbZrO<sub>3</sub>”. Abstract: p. 18.
  3. *22<sup>nd</sup> ISSP Conference (Riga, Latvia, March, 2006).* **A. Gopejenko**, R.I. Eglitis, and S. Piskunov, "Electronic structure of pure and defective PbZrO<sub>3</sub>: First-principles calculations". Abstract: p. 17.
  4. *23<sup>rd</sup> ISSP Conference (Riga, Latvia, February, 2007).*
- A. Gopejenko**, R.I. Eglitis, and S. Piskunov, "*Ab initio* calculations of perfect and defective PbZrO<sub>3</sub> surfaces". Abstract: p. 18.
5. *International Workshop "Fundamental Physics of Ferroelectrics", (Williamsburg, VA, USA, February, 2007).* R.I. Eglitis, **A. Gopejenko**, S. Piskunov, Yu.F. Zhukovskii, and J. Lee, "Electronic structure of perfect and defective PbZrO<sub>3</sub> (001): *Ab initio* simulations". Abstracts: pp. 37-38.
  6. *The 5<sup>th</sup> International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2007 (Riga, Latvia, April, 2007).* **A. Gopejenko**, S. Piskunov, R.Eglitis and Yu. N. Shunin, „*Ab initio* calculations of perfect and defective PbZrO<sub>3</sub> (001) surfaces”. Abstract: pp. 13-14.
  7. *24<sup>th</sup> ISSP Conference (Riga, Latvia, February, 2008).* **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, and E.A. Kotomin, "*Ab initio* calculations of O and Y impurities in *fcc* Fe lattice". Abstracts: p. 4.
  8. *The 6<sup>th</sup> International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2008 (Riga, Latvia, April, 2008).* **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, and E.A. Kotomin, "Ab initio Calculations of oxygen and yttrium impurities in *fcc* Fe". Abstracts: p. 23.
  9. *25<sup>th</sup> International Symposium on Fusion Technology, (Rostock, Germany, September, 2008).* **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Moslang, "Simulation of yttrium oxide particle formation in iron in support of ODS steel development". Abstract: p. 226.
  10. *25<sup>th</sup> ISSP Conference (Riga, Latvia, February, 2009).* **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang, "Simulation of yttrium and oxygen solute atoms in *fcc* Fe lattice in support of ODS steel development. Abstract: p. 55.
  11. *International conference "Functional materials and nanotechnologies" FM&NT-2009 (Riga, Latvia, April, 2009).* **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Moslang, "Simulations on solution of yttrium and oxygen atoms in *fcc* iron lattice". Abstract: p. 101.
  12. *The 7<sup>th</sup> International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2009 (Riga, Latvia, April, 2009).* **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and

A. Möslang, "Simulation of yttrium oxide particle formation in iron in support of ODS steel development". Abstract: pp. 30-31.

13. 26<sup>th</sup> ISSP Conference (Riga, Latvia, February, 2010). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang, "Y-, O- and Fe-vacancy defect complex modeling in *fcc* Fe lattice". Abstract: p. 30.

14. International conference "Functional materials and nanotechnologies" FM&NT-2010 (Riga, Latvia, March, 2010). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Moslang, "Ab initio calculations of yttrium and vacancy point defects for ODS steels modeling". Abstract: p. 182.

15. The 8<sup>th</sup> International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2010 (Riga, Latvia, April, 2010). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang, "Simulation of yttrium oxide particle formation in iron in support of ODS steel development". Abstracts: p. 20-21.

16. Spring European Materials Research Society (E-MRS) Meeting (Strasbourg, France, June, 2010). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang, "Pair and triple point defect complex modeling in *fcc* Fe lattice". Abstracts: NPVI-13.

17. 27<sup>th</sup> ISSP Conference (Riga, Latvia, February, 2011). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang, "Ab initio calculations of binding energies between defects in *fcc* Fe lattice". Abstracts: p. 6.

18. International conference "Functional materials and nanotechnologies" FM&NT-2011 (Riga, Latvia, April, 2011). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang, "Ab initio calculations of pair-wise interactions between defects for ODS steels". Abstracts: p. 165.

19. Spring European Materials Research Society (E-MRS) Meeting (Nice, France, May, 2011). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, V.A. Borodin, E. A. Kotomin, and A. Möslang, "Modelling of interactions between Y, O and vacancy clusters in *fcc* Fe lattice". Abstracts: VP-7.

20. NATO Advanced Research Workshop "Nanomaterials and Nanodevices for Ecological Security" (Jurmala, Latvia, June, 2011). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang, "Interaction of O and Y impurity atoms as well as Fe lattice: Ab initio modeling". Abstracts: PB06.

21. 28<sup>th</sup> ISSP Conference (Riga, Latvia, February, 2012). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, Yu.A. Mastrikov, and A. Möslang, "Ab initio calculations of binding energies between defects in *fcc* Fe lattice for further kinetic Monte-Carlo simulation on ODS steel". Abstracts: p. 19.

22. 10<sup>th</sup> International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2012 (Riga, Latvia, April, 2012).

**A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang, "Quantum chemical calculations of binding energies between Y and O impurity atoms and Fe vacancies inside iron lattice for ODS steels". Abstracts: p. 19.

23. 8<sup>th</sup> International Conference "Functional Materials and Nanotechnologies" FM&NT-2012 (Riga, Latvia, April, 2012). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang, "Quantum chemical simulations on binding energies of pair and tripe-wise defects in *fcc*-Fe lattice for ODS steels. – Abstract: p. 306.

24. First Baltic School on Application of Neutron and Synchrotron Radiation in Solid State Physics and Material Science, BSANS-2012 (Riga, Latvia, October, 2012). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii,

P. Vladimirov, E.A. Kotomin, Yu. Mastrikov, and A. Möslang, *Ab initio* modelling of the yttrium and oxygen nanoparticle formation inside fcc iron lattice for ODS steels development. - Abstracts: p. 30.

25. 29<sup>th</sup> ISSP Conference (Riga, Latvia, February, 2013). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, J.Mastrikov, and A. Möslang, "Ab initio calculations of Y and vacancies interactions in fcc Fe lattice". Abstracts: p. 61.

26. 11<sup>th</sup> International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2013 (Riga, Latvia, April, 2013). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, Yu.A. Mastrikov, and A. Möslang, "First principles modeling of interactions between Y, O and vacancies in fcc-Fe lattice". Abstracts: p. 112-114.

27. 9<sup>th</sup> International Conference "Functional Materials and Nanotechnologies" FM&NT-2013 (Tartu, Estonia, April, 2013). Yu.F. Zhukovskii, **A. Gopejenko**, Yu.A. Mastrikov, E.A. Kotomin, P.V. Vladimirov, and A. Möslang, "Modeling of Y-O precipitation in bcc-Fe and fcc-Fe lattices." – Abstract: OR-35.

28. 30<sup>th</sup> ISSP Conference (Riga, Latvia, February, 2014). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, Yu.A. Mastrikov, V.A. Borodin, and A. Möslang, "First principles calculations of the energy barriers for different trajectories of Y atom migration inside fcc-Fe lattice". Abstracts: p. 36.

29. 12<sup>th</sup> International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2014 (Riga, Latvia, April, 2014). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, Yu.A. Mastrikov, E.A. Kotomin, V.A. Borodin, and A. Möslang, "Ab initio calculations of interactions between Y, O impurity atoms and Fe vacancies for ODS steel implementation in fusion reactors". Abstracts: p. 21-22.

30. Joint 12<sup>th</sup> RCBJCF Symposium and 9<sup>th</sup> FMNT Conference (Riga, Latvia, September-October, 2014). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, Yu.A. Mastrikov, V.A. Borodin, and A. Möslang, "Ab initio calculations of interactions between Y and O impurity atoms and vacancies in bcc- and fcc-iron lattices". Abstracts: p. 282.

31. 31<sup>th</sup> ISSP Conference (Riga, Latvia, February, 2015). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, Yu.A. Mastrikov, V.A. Borodin, and A. Möslang, "Ab initio calculations of Y, O and V<sub>Fe</sub> diffusion barriers inside fcc-Fe lattice". Abstract: p. 41.

32. 13<sup>th</sup> International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2015 (Riga, Latvia, April, 2015). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, V.A. Borodin, E.A. Kotomin, Yu.A. Mastrikov, and A. Möslang, "Ab initio calculations of Y, O and V<sub>Fe</sub> migration barriers inside fcc-Fe lattice". Abstract: p. 21.

33-34. 32<sup>th</sup> ISSP Conference (Riga, Latvia, February, 2016). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, Yu.A. Mastrikov, V.A. Borodin, and A. Möslang, "Ab initio calculations of O and V<sub>Fe</sub> interaction in fcc Fe lattice". Abstract: p. 37. **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, S. Piskunov, E.A. Kotomin, "Variation of Zr and Ti concentration in PZT: first principles calculations on the electronic structure". Abstract: p. 95.

35. 14<sup>th</sup> International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2016 (Riga, Latvia, April, 2016). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, S. Piskunov, and E.A. Kotomin, "First principle calculations of PZT varying Zr and Ti concentrations". Abstract: p. 22.

36. 33<sup>rd</sup> ISSP Conference (Riga, Latvia, February, 2017). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, Yu.A. Mastrikov, V.A. Borodin, and A. Möslang, "A comparative analysis of Y and Ti pairwise interactions in fcc Fe lattice: the first principle calculations". Abstract: p. 61.

37. Functional Materials and Nanotechnologies 2017, FM&NT2017 (Tartu, Estonia, April 2017). **A. Gopejenko**, Yu.A. Mastrikov, Yu.F. Zhukovskii, E.A. Kotomin, P.V. Vladimirov, V.A. Borodin,

and A. Möslang, "Ab initio modelling of pair-wise interactions of Ti solute with Y and O impurities and  $V_{Fe}$  vacancies in alfa- and gamma-Fe lattices". Abstract: P-109.

38. 15<sup>th</sup> International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2017 (Riga, Latvia, April 2017). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, Yu.A. Mastrikov, V.A. Borodin, and A. Möslang, "Ab initio calculations of Ti pair-wise interactions inside fcc-Fe lattice". Abstract: p. 13.

39. 19<sup>th</sup> International Conference on Radiation Effects in Insulators, REI2017 (Versailles, France, July 2017). E.A. Kotomin, Yu.A. Mastrikov, P.V. Vladimirov, V.A. Borodin, S. Koch, **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, A. Möslang, "Ab initio modeling of the Y, O solute interaction in iron matrix". Abstract: p. 218.

40. Fall European Materials Research Society (E-MRS) Meeting (Warsaw, Poland, September, 2017). Yu.A. Mastrikov, P.V. Vladimirov, V.A. Borodin, S. Koch, **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, E.A. Kotomin, and A. Möslang, "Ab initio modelling of the Y,O solute interaction in iron matrix". Abstracts: E, p. 119-3.

41. 34<sup>th</sup> ISSP Conference (Riga, Latvia, February 2018). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, Yu.A. Mastrikov, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang. "Modelling of Y-Ti-O precipitate inside the fcc-Fe lattice in support of ODS particle formation". Abstract: p. 91.

42. 16<sup>th</sup> International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2018 (Riga, Latvia, April 2018). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, Yu.A. Mastrikov, E.A. Kotomin, and P.V. Vladimirov. "Ab initio simulations of the Y, Ti and O solute interactions in fcc-Fe lattice in presence of  $V_{Fe}$  vacancies". Abstract: pp. 11-12.

43. E-MRS 2018 Spring Meeting (Strasbourg, France, June 2018). Yu.A. Mastrikov, M. Sokolov, E.A. Kotomin, **A. Gopejenko**, and Yu.F. Zhukovskii. "Ab initio modelling of Y and O solute atom interaction in small clusters within the bcc iron lattice". Abstract: K.PL5.

44. 35<sup>th</sup> ISSP Conference (Riga, Latvia, February 2019). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, Yu.A. Mastrikov, S. Piskunov, P.V. Vladimirov, E.A. Kotomin, and A. Möslang. "The first principles calculations of the Y, Ti, O, and  $V_{Fe}$  interactions inside the fcc-Fe lattice in support of ODS particle formation". Abstract: p. 42.

45. 17<sup>th</sup> International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2019 (Riga, Latvia, April 2019). **A. Gopejenko**, Yu.F. Zhukovskii, Yu.A. Mastrikov, E.A. Kotomin, S. Piskunov, and P.V. Vladimirov. "First principle calculations of Y,Ti, and O solute interactions in fcc-Fe lattice for ODS steels development". Abstract: pp. 9-10.

## Pateicības

Autors pateicas par doktorantūras atbalstu no Eiropas Sociālā fonda un Eiropas Sociālā fonda projekta Nr. 2009/0216 / 1DP / 1.1.1.2.0 / 09 / APIA / VIAA / 044. Šis darbs tika veikts EUROfusion konsorcijs ietvaros, un tas ir saņēmis finansējumu no Euratom pētniecības un apmācības programmas 2014. – 2018. gadam saskaņā ar vienošanos Nr. 633053.

Šeit izteiktie viedokļi ne vienmēr atspoguļo Eiropas Komisijas viedokļus.

Autors sirsnīgi pateicas J. Kotominam, J. Mastrikovam, S. Piskunovam, G. Zvejniekam, J. Purānam, A. Anspokam, V. Borodinam, M. Klimenkovam un A. Moeslangam par vērtīgiem ierosinājumiem un daudzām stimulējošām diskusijām.

Autors ir pateicīgs savam zinātniskam konsultantam D. Bočarovam un M. Putniņai par nenovērtējamo palīdzību doktora darba pabeigšanā un pulēšanā.

Autors pateicas savam zinātniskam konsultantam P. Vladimirovam par vērtīgiem ierosinājumiem un daudzām stimulējošām diskusijām gan darba izstrādes laikā, gan tēžu sagatavošanā.

Autors ir pateicīgs Latvijas Onkoloģijas centra un Tuberkulozes un plaušu slimību centra medicīnas darbiniekiem.

Autors no sirds pateicas D. Zeļencovai un N. Duņko-Lazdiņai par atbalstu zinātniskajā darbā un promocijas darba sagatavošanā.

Autors ir īpaši pateicīgs saviem vecākiem par atbalstu visā doktora studiju laikā.

Autors izsaka īpašu pateicību viņa tēvocim J. Šuņinam, kurš viņu pieveda zinātnei un palīdzēja ar vērtīgiem padomiem un diskusijām.

Autors ir no sirds pateicīgs savam zinātniskajam vadītājam J. Žukovskim par pastāvīgu atbalstu visā doktorantūras perioda laikā, ieskaitot disertācijas sagatavošanu.

Tas ir ļoti skumji, ka J. Šuņins un J. Žukovskis ir pārāgri aizgājuši no dzīves, taču viņi nekad netiks aizmirsti, un atmiņas par viņiem paliks autora sirdī uz visiem laikiem.