



LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE

Aleksandrs Platonenko

RADIĀCIJAS PUNKTVEIDA DEFEKTU MODELĒŠANA UN RAKSTUROŠANA α - Al_2O_3 UN MgAl_2O_4 KRISTĀLOS NO PIRMAJĪEM PRINCIPIEM

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai dabaszinību nozarē
apakšnozare: fizika, astronomija un mehānika

Zinātniskais vadītājs:
Dr. rer. nat. Deniss Grjaznovs

Rīga, 2023

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes institūtā laika posmā no 2014. gada līdz 2023. gadam.

NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA
Eiropas Sociālais
fonds

I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē

Darbs sastāv no ievada un astoņām zinātniskām publikācijām.

Darba forma: publikāciju kopa cietvielu fizikā

Darba zinātniskais vadītājs:

Dr. rer. nat. Deniss Grjaznovs, LU CFI vadošais pētnieks Pašorganizēto sistēmu kinētikas laboratorijā

Darba recenzenti:

- 1) *Prof. Dr.* Theo Scherer, Karlsruhe Tehnoloģiju Institūts (Vācija);
- 2) *Dr. phys.* Andris Guļāns, Latvijas Universitāte;
- 3) *Dr. phys.* Mikhail Brik, Tartu Universitāte (Igaunija).

Promocijas darba aizstāvēšana notiks maijā Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2023. gada 19. maijā plkst. 15:00, LU CFI konferenču zālē, Ķengaraga ielā 8.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Kalpaka bulvārī 4.

LU Fizikas, astronomijas un
mehānikas zinātņu nozares
promocijas padomes priekšsēdētājs

Dr. habil. phys. Linards Skuja

promocijas padomes sekretāre

Sintija Siliņa

© Latvijas Universitāte, 2023
© Aleksandrs Platonenko 2023

ISBN
ISBN (PDF)

ANOTĀCIJA

Korundam ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) un Mg-Al špinelim (MgAl_2O_4) piemīt augsta radiācijas stabilitāte, kas padara tos par perspektīviem materiāliem augsto enerģiju kodoltehnoloģijām un nākotnes kodolsintēzes reaktoriem kā aizsargpārklājums pret vieglo gāzu caurspiešanos un litija sakausējumu izraisāmo koroziju

Neskatoties uz šo materiālu plašo pielietojumu un nozīmi, attiecīgo punktveida defektu struktūra joprojām nav labi izpētīta no teorijas viedokļa. Radiācijas izraisītas izmaiņas korunda strukturālās un optiskās īpašībās ir galvenokārt saistītas ar skābekļa vakancēm un komplementāriem Frenkeļa pāru defektiem (vakance + starpmezglu skābekļa atoms). Kamēr skābekļa vakances ir labi izpētītas un viegli identificējamas, komplementārais defekts – starpmezglu skābekļa atoms – līdz šim nebija detalizēti aprakstīts gan eksperimentāli, gan teorētiski. Špineļa kristāliem situācija ir līdzīga, bet tur paradās vēl viens defektu klāsts – antisaita defekti, kas arī spēlē svarīgo lomu materiāla radiācijas izturībā.

Izmantojot kvantu mehāniskās modelēšanas kodu CRYSTAL17, kas balstās uz blīvuma funkcionāla teoriju (Density Functional Theory, DFT) un atomāro orbitāļu lineāro kombināciju (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO), darbā tika izpētīti radiācijas defekti $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ struktūrā: gan F-centri, gan starpmezglu skābekļa atomu defekti dažādos lādiņu stāvokļos. Tika analizēts lādiņa sadalījums Al un O apakšrežģos, defektu ģeometrija, kā arī noteikta rekombinācijas enerģijas barjera, kas raksturo primāro defektu stabilitāti. Tika piedāvāta arī Ramana spektroskopijas pielietošana defektu identificēšanai. Tika noteikta skābekļa defekta rekombinācijas enerģijas barjera MgAl_2O_4 , kā arī aprēķināti dažādu atsevišķo kationu antisaitu un vakanču defektu (V-centru) EPR parametri.

Efektīvs aprēķinu un eksperimentālo rezultātu salīdzinājums ļāva dziļāk izprast Al_2O_3 un MgAl_2O_4 punktu defektu uzvedību, kas var būt arī attiecināma uz visu oksīdu materiālu klāstu.

SAISINĀJUMU SARAKSTS

0D	zero-dimensional, nulddimensionāls
1D	one-dimensional, viendimensionāls
2D	two-dimensional, divdimensionāls
3D	three-dimensional, trīsdimensionāls
ADP	Anisotropic Displacements Parameter, Anizotropās nobīdes parametrs
DFT	density functional theory, blīvuma funkcionāļa teorija
dpa	displacement per atom, nobīde uz vienu atomu
DRC	Distinguished reaction coordinate, raksturīga reakcijas koordināte
EPR	electronic paramagnetic resonance, elektronu paramagnētiskā rezonanse
HFS	Hyperfine Structure, hipersikstruktūra
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals, atomāro orbitāļu lineārā kombinācija
SHI	swift heavy ion, paātrinātie smagie joni
TDE	threshold displacement energy, nobīdes sliekšņa enerģija
VUV	vacuum ultraviolet, vakuuma ultravioletā
XC	exchange-correlation functional, apmaiņas-korelācijas funkcionālis

SATURS

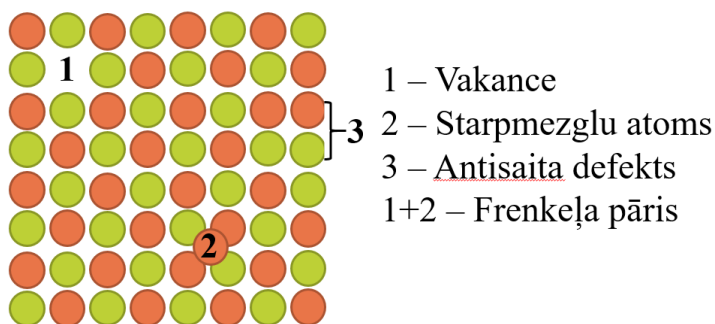
ANOTĀCIJA	3
SAISINĀJUMU SARAKSTS	4
1. IEVADS	6
1.1. Motivācija	6
1.2. Autora ieguldījums	7
1.3. Zinātniskā novitāte	8
2. LITERATŪRAS APSKATS	9
2.1. Radiācijas izraisītas izmaiņas kristāliskās vielās	9
2.2. α - Al_2O_3 radiācijas izturība	11
2.3. MgAl_2O_4 radiācijas izturība	12
3. PIRMO PRINCIPU APRĒĶINI AR CRYSTAL17 KODU	14
3.1. Vispārīgs apraksts	14
3.2. Dažādu īpašību aprēķinu apraksts	15
3.2.1. Defektu modelēšana	15
3.2.2. Migrācijas barjeru noteikšana	16
3.2.3. Vibrācijas īpašību aprēķini	17
3.3. Modeļa un aprēķinu parametru izvēle	18
4. GALVENIE REZULTĀTI	19
4.1. Skābekļa starpmezglu defektu struktūra un īpašības	19
4.2. Skābekļa starpmezglu defektu migrācija kristāliskajā režģī	22
4.2.1. α - Al_2O_3	22
4.2.2. MgAl_2O_4	24
4.3. Špineļa antisaitu defektu īpašības un EPR parametru aprēķini	25
4.4. Punktveida defektu inducēto vibrācijas modu noteikšana α - Al_2O_3 kristālos	27
5. KOPSAVILKUMS	29
6. GALVENĀS TĒZES	30
7. LITERATŪRA	31
7.1. Autora publikācijas par promocijas darba tēmu	31
7.2. Citas autora publikācijas	32
7.3. Literatūras saraksts	33
8. PATEICĪBAS	39

1. IEVADS

1.1. Motivācija

Platzonas oksīdi, tādi kā MgO , $\alpha-Al_2O_3$ (korunds), $MgAl_2O_4$ (špinelis), tiek uzskatīti par perspektīviem materiāliem diagnostikai un kodolsintēzes ierīču optiskajām komponentēm. Radiācijas izraisīto defektu uzkrāšanās ietekmē komponentu optiskas un citas īpašības. Tādējādi izpratne par defektu stabilitāti un rekombinācijas mehānismiem kļūst par ļoti svarīgu jautājumu.

Vispāratzīts, ka funkcionālo materiālu radiācijas izturību galvenokārt nosaka primāro strukturālo defektu (vakance un starpmezglu atoms, jeb Frenkeļa pāris) uzkrāšanās. Špinēļa sarežģītākā struktūrā parādās vēl viens stabilizējošs mehānisms – antisaita defekti.



1.1. attēls. Kristālu punktveida defekti, kas tika apskatīti promocijas darbā.

Visi šādi defekti pārsvarā tika pētīti ar optiskajām metodēm – tās ir plaši pieejamas un ļauj iegūt gandrīz visu nepieciešamo informāciju par defekta veidošanos un evolūciju. Tomēr ilgu laiku eksperimentos tika novēroti tikai vakances defekti, starpmezglu atomiem paliekot neredzamiem. Vēlāk skābekļa starpmezglu defekti tika atklāti MgO , CaO , SrO un ZnO ar EPR metodes palīdzību.

Tāpēc šī promocijas darba galvenie mērķi ir izprast skābekļa defektu īpašības $\alpha-Al_2O_3$ un $MgAl_2O_4$ kristālos, apskatīt antisaitu defektu īpašības, kā arī piedāvāt iespējamās neoptiskas detektēšanas metodes. Lai sasniegtu šos mērķus tika izvirzīti šādi uzdevumi:

- Ideālo kristālu modelēšana, lai izvēlēties optimālus aprēķinu parametrus, kas labi apraksta kristālu mehāniskās un elektroniskās īpašības.

- Starpmezglu skābekļa defektu aprēķini dažādos lādiņa stāvokļos (+1, 0, -1), to īpašību analīze.
- Starpmezglu skābekļa defekta migrācijas modelēšana α -Al₂O₃ un MgAl₂O₄ kristālos.
- Antisaita defektu modelēšana MgAl₂O₄ kristālos.
- Vakances defektu (jeb F-centru) un to dimēru aprēķini, nosakot to vibrācijas īpašības, un Ramana spektru modelēšana.

Darbs tika izpildīts EUROFUSION projekta ietvaros (Eurofusion Enabling research un WP-MAT), kur piedalījās arī citu valsts zinātnieki, kuri veica eksperimentālos pētījumus par šiem materiāliem.

1.2. Autora ieguldījums

Šajā promocijas darbā aprakstītie rezultāti ir apkopoti astoņās starptautiskās publikācijās [P1–P8], kā arī tika prezentēti vairākas vietējās un starptautiskās konferencēs ar posteru un mutiskām prezentācijām. Autors ir veicis visus aprēķinus un to apstrādi, trim publikācijām bija atbildīgais autors, un tam bija ievērojama loma publikāciju rakstīšanā, kā arī konferenču tēžu un prezentāciju sagatavošanā. Vēl divi metodiskie raksti par punktveida defektu modelēšanu nav iekļauti šajā promocijas darbā [A1, A2]. Autors kopš 2016. gada iegūst skaitļošanas resursus HELIOS (Japāna) un CINECA-MARCONI (Itālija) superdatoros, rakstot pieteikumus un atskaites par resursu izmantošanu. Darba izstrādes laika autors ir apmeklējis trīs starptautiskās vasaras skolas.

- [P1] **Platonenko, A.**, Piskunov, S., Zhukovskii, Y. F., Kotomin, E. A., *Ab initio* simulations on Frenkel pairs of radiation defects in corundum, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, **77 (1)** (2015): 012001. IF = 0.53 (50% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana, atbildīgais autors)
- [P2] Zhukovskii, Y. F., **Platonenko, A.**, Piskunov, S., Kotomin, E. A., *Ab initio* simulations on migration paths of interstitial oxygen in corundum, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **374** (2016): 29–34. IF = 1.27 (70% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana)
- [P3] **Platonenko, A.**, Gryaznov, D., Piskunov, S., Zhukovskii, Y. F., Kotomin, E. A., Charged oxygen interstitials in corundum: first principles simulations, Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics, **13** (10–12) (2016): 932–936. IF = 0.81 (75% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana, atbildīgais autors)
- [P4] **Platonenko, A.**, Gryaznov, D., Zhukovskii, Y. F., Kotomin, E. A., *Ab initio* simulations on charged interstitial oxygen migration in corundum, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam

Interactions with Materials and Atoms, **435** (2018): 74–78. IF = 1.27 (75% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana, raksta sagatavošana iesniegšanai)

- [P5] **Platonenko, A.**, Gryaznov, D., Zhukovskii, Y. F., Kotomin, E. A., First Principles Simulations on Migration Paths of Oxygen Interstitials in MgAl_2O_4 , *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, **256** (5) (2019): 1800282. IF = 1.48 (75% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana, raksta sagatavošana iesniegšanai)
- [P6] **Platonenko, A.**, Gryaznov, D., Kotomin, E. A., Lushchik, A., Seeman, V., Popov, A. I., Hybrid density functional calculations of hyperfine coupling tensor for hole-type defects in MgAl_2O_4 , *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **464** (2020): 60–64. IF = 1.27 (50% no plānošanas un rakstīšanas, lielākas daļas aprēķinu veikšana)
- [P7] Seeman, V., Lushchik, A., Shablonin, E., Prieditis, G., Gryaznov, D., **Platonenko, A.**, Kotomin, E. A., Popov, A. I., Atomic, electronic and magnetic structure of an oxygen interstitial in neutron-irradiated Al_2O_3 single crystals, *Scientific Reports*, **10** (2020): 15852. IF = 4.58 (50% no teorētiskās raksta daļas plānošanas un rakstīšanas, visu *ab initio* aprēķinu veikšana)
- [P8] **Platonenko, A.**, Gryaznov, D., Popov, A. I., Dovesi, R., Kotomin, E. A., First principles calculations of the vibrational properties of single and dimer F-type centers in corundum crystals, *Journal of Chemical Physics*, **153** (2020): 134107. IF = 2.99 (80% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana, atbildīgais autors)

1.3. Zinātniskā novitāte

Autora rakstos pirmo reizi tika aprakstītas skābekļa starpmezglu defektu īpašības un to migrācija kristāliskajā režģī, aprēķiniem izmantojot liela izmēra modeļus un pielietojot uzlabotos hibrīda blīvuma funkcionāļus. Parādīts, ka skābekļa starpmezgla defekts gan Al_2O_3 , gan MgAl_2O_4 var pastāvēt dažādās formās. Šie rezultāti tika izmantoti, lai aprakstītu eksperimentālus novērojumus Al_2O_3 kristālos.

Antisaitu defektu (V-centru) aprēķini MgAl_2O_4 palīdzēja verificēt eksperimentālus novērojumus

Pirmo reizi aprēķinātas un parādītas defektu inducētas vibrācijas modas, kurus varētu izmantot defektu noteikšanai apstākļos, kad optiskie mērījumi nav iespējami.

2. LITERATŪRAS APSKATS

2.1. Radiācijas izraisītas izmaiņas kristāliskās vielās

Daļiņas ar enerģiju, kas krietni pārsniedz parasto termisko enerģiju ($E_{\text{kin}} > 1 \text{ eV}$) eksistē dabā kā kosmiskais starojums vai kā radioaktīvās sabrukšanas rezultāts, bet mūsdienās tās tiek arī veidotas mākslīgi zinātniskiem [1,2] un praktiskiem mērķiem [3,4].

Materiālu mijiedarbība ar augstas enerģijas daļiņām rezultējas defektu veidošanā, kad daļiņu kinētiskā enerģija tiek nodota atomiem. Paralēli ar šo var notikt dažādi elektroniskie procesi (ierosināšana, eksitonu un plazmonu veidošanās) un materiāla uzsilšana. Vienkāršākais defekts, kas var veidoties visos materiālos ir vakance (V) un starpmezglu atoms (I), kurus sauc arī par Frenkeļa pāri: kad atoms tiek izsists no savas regulāras pozīcijas, atstājot aiz sevis vakanci, bet pats ieņem vietu režģī starp citiem atomiem [5]. Proti, var veidoties arī daudz sarežģītāki defekti: tukšumi, amorfie reģioni, dislokācijas, defektu klasteri. Iespējamo defektu klāsts ir arī atkarīgs no savienojuma tipa: kamēr metālos ir iespējams tikai viena tipa V+I pāris, oksīdos, kur ir divu tipa atomi, būs gan anjonu, gan katjonu defekti. Ka arī platzonu materiālos iespējama elektronu lokalizācija anjonu vakancēs [6].

Materiāla bojājumi augstas enerģijas daļiņu ietekmē veidojas divos posmos: primāras daļiņu un atomu sadursmes rezultātā, kad daļiņas kinētiskā enerģija izkliedējas sadursmju kaskādē, kura dēļ materiāls stipri uzkarst un sistēma atrodas tālu no termodinamiskā līdzsvara. Otrais posms ir termalizācijas process, kad sistēma nonāk līdzsvarā. Pirmā posmā ilgums ir atkarīgs no daļiņu enerģijas un temperatūras (īsāks pie augstākām temperatūrām), bet parasti ir $< 1 \text{ ps}$, termalizācija ilgst līdz 10 ps [5, 7].

Svarīgs parametrs radiācijas bojājumu raksturošanai ir nobīdes sliekšņa enerģija (*threshold displacement energy*, TDE). Tas ir enerģijas daudzums, kas ir nepieciešams, lai izsistu atomu no tā līdzsvara stāvokļa un izveidot stabilo defektu [8]. Defekta veidošanas iespēja zem šīs enerģijas ir nulle, bet strauji pieaug pārsniedzot to. Pieņemot, ka sadursmes rezultāta kustās tikai viens atoms un nosakot potenciālās enerģijas barjeru pa taisnu līniju sākotnējā atsitiena virzienā, kļūst skaidrs, ka nobīdes sliekšņa enerģija būs atkarīga no kristāla orientācijas. Bet šis ir ļoti vienkāršots skats uz to, kas notiek pēc augstas enerģijas daļiņas un kristāla atoma sadursmes. Kristālā katram kristalogrāfiskajam virzienam atbilst atsevišķa nobīdes sliekšņa enerģija [8].

Nobīdes sliekšņa enerģiju nosaka gan eksperimentāli, gan ar simulāciju palīdzību [9, 10]. Simulācijas parasti balstījās uz pāru potenciālu molekulāro dinamiku, bet pēdējā laikā arvien populārāka kļūst *ab initio* molekulārā dinamika.

Zinot, cik un kādi stabilie defekti izveidosies apstarošanas rezultātā var aptuveni novērtēt materiāla radiācijas izturību. Metālu radiācijas izturība tika pētīta kopš pagājušā gadsimta vidū, galvenokārt mēģinot noskaidrot neitronu ietekmi uz kodolreaktoru konstrukcijas daļām. Metālus ļoti labi apraksta klasiskā molekulāra dinamika un samērā vienkāršie matemātiskie modeļi (piem. Norgeta-Robinsona-Torrensa (NRT) vienādojums [11]), kā arī eksperimentāla defektu noteikšana ar *in situ* pretestības mērījumiem zemās temperatūras ir ļoti precīza un izplatīta [12]. Līdz ar to, izpratnes līmenis par metālu bojājumiem arī ir visaugstākajā līmenī starp visām materiālu klasēm [13].

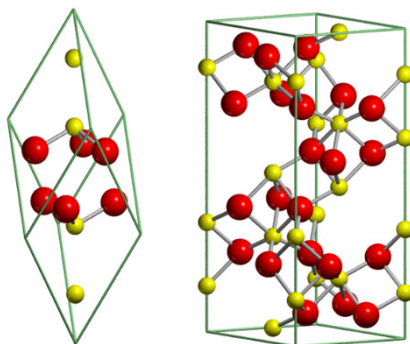
Oksīdu radiācijas izturības pētījumi ilgu laiku atpalika no metāliem, bet kļūst arvien aktuālāki. Vidēja TDE vērtība oksīdos ir no ~40 līdz ~100 eV, kas ir lielāka nekā metālos. Pie tā oksīdos veidojas tikai 20–50% no defektiem, ko paredz NRT aprēķini plaša starojuma enerģijas diapazonā [14, 15]. Starp izmantotajām defektu noteikšanas metodēm dominē optiskas metodes, elektronu magnētiska rezonanse, bet tie ir pielietojami tikai daļai no visiem defektiem, savukārt defektu klasteri, kuriem nav optiska vai EPR signāla, paliek neredzami. Viena no metodēm, kas varētu palīdzēt ir, piemēram, maza leņķa neitronu izkliede [16], bet tā nav tik plaši pieejamā.

Oksīdu materiāli tiek izmantoti vidē ar augstas enerģijas starojumu kā funkcionālie materiāli (diagnostikas vai optisko ierīču komponentēs) [17, 18], tāpēc svarīgi ne tikai tas, kā mainās to mehāniskas īpašības, kā tas varētu būt konstrukcijas materiāliem, bet arī jāseko līdzi optisko, elektronisko un citu īpašību izmaiņām. Radiācijas bojājumu efektivitāte platzonu (> 6 eV) metālu oksīdos, kuriem raksturīga diezgan augsta Frenkela defektu pāra veidošanās enerģija (ievērojami lielāka par aizliegtas zonas platumu E_g), ir ļoti atkarīga no starojuma veida. Piemēram, parastie rentgena un γ stari neveido jaunus strukturālus defektus metālu oksīdos, bet tikai nodrošina jau esošo defektu un piemaisījumu uzlādi ar inducētā lādiņa pārnesei. Tikmēr citos jonu materiālos – sārmmetālu halogenīdos – defekti var veidoties pat pie intensīva VUV starojuma [19]. Izmantojot jonizācijas mehānismu, neizstarojoša lokalizēta anjona eksitona sabrukšanas ceļā vai elektrona-cauruma pāra relaksācijas rezultātā, veidojas Frenkeļa pāris, kura veidošanās enerģija ir mazāka par aizliegtās zonas platumu [20]. Apstarojot metālu oksīdus ar paātrinātiem smagiem joniem (swift heavy ions, SHI), liela daļa enerģijas izkliedējas jonizācijas procesos, kas notiek ap smago jonu kristālā. Bija parādīts, ka neitronu un SHE apstarošanas rezultātos radiācijas bojājumi nav būtiski atšķirīgi, līdz ar ko bija secināts, ka elektroniskas ierosmes mehānismi tikai neliela mērā ietekmē radiācijas defektu veidošanos [21, 22].

2.2. α - Al_2O_3 radiācijas izturība

α - Al_2O_3 (korunds, safīrs) ir daudzsoļošs materiāls kodolsintēzes reaktoriem, piem. tādām sastāvdaļām kā selekcijas sega un diagnostikas logi [17, 23]. Tādējādi ir svarīgi saprast un kontrolēt tā radiācijas bojājumus intensīvas neitronu apstarošanas laikā. Zināms, ka radiācijas iedarbības rezultāta rodas Frenkela defektu pāri – starpmezglu atomi un vakances – gan katjonu, gan anjonu apakšrežģos [24–26].

α - Al_2O_3 kristāliskā struktūra pieder romboedriskai telpas grupai $R\text{-}3c$ (Nr. 167) ar romboedrisku režģi, kas satur divas Al_2O_3 formulas vienības (10 atomi) katrā primitīvajā šūnā [27]. Al un O atomi ieņem $4c$ (0 0 z) un $6e$ (x 0 $\frac{1}{4}$) Vaikofa pozīcijas ar vietas simetriju $S_3 = C_3$ un $S_2 = C_2$ un vienu brīvu parametru attiecīgi heksagonālajā singonijā. Kristalografiskā šūna satur 6 formulas vienības (30 atomi) (2.1. att.)



Attēls 2.1. α - Al_2O_3 primitīva 10-atomu šūna un kristalografiskā 30 atomu šūna.

Izmērītas nobīdes sliekšņa enerģijas korundam uzrāda, ka katjonu izsišana no līdzsvara pozīcijas notiek vieglāk: 18–24 eV pret 70+ eV anjoniem [28, 29]. Tomēr katjonu apakšrežģa defekti neuzkrājas lielās koncentrācijās [30], kas visdrīzāk ir saistīts ar ļoti augstu defektu mobilitāti, un lai tos novērot vajadzētu veikt apstarojumu un mērījumus pie zemām temperatūrām. Bet tā, ka visos ar radiāciju saistītos pielietojumos korunds tiek izmantots paaugstinātās temperatūrās, katjona defekti īpaši neietekmē materiāla īpašības.

Anjona apakšrežģa defekti uzkrājas alumīnija oksīda, ietekmējot tā optiskās un mehāniskās īpašības. Primārais defekts ir skābekļa vakance, kur var lokalizēties viens (F^+ centrs) vai divi elektroni (F centrs). F -centram ir raksturīga stipri izteikta absorbcijas josla pie 6 eV, savukārt F^+ centram ir divas absorbcijas joslas: 5.3 eV un 4.8 eV [31, 32]. Jāatzīmē, ka visos mērījumos F^+ centra absorbcija ir krietni zemākā par F centra absorbciju. Zem neitronu apstarošanas veidojas arī šo defektu dimeri – F_2 ar dažādu elektronu skaitu.

Pieņemts, ka atsevišķu F-centru atkvēlināšana neitronu apstarotajos metālu oksīdos ir saistīta ar to, ka skābekļa starpmezglu atomi pie paaugstinātas temperatūras kļūst kustīgi un rekombinē ar joprojām nekustīgām anjonu vakancēm, kas ir daļa no F^+ un F centriem, savukārt termiskā atkvēlināšana F un F^+ absorbcijas joslu dopētā korundā, kas nesatur anjonu starpmezglu atomus, notiek ievērojami augstākā temperatūrā [33].

Atšķirībā no elektronu centriem starpmezglu skābekļa atomu īpašības ir eksperimentāli ļoti maz pētītas, jo tiem nav izteiktu magnētisko īpašību un optiskās absorbcijas piemērotā enerģijas diapazonā. Šādi pētījumi ir ļoti svarīgi, jo lielākajā daļā bināro oksīdu (kā arī sārnu halogenīdu) skābekļa/halogenīdu starpmezglu atomi ir mobilāki nekā komplementāras vakances, un to difūzijas kontrolētā rekombinācija nosaka stabilas defektu koncentrācijas mērenās un augstās temperatūrās [34].

Līdz šim tika veikti daži teorētiskie pētījumi no pirmajiem principiem par skābekļa starpmezglu defektiem dažādos lādiņa stāvokļos bināros metālu oksīdos [35, 36]. Parādīts, ka starpmezglu atomi veido saiti ar režģa regulāro skābekļa jonu MgO [37, 38] un α -Al₂O₃ [39, 40]. Starpmezglu defekta α -Al₂O₃ īpašību apraksts ierobežojas ar elektronisko struktūru, kas ļoti maz palīdz eksperimentālo datu interpretācijai.

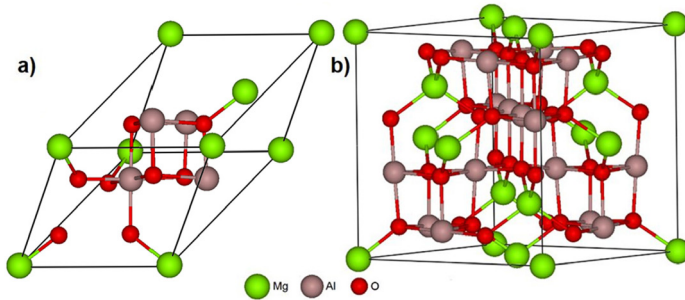
Kopš pagājušā gadsimta septiņdesmitajiem gadiem skābekļa starpmezglu defektus reģistrē ar EPR palīdzību dažādos oksīdos MgO [41], CaO [42], SrO [43] un citos oksīdos. Uzsakot šo darbu tādas informācijas par α -Al₂O₃ vel nebija, bet tagad var atzīmēt darbu [P8], kur ar EPR metodi tika identificēts skābekļa starpmezglu defekts korundā. Kā arī darbu, kas tapa paralēli ar šo vienā projekta ietvaros, kur tika identificētas divas starpmezglu defektiem raksturīgas absorbcijas joslas – 5.60 eV lādētam un 6.53 eV neitrālam defektam. Izanalizējot defektu atkvēlināšanas procesu tika noteikti arī procesa kinētiskie parametri [44, 45].

2.3. MgAl₂O₄ radiācijas izturība

Magnija alumīnija špinelis MgAl₂O₄ pārstāv plašu savienojumu klasi ar vispārīgo strukturālo formulu A²⁺B³⁺₂O²⁻₄. Špineļa struktūra pieder pie *Fd3m* telpas simetrijas grupas (No. 227) [46]. Katjoni tajā atrodas tukšumos tetraedriski un oktaedriski koordinētā stāvoklī skābekļa kubiskā blīva pakojumā. Elementāršūna satur 56 atomus (2.X att.): 32 skābekļa atomus, kuri veido 32 oktaedriskus un 64 oktaedriskus tukšumus, no tiem astoņus tertapozīcijas aizņem A²⁺ joni, un sešpadsmit oktapozīcijas ieņem B³⁺ joni.

Špineļa kristāliskā struktūra atstāj ļoti lielu brīvības pakāpi jonu izvietošanai režģī: špinelis var būt apgriezts, kur A un B katjoni mainās vietām, veidojošo oksīdu stehiometrija var būt plašā diapazonā, saglabājot to pašu struktūru.

Bet šajā darbā tika izskatīts tikai neapgriezts stehiometrisks 1:1 MgAl_2O_4 savienojums.



Attēls 2.2. MgAl_2O_4 Primitīvā 14-atomu šūna (a) un kristalografiskā 56-atomu elementāršūna (b)

MgAl_2O_4 piemīt ļoti augsta izturība pret neitronu, jonu un elektronu starojumiem līdz pat ekstrēmālajām dozām. Pie intensīva neitronu apstarojuma [47] špineļa kristāls nemaina savu izmēru, kamēr MgO un $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, jau pie zemākām dozām uzrada tilpuma izmaiņas $>3\%$ [48]. Tādu špineļa īpašību skaidro ar efektīvo starpmezglu un vakanču defektu rekombinācijas procesu, kas norisinās apstarošanas laikā. Šī iespēja rodas, jo kā bija minēts iepriekš, špineļa struktūrā jau ir daudz vakanču pozīciju, kuras piedalās rekombinācijas procesos. Tas, savukārt, noved pie antisaita defektu veidošanas. Šādi defekti ir lādēti attiecība pret ideālo režģi (+1 vai -1), tātad tiem ir nepieciešams arī lādiņu kompensējošs defekts blakus [49]. Antisaitu defektu koncentrācija var sasniegt vairākus tūkstošus *ppm*, bet pat tad, neparādās stipri izteiktas absorbcijas joslas, kas asociētos ar šiem defektiem [50].

Kā visos oksīdos, špinelī veidojas arī skābekļa vakances, kurās var lokalizēties viens vai divi elektroni (F^+ un F centri, attiecīgi) [51]. F -centram piemīt izteikta absorbcijas pie 5.3 eV, F^+ centru absorbcijas intensitāte ir daudz zemāka un atrodas pie 4.8 eV. Kamēr F -centru veidošanās un evolūcija tika aktīvi pētīta [52, 53], komplementāram defektam, starpmezglu skābekļa atomam O_i pievērsa mazāk uzmanības. Aprēķini, izmantojot pāra potenciālus [54, 55] un *ab initio* pieeju [A2] parādīja, ka līdzīgi kā korundā, O_i veido molekulas tipa pāri ar režģa skābekļa jonu. Tikmēr to rekombinācijas process paliek neizprasts.

Katjonu vakances vienmēr ir špineļa kristālos, neatkarīgi no iegūšanas veida [56, 57]. Tiem piemīt absorbcijas josla pie 3.1 eV, ar kuras palīdzību parasti nosaka to koncentrāciju. Apstarošanas gaitā katjonu vakances veidojas lēnāk par anjonu vakancēm [58], lai padarītu tos par optiski vai EPR aktīviem ir nepieciešams jonizējošs starojums, lai veicinātu cauruma lokalizāciju uz blakus esoša skābekļa jona [59].

3. PIRMO PRINCIPIU APRĒĶINI AR CRYSTAL17 KODU

3.1. Vispārīgs apraksts

Kvantu mehāniskā modelēšana, kas balstās uz blīvuma funkcionāla teoriju (DFT) un periodiskiem robežnosacījumiem, ir viena no populārākām metodēm dažādu materiālu īpašību aprakstīšanai un paredzēšanai. Pēdējās desmitgadēs modelēšana no pirmajiem principiem kļuva par standarta papildu rīku materiālu raksturošanai un eksperimentālu datu izskaidrošanai [60]. Augsta precizitāte un samēra zemas prasības pēc skaitļošanas resursiem padara to daudz pievilcīgāku par citām metodēm.

CRYSTAL ir viena no daudzām DFT aprēķinu programmām. Atšķirībā no citām pieejamām programmām cietvielu modelēšanai, kas izmanto plakano viļņu pieeju, CRYSTAL balstās uz atomcentrētiem Gausa tipa bāzes kopām atomu aprakstam (LCAO), kas var izmantot gan visu elektronu bāzes kopas, gan tikai valences elektronus ar efektīvo kodola pseidopotenciālu iekšējo elektronu vienkāršotam aprakstam. Šī metode vēsturiski nāk no kvantu ķīmijas lauka un molekulu modelēšanas, bet ar laiku tā ir pieradījusi savu piemērotību arī kristālisko vielu modelēšanai [61].

CRYSTAL var efektīvi modelēt 3D periodiskās sistēmas (kristāli, amorfas vielas), un struktūrās ar ierobežoto periodiskumu: virsmas un interfeisi (2D), nanocaurules, nanovadi un polimēri (1D), kā arī neperiodiskas (0D) molekulas un nanodaļiņas [61].

Efektīva programmas algoritmu paralelizācija ļauj izmantot programmu jaudīgos superdatoros, pilnībā realizējot to potenciālu. Palielinoties sistēmas izmēram (atomu skaitam) aprēķinu sarežģītībā pieaug kvadrātiski, lai veikt lielus aprēķinus saprātīga laikā izmanto simtiem vai pat tūkstošiem procesoru. Programmas izstrādātāji uzsver, ka bez ātrdarbības arī jānodrošina tas, lai pieaugot sistēmas izmēram aprēķinu precizitāte saglabātos tik pat augsta līmenī [62].

Lai uzsākt izvēlētā materiāla modelēšanu vispirms lietotājam ir jāizvēlas divas lietas: bāzes kopas un apmaiņas-korelācijas (exchange correlation, XC) funkcionāļus. Viens un tas pats ķīmiskais elements var atrasties ļoti dažādos stāvokļos (metāls, jonu kristāls, dimants un grafēns), kur ķīmiskas saites ļoti stipri atšķiras. Lai precīzāk aprakstītu katru gadījumu izstrādā dažādas bāzes kopas. Minimāla atoma bāzes kopa saturēs tikai aizpildītas elektronu orbitāles – $1s$ ūdeņraža atoma gadījumā, $1s2s2p$ – skābekļa atomam. Lai aprakstīt orbitāļu hibridizāciju un citus ar ķīmisko saišu veidošanos saistītos procesus, bāzes kopai pievieno papildus orbitāles. Jo lielāks ir orbitāļu un ar to saistīto funkciju skaits, jo sarežģītāks būs aprēķins. Bāzes kopas cietvielu aprēķiniem ir atrodamas CRYSTAL izstrādātāju mājas lapā [63]. Ir arī mēģinājumi izstrādāt universālas

bāzes kopas [64], kā arī ir metodes lai optimizētu un pielāgotu eksistējošas bāzes kopas konkrētām uzdevumiem [65]. Jāpiemin, ka neskatoties uz to, ka bāzes kopu molekulāriem aprēķiniem ir ļoti daudz, tie nav izmantojami periodisko sistēmu aprēķiniem.

Šodien apmaiņas-korelācijas funkcionāļu skaits ir ap dažiem simtiem. Daži tiek izmantoti ļoti reti un tikai specifiskiem uzdevumiem, bet citi, kā piemēram PBE [66] un B3LYP [67, 68] kļūva par galveno izvēli visdažādākām problēmām. Izvēloties XC funkcionāli skatās, cik labi tas atveido interesējošas īpašības, galvenokārt aizliegtās zonas platumu un režģa parametrus. Pēdējās desmitgadēs priekšroka tika dota hibrīdiem XC, kur daļu no apmaiņas enerģijas aizvieto ar Hartrī-Foka enerģiju, kas sniedz labākus rezultātus daudzu īpašību aprakstam. Pastāv viedoklis, ka funkcionāļa izvēle lielā mērā ir personiska izvēle un dažādu XC efektivitātes novērtējums ir atkarīgs no izvēlētiem statistiskiem rādītājiem [61].

Lietotājam vienmēr jāzina, kādas īpašības var iegūt no DFT aprēķiniem, kuriem būs jāveic papildus aprēķini, vai jāizvēlas pavisam cita metode. No standarta aprēķina (ar ģeometrijas optimizāciju) ar CRYSTAL programmu bez papildus resursiem iegūst:

- Sistēmas pilno enerģiju;
- Atomu līdzsvara pozīcijas;
- Atomu spēka gradientus;
- Aizliegtās zonas platumu;
- Atomu lādiņus;
- Hipersikās elektronu un kodola spina mijiedarbības parametri (spina polarizētām sistēmām).

Izmantojot aprēķināto viļņa funkciju turpmāk var aprēķināt zonu struktūru, blīvuma stāvokļa diagrammas, lādiņa sadalījuma kartes un citas. Jāatceras, ka dažas mijiedarbības nevar būt iegūtas no klasiskā un hibrīdā DFT. Piemēram, relativistiskie efekti un ar to saistītie procesi, tādi kā spin-orbitālā mijiedarbība nevar būt aprēķināti, ja tie nav papildus iekļauti izmantojamā aprēķinu shēmā, cits piemērs ir vājo atomu-atomu dispersijas spēku novērtēšana, kur ir jāizmanto papildus Grimme korekcija [69].

3.2. Dažādu īpašību aprēķinu apraksts

3.2.1. Defektu modelēšana

Lai modelētu izolētus defektus pie periodiskiem Bornā-Karmana robežnosacījumiem, modeļa izmēram jābūt tādā, lai periodiskie atkārtojami telpā defekti nemijiedarbotos viens ar otru. Jo lielāka ir superšūna ar defektu, jo mazāka ir to mijiedarbība, bet kopā ar modeļa izmēru pieaug aprēķina laiks. Darbā [P2] tika parādīts, kā neitrāla starpmezglu skābekļa defekta īpašības Al_2O_3 kristālos 120-atomu un 270-atomu lielās šūnās neatšķiras, tāpēc šo defektu modelēšanai

visos darbos tika izmantota 120-atomu superšūna. $MgAl_2O_4$ aprēķiniem tika pārbaudītas supersūnas līdz pat 448 atomiem [P6]. F un F_2 centru Al_2O_3 kristālos vibrācijas īpašību aprēķiniem tika izmantota 270-atomu superšūna, lai sasniegtu samērā nelielu F_2 defektu koncentrāciju.

Defektu veidošanas enerģija tika rēķināta pēc formulas:

$$E_f = E_D^q - E_0 - \sum_i n_i \mu_i + q(E_F + E_{VBM} + V) + E_{corr}^q \quad (3.1)$$

Kur E_D^q un ir pilna enerģija superšūnai ar defektu lādiņa stāvoklī q un pilna enerģija ideālai superšūnai, n_i ir pievienoto vai izņemto atomu skaits (vakances gadījumā $n = -1$), μ_i ir elementa ķīmiskais potenciāls, un ir Fermi enerģija un valences zonas maksimuma enerģija, V – elektrostatiskā potenciāla izlīdzināšana starp superšūnām ar un bez defekta. E_{corr}^q ir korekcija, kas nepieciešama lādēto defektu aprēķinos, lai ņemt vērā mijiedarbību starp periodiski izvietotiem punktlādiņiem [70]. Jāpiemin, ka lai veikt aprēķinus ar lādētām sistēmām CRYSTAL17 programma pievieno kompensējošo “fona” lādiņu, lai aprēķināmā sistēmā nebūtu bezgalīgi uzlādēta.

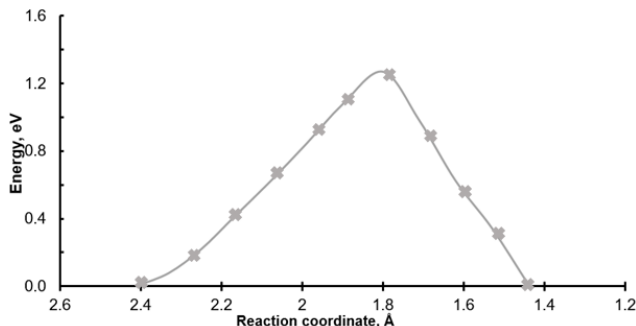
3.2.2. Migrācijas barjeru noteikšana

Migrācijas barjera ir enerģija, kura ir nepieciešama atomam, lai sasniegtu citu pozīciju kristāliskajā režģī. Migrācija notiek komplementāra defekta virziena, diviem defektiem satiekoties tie rekombinē. Šajā darba aprēķini balstās uz dažiem pieņēmumiem:

- 1) Defekti atrodas lielā attālumā un “nejūt” viens otru;
- 2) Kustīgs defekts ir O_i , jo vakances kustībai ir nepieciešama lielāka enerģija.

Migrācijas barjeras noteikšanai tika pielietota “Distinguished Reaction Coordinate” (DRC) metode [71]. Lai uzkontruētu reakcijas koordinātu diagrammu un atrastu enerģijas barjeru ar šo metodi, jāveic skenēšanas aprēķini gar iekšējo koordinātu, kas regulē reakciju. Šajā gadījumā “reakciju” var aprakstīt ka O_i-O_{reg0} saites saraušanu, un jaunas O_i-O_{reg1} saites veidošanu. Šis skenēšanas aprēķins soli pa solim un kontrolētā veidā maina izvēlēto iekšējo koordinātu, lai pārietu no sākumstāvokļa uz gala stāvokli, šķērsojot maksimālās enerģijas punktu. Ka iekšēja koordināte tiek izmantots O_i-O_{reg1} attālums, tādā veidā katra soli tas samazinās, un O_i-O_{reg0} palielinās. Migrācija tiek uzskatīta par pabeigto, kad O_i sasniedz tādas pašas īpašības, ka sākumpunktā.

Metodes testēšanai tika veikts aprēķins starpmezgļu skābekļa defektam magnija oksīdā. Kubiskā struktūra padara šo materiālu par ideālu variantu metožu aprobācijai. Noteikta migrācijas barjera ir 1.4 eV (3.1. att.), kas labi sakrīt ar eksperimentāliem novērojumiem [72].



Attēls 3.1. Reakcijas koordinātu diagramma starpmezglu skābekļa atoma migrācijai MgO. Aprēķins veikts 64 atomu lielā supersūnā.

3.2.3. Vibrācijas īpašību aprēķini

Vibrācijas frekvences gamma-punktā tiek iegūti harmoniskās aproksimācijas ietvaros [73, 74], diagonalizējot masas svērtu Hesa matricu, kuras elementi ir definēti kā:

$$W_{\alpha i, \beta i}^{\Gamma} = \frac{H_{\alpha i, \beta i}^0}{\sqrt{M_{\alpha} M_{\beta}}} \quad (3.2)$$

kur M_{α} un M_{β} ir ar i un j atomu koordinātām saistīto atomu masas. Enerģijas pirmos atvasinājumus pēc atomu pozīcijām aprēķina analītiski visām koordinātām, savukārt otrie atvasinājumi tiek aprēķināti skaitliski, izmantojot vienu nobīdi pa katru koordinātu katram atomam. Enerģijas pieaugums pie nobīdes aprēķiniem ir $\sim 10^{-5}$ – 10^{-7} Hartri, līdz ar to šos aprēķinus jāveic ar kvalitatīvi optimizēto ģeometriju un paaugstināto precizitāti. Šis ir viens no laiktīlpīgākiem aprēķiniem, jo tas prasa $N \times 3$ pilnas enerģijas aprēķinu, kur N ir atomu skaits šūnā (simetriski)

No aprēķinātas Hesa matricas var novērtēt atomu termiskās kustības, darbā [P8] šis parametrs tika izmantots, lai parādīt cik tālu izpaužas defekta ietekme. Anizotropas nobīdes parametri (ADP) dotajā temperatūrā tiek aprēķināti kā 3×3 tenzori U_A , kas saistīti ar katru atomu A šūnā. Katru 3×3 atomu tenzoru U_A var diagonalizēt kā $U_A E_A = e_A E_A$, kur e_A ir īpašvērtību diagonālā matrica. Ja trīs īpašvērtības ir pozitīvas, tad nemainīgas varbūtības virsmas ir elipsoīdi, kas ietver noteiktu atomu atrašanās vietas varbūtību. Elipsoīdu galveno asu garumi ir proporcionāli U_A īpašvērtībām e_1 , e_2 un e_3 , kas parasti ir izteiktas 10^{-4} \AA^2 [75].

3.3. Modeļa un aprēķinu parametru izvēle

Lai atrastu piemērotu aprēķinu shēmu, darba sākumā bija veikti aprēķini ar dažādiem funkcionāļiem, izmantojot pēc iespējas mazākas bāzes kopas (Al – efektīvais kodola pseidopotenciāls ar valences $3s^23p^1$ elektroniem, O – $6s-2111sp-1d$ [63]), resursu taupīšanas nolūkos. Aprēķinu rezultāti ir uzskaitīti Tabulā 3.1. Pēc šiem rezultātiem tika izvēlēts B3PW funkcionālis, kurš tika izmantots lielākai daļai aprēķinu. Pieaugot pieejamiem skaitļošanas resursiem, alumīnija bāzes kopa tika aizvietota ar lielāko $8s-511sp-1d$. $MgAl_2O_4$ aprēķiniem izmantoti tie paši aprēķinu parametri ar magnija $8s-511sp$ bāzes kopu [63].

Teorētiski aprēķinātās ideālā kristāla vibrācijas īpašības tika salīdzinātas ar eksperimentālajiem datiem (Tabula 3.2.).

3.1. tabula. Režģa parametri a un c , aizliegtās zonas platums un elastības konstantes ideālajam korundam, kas aprēķināti, izmantojot dažādus apmaiņas korelācijas funkcionāļiem. [P1]

Method (functional)	a, Å	$\Delta a,^*$ %	c, Å	$\Delta c,^*$ %	Band gap $\epsilon_g,^*$ eV	$\Delta \epsilon_g,^*$ %	Elastic constants, GPa [19]			
							C_{11}	$\Delta,^*$ %	C_{44}	$\Delta,^*$ %
Experimental	4.76 [27]		12.99 [27]		8.8 [31]		496.5		146.2	
B3PW	4.775	0.32	12.979	-0.02	8.39	-4.7	494.2	-0.5	146.4	0.2
B3LYP	4.792	0.67	13.036	0.41	8.55	-2.8	488.4	-1.6	139.5	-4.5
HSE-sol	4.744	-0.35	12.884	-0.75	8.25	-6.3	516.8	4.1	150.2	2.8
PBE	4.788	0.59	12.987	0.04	6.01	-31	469.5	-5.4	142.3	-2.6

* novirze no eksperimentālām vērtībām

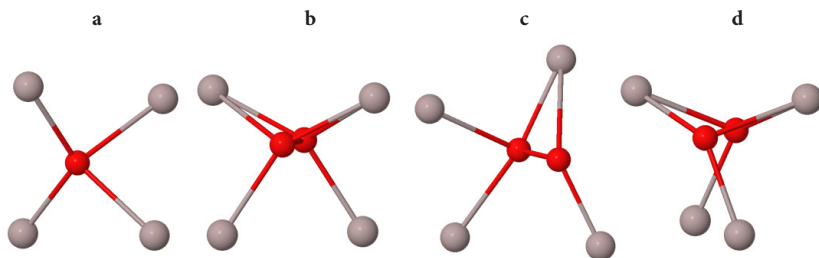
3.2. tabula. Ideālā $\alpha-Al_2O_3$ aprēķinātās un eksperimentālas Ramana un IR modas. Modu simetrija ir dota iekavās. [P8]

Raman, cm-1		IR, cm-1	
Calc.	Experimental	Calc.	Exp.
This work	Ref. [76]	This work	Ref. [77]
378 (E_g)	376	382 (E_u)	385
412 (A_{1g})	413	393 (A_{2u})	400
421 (E_g)	428	436 (E_u)	442
451 (E_g)	440	560 (E_u)	569
576 (E_g)	573	575 (A_{2u})	583
643 (A_{1g})	642	635 (E_u)	635
752 (E_g)	748		

4. GALVENIE REZULTĀTI

4.1. Skābekļa starpmezglu defektu struktūra un īpašības

Pirmais solis šajā darba bija noteikt neitrāla skābekļa starpmezglu defekta struktūru [P1, A1]. Vēlāk tika izpētīti arī citi lādiņa stāvokli: -1 , 0 , $+1$. Secināts, ka visos gadījumos starpmezglu skābeklis (O_i) ieņem pozīciju blakus regulāra režģa skābekļa atomam (O_{reg}) (4.1. att.).



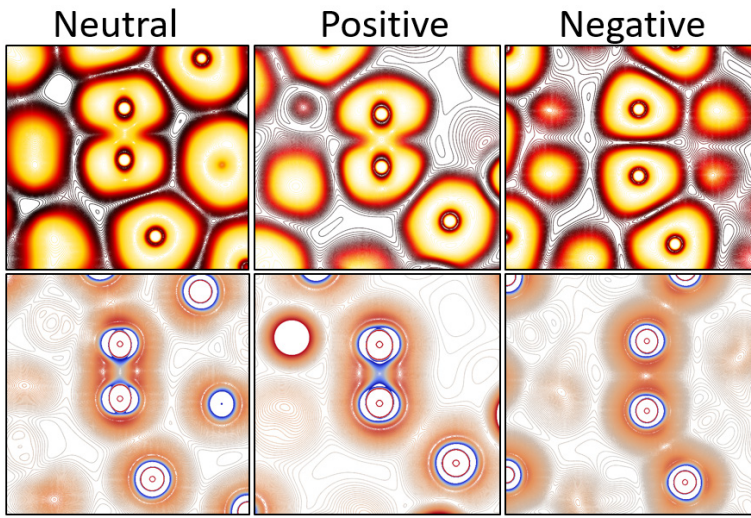
Attēls 4.1. Skābekļa pozīcija α - Al_2O_3 režģī: a) bez defekta (O_{reg}), b) neitrāls starpmezglu skābekļa defekts, c) pozitīvi lādēts un d) negatīvi lādēts.

4.1. tabula. Starpmezglu skābekļa defekta pamatīpašības dažādos lādiņa stāvokļos α - Al_2O_3 kristālos.

Defekts	O_{reg}	O_2^{2-} ($q = 0$)	O_2^{-} ($q = +1$)	O_2^{3-} ($q = -1$)
Lādiņš, e	-1.38	-0.74 / -0.74	-0.27 / -0.66	-1.05 / -1.05
d_{O-O} , Å	-	1.44	1.33	1.87
d_{O-Al} , Å	1.86, 1.97	1.85, 1.92	1.76 / 1.89, 2.04, 2.05	1.84, 1.85
Svārstību frekvence, cm^{-1}	-	1069	1183	963

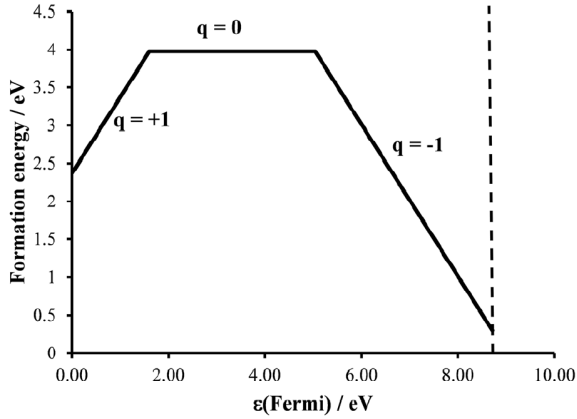
Aplūkojot visu defektu īpašības var secināt, ka dažiem no tiem ir daudz līdzīga ar skābekļa peroksīda O_2^{2-} un superoksīda O_2^{-} formām [78]. To var izsecināt gan no saišu garumiem, gan vibrācijas frekvencēm. Pozitīvi lādēts defekts izceļas arī ar to, ka tā gadījumā O_i un O_{reg} nav līdzvērtīgi un simetriski. Tika modelēta arī simetriskā forma, bet tās enerģija bija par 0.2 eV augstāka. Negatīvi lādēts defekts atšķiras no citiem ar lielāku saites garumu, kas nav tipiska plaši zināmām skābekļa savienojuma formām, bet līdzinās skābekļa formai augstā spiediena FeO_2 savienojumā, kur formāli pastāv O_2^{3-} jons un O-O saite ir 1.937 Å [79].

Tika analizēts elektronu blīvuma sadalījums, izmantojot elektronu lokalizācijas funkciju un elektrona blīvuma Laplasiānu (Att. 4.2). Elektronu lokalizācijas funkcija ir elektrona atrašanās varbūtības rādītājs atsaucies elektrona tuvumā, kas atrodas noteiktā punktā un ar tādu pašu spinu, un elektronu blīvuma Laplasiāns parāda atoma apvalka struktūru, kas kovalentas saites veidošanas un hibridizācijas rezultāta izmaiņā savu formu [80]. Neitrāla un pozitīvi lādēto defektu gadījumā ļoti labi var redzēt kopējo elektronu blīvumu starp diviem atomiem, kas liecina par saites izveidošanu. Negatīvi lādēts defekts neveido kopējo elektronu blīvumu, līdz ar to nevar teikt, ka veidojas molekulas tipa struktūra, bet divi atsevišķi atomi, kas iekārtojas kristāliskajā režģī.



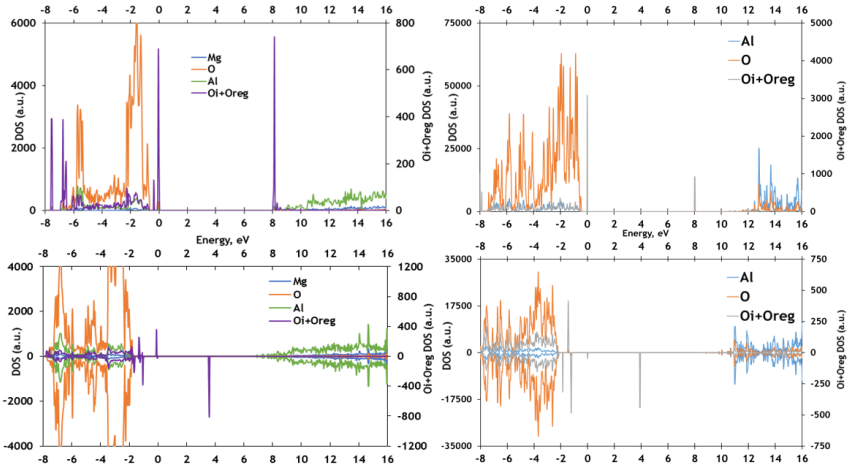
Attēls 4.2. Starpmezglu skābekļa defektu dažādos lādiņa stāvokļos. elektronu blīvuma 2D sadalījums, izmantojot lokalizācijas funkcijas (augšā) un elektrona blīvuma Laplasiānu (lejā).

Defektu veidošanas enerģija (Att. 4.3) tika aprēķināta visiem trim lādiņa stāvokļiem kā funkcija no Fermi enerģijas, kas tiek ņemta intervālā no valences zonas maksimuma ($\epsilon_{\text{Fermi}} = 0$) līdz vadāmības zonas minimumam. Parādīts, ka visiem trim stāvokļiem ir savs stabilitātes apgabals. O_2^- ($q = +1$) ir stabilāks pie zemākas Fermi enerģijas, kas ir raksturīgs caurumu tipa defektiem. Paredzami, ka diviem paramagnētiskiem defektiem ir mazāki stabilitātes apgabali, nekā diamagnetiskam O_2^{2-} ($q = 0$). Šis stāvoklis vēlāk arī tika novērots eksperimentāli, kur šim defektam tika identificēta absorbcijas josla pie 6.53 eV, bet defekts stāvoklī $q = +1$ veido absorbcijas joslu pie 5.61 eV, kā arī tika identificēts ar EPR metodes palīdzību [44, P8]. Tikmēr stāvoklis $q = -1$ varētu spēlēt svarīgo lomu defektu rekombinācijas procesā, kas tiks apskatīts vēlāk.



Attēls 4.3. Starpmezglu skābekļa defektu veidošanas enerģija atkarībā no Fermi enerģijas. Raustīta līnija norāda aizliegtās zonas platumu. [P8]

MgAl₂O₄ kristālos tika apskatīti tikai $q = 0$ un $q = -1$ stāvokļi. Defektu īpašības divos savienojumos ir ļoti līdzīgas, gan saišu garumi, gan lādiņa sadalījums. Kā piemēru var apskatīt blīvuma stāvokļa diagrammas defektiem abos kristālos (4.4. att.). Gan α -Al₂O₃, gan MgAl₂O₄ neitrāls ($q = 0$) defekts veido aizņemtos stāvokļus uzreiz ap valences zonas maksimumu un vakantos 8 eV augstāk. Negatīviem defektiem diagramma nedaudz atšķiras, bet kopumā to īpašības ir arī ļoti līdzīgas.

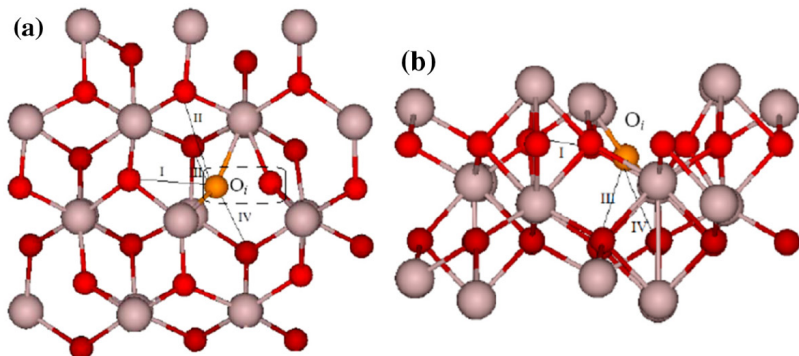


Attēls 4.4. Stāvokļu blīvuma diagramma MgAl₂O₄ (pa kreisi) un α -Al₂O₃ (pa labi) ar neitrālo (augšā) un negatīvi lādēto (apakšā) skābekļa starpmezglu defektu. O_i+O_{reg} parāda skābekļa defektu radītos stāvokļus, O – regulāro skābekļa jonu stāvokļus. [P7]

4.2. Skābekļa starpmezglu defektu migrācija kristāliskajā režģī

4.2.1. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pēc skābekļa starpmezglu defekta struktūras noteikšanas var modelēt šī defekta migrāciju kristāliskajā režģī. Tika pieņemts, ka defekts kustas caur režģī lēcienveidīgi, katra posma ieņemot pamatstāvokli.

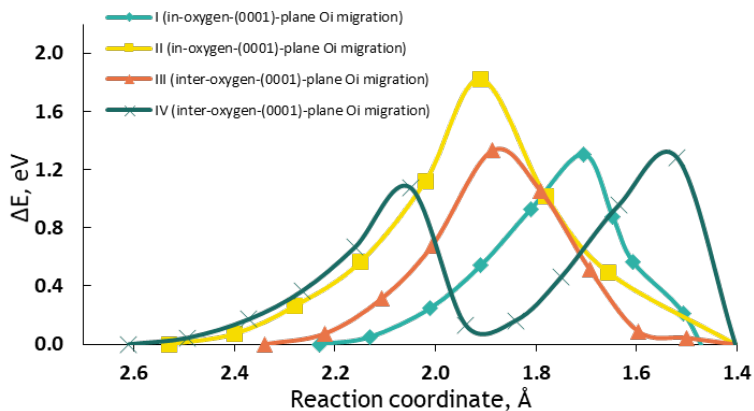


Attēls 4.5. Četri iespējamie migrācijas ceļi neitrālā starpmezglu skābekļa atoma $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ režģī, skats no augšas (0001) (a) un no malas (b). Trajektorijas parāda migrācijas virzienu. I un II ceļš ir “plaknē”, bet III un IV – starpplaknē. [P2]

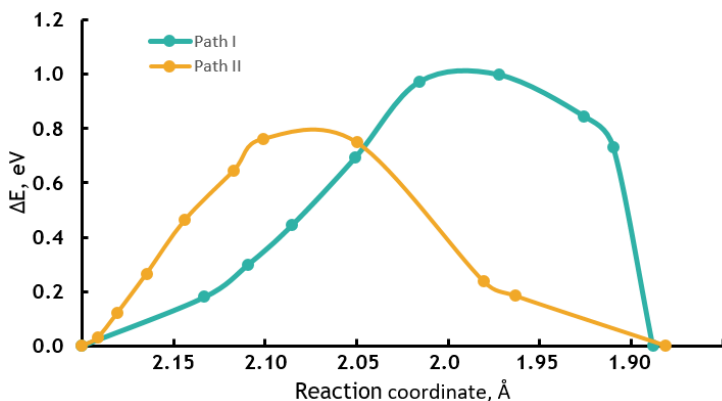
Par trajektorijām tika izvēlēti virzieni tuvāko skābekļa atomu virziena (4.5. att.). Trajektorijas I un II sākas un beidzas tajā pašā (0001) plaknē, kamēr trajektorijas III un IV iet starp divām tuvākajām plaknēm. Sākotnējais migrācijas lēcienu garumi mainās šādā secībā: $d_I < d_{III} < d_{II} < d_{IV}$.

Trīs no četriem enerģijas liknēm, iegūtas izmantojot *Distinguished Reaction Coordinate* metodi, kas parādīti 4.5. attēlā, šķērso vienu barjeru, savukārt enerģijas likni IV raksturo dubultbarjeras profils, kur pirma barjera ir saistīta ar $O_i\text{-}O_{\text{reg}}$ struktūras pagriešanu par 90 grādiem, un tikai pēc tam notiek vienas saites saraušana un jauna saites izveide. Aprēķinātā migrācijas barjeras vērtība ir ~ 1.3 eV, kas ir praktiski vienāda trim no četrām trajektorijām. Šī vērtība ir ļoti līdzīga tai, kas aprēķināta MgO gadījumam. Bet aprēķinātā barjera ir lielāka, nekā tas ir novērots eksperimentos – 0.2–0.9 eV, atkarība no apstāšanās veida un devas [22]. Līdz ar to bija jāizskata cits modelis.

Ņemot vērā skābekļa starpmezglu defekta īpašības dažādos lādiņa stāvokļos un eksperimentālos novērojumus $q = -1$ defekta migrācija tika pētīta nākamā. No elektronu blīvuma analīzes varēja izsecināt ka šajā stāvoklī O–O saite ir vājākā, līdz ar to migrācijas barjerai jābūt zemākai.



Attēls 4.6. Reakcijas koordinātu diagramma četriem starpmezglu skābekļa atoma migrācijas ceļiem I, II, III un IV korundā (4.5. att.) un aprēķinātās enerģijas barjeras. [P2]

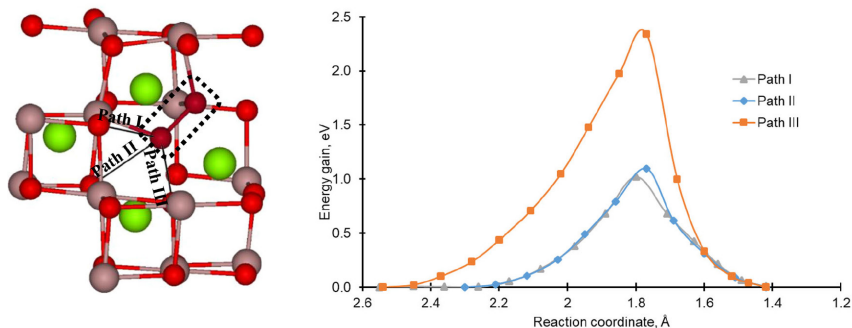


Attēls 4.7. Reakcijas koordinātu diagramma diviem negatīvi lādētam starpmezglu skābekļa atoma migrācijas ceļiem un aprēķinātās enerģijas barjeras. [P6]

Darbā [P6] tika apskatītas četras trajektorijas. Bet veiksmīgi modelēt izdevās tikai divas, kas parādītas 4.7 attēlā. Aprēķinu grūtības galvenokārt ir saistītas ar to, ka migrācijas laikā papildus elektrons nevar tik viegli lokalizēties, kā arī lielākas sākotnējās O–O distancēs dēļ dažās trajektorijās O_i atoms migrācijas laikā atrodas ļoti tuvu citiem joniem. Aprēķināta barjeras vērtība ir ~0.8 eV, kas labi saskan ar eksperimentāliem novērojumiem.

4.2.2. $MgAl_2O_4$

Špineļa gadījumā arī tika apskatīta migrācija divu tipa defektiem. Neitrālam defektam migrācijas ceļi un aprēķinātās enerģijas liknes ir parādītas 4.8. attēlā. Trīs regulāri skābekļa atomi, kas ir vistuvāk O_i (līdz 2.5 Å attālumā), tika izvēlēti kā gala pozīcija migrācijai. Migrācijas ceļus var raksturot kā viendimensionālu migrāciju: ceļš I atrodas <100> virzienā, II un III ceļi ir orientēti <110> virzienā. Visi ceļi atklāj skaidru enerģijas barjeru un beidzas ar jauna O–O pāra veidošanos ar parasto skābekļa atomu.

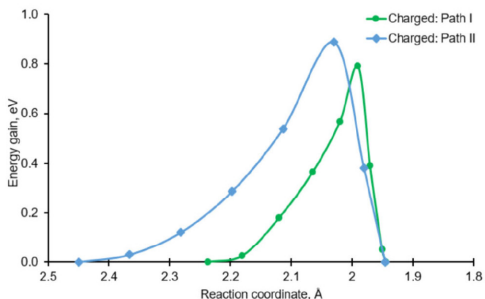
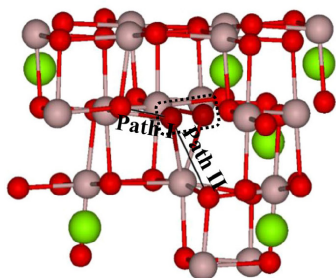


Attēls 4.8. Pa kreisi: 113 atomu superšūnas fragments ar trim neitrāla O_i migrācijas ceļiem špineļa kristālā. Pa labi: reakcijas koordinātu diagrammu trim migrācijas ceļiem un aprēķinātās enerģijas barjeras. [P7]

Aprēķinātās barjeras ir no 1.0 līdz 2.4 eV. Sīkāk aplūkojot III trajektorijas maksimuma punktu, skaidri redzams, ka enerģijas barjeras pieaugums notiek spēcīgas mijiedarbības ar Mg jonu dēļ. Tajā pašā laikā O–O saišu garumi un elektroniskā struktūra ir ļoti līdzīgi I un II trajektorijām. Vienīgā atšķirība ir mijiedarbība ar Mg jonu, nevis Al jonu. Šis efekts varētu būt īpaši svarīgs ar Mg bagātiem špineļiem, kur bieži sastopami antisaita defekti Mg_{Al} , kas var ietekmēt skābekļa migrāciju.

Migrācijas barjeras ir mazākas, nekā aprēķinātās neitrāliem starpmezglu skābekļa atomiem korundā (1.3 eV) un MgO (1.45 eV). Ja pieņemam, ka neitrālo skābekļa atomu migrācijas ierobežojošais solis ir O–O saites pārrāvums, var secināt, ka asimetriska apkārtne špineli varētu samazināt šīs saites enerģiju.

Atšķirībā no neitrāla O_p , negatīvi lādēts O_i jons špineli simetriski aizņem regulāru skābekļa vietu: katrs no diviem skābekļa atomiem veido kovalentās saites ar 2 Al atomiem un vienu jonu saiti ar Mg atomu. Starp tuvākiem skābekļa atomiem pastāv divi simetriski nelīdzvērtīgi migrācijas ceļi starpmezglu atomu migrācijai (4.9. att.).

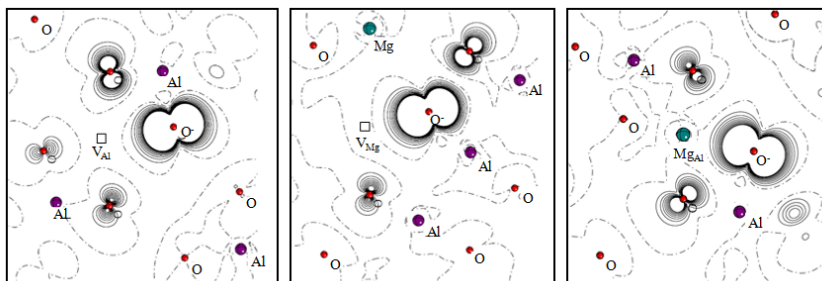


Attēls 4.9. Pa kreisi: 113 atomu superšūnas fragments ar diviem negatīvi lādētiem O_i migrācijas ceļiem špineļa kristālā. Pa labi: reakcijas koordinātu diagramma diviem migrācijas ceļiem un aprēķinātās enerģijas barjeras. [P7]

Līdzīgi kā neitrāla O_i atoma migrācijas gadījumā, trajektorija I ir orientēta $\langle 100 \rangle$ virzienā un trajektorija II pa $\langle 110 \rangle$. Aprēķinātie migrācijas ceļi uzrāda mazākas enerģijas barjeras 0.8–0.9 eV nekā neitrālajam O_i . Diemžēl darba laikā netika atrasti literatūras eksperimentālie dati par skābekļa defektu rekombināciju špineļu kristālos.

4.3. Špineļa antisaitu defektu īpašības un EPR parametru aprēķini

Špineļa kristāliem tika aprēķinata serija EPR aktīvo defektu, kuri bija eksperimentāli novēroti [49]: $V_1 (= V_{Al}^{2-} + O^-)$, $V_2 (= V_{Mg}^{1-} + O^-)$ un $V^{22} (= Mg_{Al}^0 + O^-)$. Blakus katram defektam atrodas O^- ar lokalizēto caurumu, kas arī dod EPR signālu. Spina blīvuma sadalījums ir parādīts attēlā 4.10, kur skaidri var redzēt cauruma lokalizāciju un skābekļa jona, un nelielu spina blīvumu uz blakus esošiem skābekļa joniem.



Attēls 4.10. 2D spina blīvuma karte V_{Al} , V_{Mg} un Mg_{Al} defektiem.

Aprēķinātie EPR parametri (tabula 4.2) uzrada gandrīz vienādas hipersikstruktūras (Hyperfine Structure, HFS) tensora sastāvdaļas, kas tika apspriestas [49], un šeit tās ir apstiprinātas visiem trim V-centru gadījumiem, neskatoties uz zemu simetriskumu. Jāņem vērā, ka V_1 un V_{22} centri tika aprēķināti bez simetrijas ierobežojumiem. Kamēr relatīva aprēķina kļūda var šķist liela, absolūta starpība 0.2 mT ir maza, un ir aprēķinu metodes precizitātes robežās.

4.2. tabula. Aprēķinātie HFS parametri V defektiem špineli. Eksperimentālas vērtības [49] ir norādītas iekavās HFS parametri attiecas uz alumīnija joniem, kas atrodas blakus O^- .

Defekts	A_{iso} / mT	A_x / mT	A_y / mT	A_z / mT
V_1	-0.60	-0.63 (0.86)	-0.65 (0.86)	-0.68 (0.93)
V_2	-0.71	-0.72	-0.71	-0.60
V_{22}	-0.58	-0.62 (0.45)	-0.60 (0.45)	-0.63 (0.46)

Mēs aprēķinājām veidošanās enerģijas (4.10 att.) vakancēm un antisaita defektam dažādos lādiņa stāvokļos. V_1 centrs atbilst -2 Al vakancei, lādiņa stāvoklis -1 Mg vakancei atbilst V_2 centram, un neitrālam Mg_{Al} antisaita defektam atbilst V_{22} centrs. Kā gaidīts, katjonu vakancēm veidošanās enerģijas ir viszemākas augstākā lādiņa stāvokļos (4.11 att.). Kopējais attēls liecina, ka abu katjonu veidošanās enerģijas ir tuvas atbilstošajos lādiņa stāvokļos. Tikai Al vakances lādiņa stāvokļa -3 parādīšanās padara šo vakanci enerģētiski labvēlīgāku salīdzinājumā ar Mg vakanci ar lādiņa stāvokli -2 . Taču antisaita defekta veidošanās ir vienmēr izdevīgākā, bet tas neizslēdz citu defektu veidošanos.

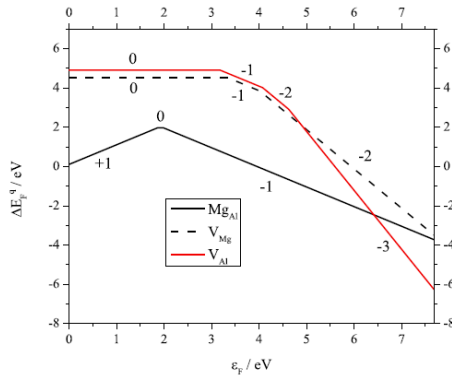
we do not observe significant expansion in contrast to [24].

in density maps, oxygen atoms on larger o not contain the holes. So, this part of the ghbours of O^- is not delocalized over a localize on them. In Table 3 we present rental values from [1] for a comparison. the hyperfine coupling tensor were dised here for all the three cases of V-centres percells. It indicated independence of the metic field. Notice that the V_1 and V_{22} he supercells without imposing the symic contribution A^{iso} should be larger than le interaction B [19]. However, we

V -centres in $MgAl_2O_4$. Q and M the effective moment of oxygen ion with the localized

Q/e	M/ μ_B
-0.92	0.78

favourable in comparison with the Mg vacancy with the charge state -2 . However, our main interest lies in the O^- ion (i.e. a single hole

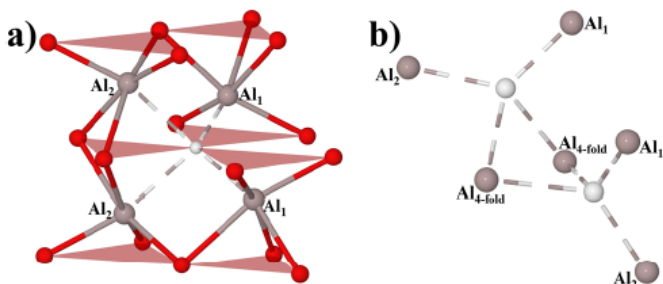


Attēls 4.11. Veidošanās enerģijas V_{Al} , V_{Mg} un Mg_{Al} defektiem atkarībā no Fermi enerģijas.

4.4. Punktveida defektu inducēto vibrācijas modu noteikšana α - Al_2O_3 kristālos

Pēdējā darba posmā tika apskatītas F-centru vibrācijas īpašības α - Al_2O_3 kristālos. Salīdzinājumā ar starpmezglu defektiem F-centru struktūra ir daudz vienkāršākā (4.12 att.), bet inducēto vibrācijas modu identifikācija ir sarežģītāka. Kopumā bija aplūkoti divi defekti trīs lādiņā stāvokļos, visi no tiem ir novēroti eksperimentāli ar optiskām metodēm [32].

Darba [P8] rezultāti par defektu īpašībām ir apkopoti 4.3 tabulā.

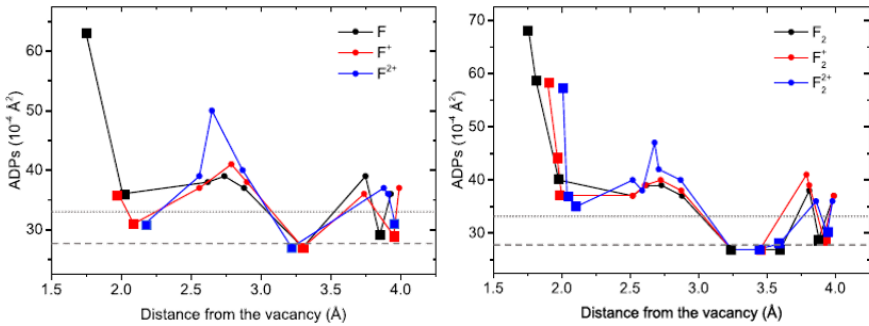


Attēls 4.12. Schematisks F (a) un F₂ (b) centru attēlojums α - Al_2O_3 struktūrā. Al₁ un Al₂ atrodas dažādos attālumos no defekta.

Tabula 4.3. Aprēķinātie attālumi no vakances vietas līdz tuvākajiem Al atomiem ($d_{\text{V-Alk}}$, Å), Al–O saites garuma intervāli Al atomiem ap vakanci ($d_{\text{Alk-O}}$, Å), lādiņš (q , |e|) un magnētiskais moments (μ , μ_B), kas ir lokalizēts vakancē pēc Mullikena analīzes rezultātiem. Defektu modas (cm^{-1}) tika identificētas pēc izotopu aizvietošanas analīzes.

Defekts	$d_{\text{V-Alk}}$	$d_{\text{Alk-O}}$	q	μ	Defektu modas
F	Al ₁ : 1.75	Al ₁ : 1.88–2.10	1.46	0	146, 181, 231, 234, 252, 518
	Al ₂ : 2.01	Al ₂ : 1.85–1.97			
F ⁺	Al1: 1.98	Al ₁ : 1.85–1.96	0.87	0.66	214, 246, 248, 257, 830, 839
	Al2: 2.10	Al ₂ : 1.80–1.98			
F ²⁺	Al1: 2.17	Al ₁ : 1.79–1.95	0.25	0	714, 721, 848, 873, 891, 896
	Al2: 2.17	Al ₂ : 1.76–1.99			
F ₂	Al1: 1.75	Al ₁ : 1.88–2.09	2.93	0	179, 231, 233, 238, 251, 335, 482
	Al2: 1.81	Al ₂ : 1.87–2.04			
		Al _{4-fold} : 1.86–1.97			
F ₂ ⁺	Al1: 1.90	Al ₁ : 1.85–1.96	2.3	0.68	184, 241, 243, 253, 337, 543
	Al2: 1.97	Al ₂ : 1.85–1.95			
		Al _{4-fold} : 1.84–1.97			
F ₂ ²⁺	Al1: 2.01	Al ₁ : 1.84–1.96	1.64	0	123, 184, 242, 250, 255, 835
	Al2: 2.11	Al ₂ : 1.83–1.98			
		Al _{4-fold} : 1.78–1.91			

Vispirms tika analizēta atomu relaksācija ap defektu centriem. Novērotas līdzīgas tendences mono- un dimeru defektu relaksācijā. Lai identificētu defektu modas starp vairākām citām modām (aprēķins tika veikts 270 atomu lielā superšūnā bez simetrijas operatoriem) tika izmantota izotopu aizvietošanas analīze. Visi alumīnija atomi (^{27}Al) ap defektiem tika aizvietoti ar smagāku ^{29}Al . Tas izraisa visu ar šiem atomiem saistīto modu frekvenci nobīdi pie zemākām vērtībām (vienādojums 3.2). No visiem rezultātiem ļoti izceļas F^{2+} defekts, kura inducētās modas ir 700–900 cm^{-1} reģionā. Lai izskaidrotu šo tika apskatīti atomu anizotropās nobīdes parametri (4.13 att.).



Attēls 4.13. Anizotropās nobīdes parametri (ADP) alumīnijā (kvadrāti) un skābekļa (apļi) atomiem ap defektiem. Horizontālas pārtraukta un punktveida *līnijas apzīmē* izotopu nobīdes parametrus alumīnijam un skābeklim ideālā kristālā.

Ideālā korundā skābekļa un alumīnija ADP ir gandrīz izotropi, ar nelielu pagarinājumu gar z ass. Tika konstatēts, ka elipsoīdi ir stipri anizotropi defektu virzienā, šeit trīs termisko elipsoīdu pusasu maksimālās vērtības tiek vizualizētas kā skābekļa un alumīnija atomu attāluma funkcija no vakances. Kā jau varēja gaidīt, F-centra gadījumā diviem Al atomiem, kas ir vistuvāk vakancei, ADP ir gandrīz trīs reizes lielāks nekā ideālā kristālā, bet pārējiem diviem Al atomiem ir daudz mazāks termiskais elipsoīds, līdzīgs kā alumīnija atomiem pie F^+ un F^{2+} defektiem. Otrs interesantais novērojums, kas atklāts, pētot ADP, ir skābekļa atomu termiskā kustība otrajā koordinācijas sfērā (attālums 2.4 Å) F^{2+} centra defektam: šeit tiem ir daudz lielāki elipsoīdi nekā citos defektos. ADP analīze atbilst iepriekš minētajiem apsvērumiem par Al–O saišu izmaiņām. Inducētās modas zemo frekvenču reģionā F-centram ir saistītas ar īsāku Al–vakances attālumu (un līdz ar to garākām Al–O saitēm). Gluži pretēji, inducētās modas augsto frekvenču reģionā (700–900 cm^{-1}) F^{2+} -centram ir saistītas ar garākiem Al–vakances attālumiem un skābekļa atomu iesaistīšanos termiskajā kustībā īsāku Al–O saišu dēļ.

5. KOPSAVILKUMS

Šis promocijas darbs ir sistematizēts pētījums par punktveida defektiem oksīdu materiālos $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un MgAl_2O_4 , kur īpaša uzmanība ir veltīta skābekļa defektiem un ar to saistītiem procesiem. Izvēlēta metode – hibrida DFT ar LCAO pieeju – tika pārbaudīta pēc vairākiem pamatparametriem, tādiem kā režģa parametri, elastības modulis, vibrācijas frekvences. Aprēķinu rezultāti labi saskan ar eksperimentāliem rezultātiem, kas tika iegūti darba laikā EUROfusion projektu ietvaros. Efektīvs aprēķinu un eksperimentālu rezultātu salīdzinājums ļāva dziļāk izprast Al_2O_3 un MgAl_2O_4 punktveida defektu uzvedību, kas var būt arī attiecināma uz visu oksīdu materiālu klāstu.

Pirmo reizi tika noteiktas stabila intersticiālā skābekļa defekta konfigurācijas $-1/0/+1$ lādiņa stāvokļos Al_2O_3 kristālos. No defekta migrācijas modelēšanas rezultātiem secināts, ka defekta migrācija notiek 0 vai -1 stāvoklī. Kamēr pamatstāvoklī defekts, visticamāk, eksistē $+1$ un 0 stāvokļos, ko pierada eksperimentālie dati. No tā var secināt, ka defektu aktivācija notiek ar elektronu satveršanu.

Ļoti līdzīgie rezultāti iegūti MgAl_2O_4 kristāliem. Diemžēl, pagaidām nav pieejami labi eksperimentālie dati par skābekļa migrāciju šajos kristālos. Aprēķinātās EPR aktīvo defektu elektroniskās īpašības, struktūra un EPR parametri labi saskan ar eksperimentāliem datiem.

Vakanču defektiem Al_2O_3 kristālos ir savas raksturīgas vibrācijas modas, kuras varētu novērot ar vibrācijas spektroskopijas metodēm. It īpaši, ja starojuma izraisīti defekti ir augstās koncentrācijās, un optiskas metodes vairs nav noderīgas absorbcijas piesātinājuma dēļ.

Visi darba rezultāti ir sistematizēti un nopublicēti. Tie tika izmantoti eksperimentālo rezultātu izskaidrošanai un apstiprināšanai. Darbā izmantotas metodes var tikt pielietotas radiācijas īpašību pētījumos arī citos materiālos.

6. GALVENĀS TĒZES

Izvēlētā pieeja korunda un magnija alumināta špineļa *ab initio* aprēķiniem tika pārbaudīta, salīdzinot ideāla kristāla īpašības ar pieejamajiem eksperimentālajiem un teorētiskajiem datiem.

- Skābekļa starpmezglu defekti $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un MgAl_2O_4 ir stabili neitrālā, pozitīvi vai negatīvi lādētā stāvoklī atkarībā no eksperimentāliem apstākļiem. Starpmezglu defektu migrācija notiek neitrāla vai negatīvi lādētā formā.
- V-centri, kas saistīti ar antisaita defektiem vai katjonu vakancēm MgAl_2O_4 kristālos un lokalizētiem caurumiem uz skābekļa joniem, rada dažādus EPR signālus, kurus var atšķirt un identificēt ar *ab initio* aprēķinu palīdzību.
- Visiem skābekļa defektiem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristālos ir savas raksturīgās un labi atšķiramas vibrācijas modas, kuras var novērot ar vibrācijas spektroskopijas metodēm. Modu vibrācijas frekvences ir atkarīgas no defekta lādiņa.

7. LITERATŪRA

7.1. Autora publikācijas par promocijas darba tēmu

- [P1] **Platonenko, A.**, Piskunov, S., Zhukovskii, Y. F., Kotomin, E. A., *Ab initio* simulations on Frenkel pairs of radiation defects in corundum, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, **77 (1)** (2015): 012001. IF = 0.53 (50% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana, atbildīgais autors)
- [P2] Zhukovskii, Y. F., **Platonenko, A.**, Piskunov, S., Kotomin, E. A., *Ab initio* simulations on migration paths of interstitial oxygen in corundum, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **374** (2016): 29–34. IF = 1.27 (70% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana)
- [P3] **Platonenko, A.**, Gryaznov, D., Piskunov, S., Zhukovskii, Y. F., Kotomin, E. A., Charged oxygen interstitials in corundum: first principles simulations, Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics, **13** (10–12) (2016): 932–936. IF = 0.81 (75% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana, atbildīgais autors)
- [P4] **Platonenko, A.**, Gryaznov, D., Zhukovskii, Y. F., Kotomin, E. A., *Ab initio* simulations on charged interstitial oxygen migration in corundum, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **435** (2018): 74–78. IF = 1.27 (75% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana, raksta sagatavošana iesniegšanai)
- [P5] **Platonenko, A.**, Gryaznov, D., Zhukovskii, Y. F., Kotomin, E. A., First Principles Simulations on Migration Paths of Oxygen Interstitials in MgAl_2O_4 , Physica Status Solidi (B) Basic Research, **256** (5) (2019): 1800282. IF = 1.48 (75% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana, raksta sagatavošana iesniegšanai)
- [P6] **Platonenko, A.**, Gryaznov, D., Kotomin, E. A., Lushchik, A., Seeman, V., Popov, A. I., Hybrid density functional calculations of hyperfine coupling tensor for hole-type defects in MgAl_2O_4 , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **464** (2020): 60–64. IF = 1.27 (50% no plānošanas un rakstīšanas, lielākas daļas aprēķinu veikšana)
- [P7] Seeman, V., Lushchik, A., Shablonin, E., Prieditis, G., Gryaznov, D., **Platonenko, A.**, Kotomin, E. A., Popov, A. I., Atomic, electronic and magnetic structure of an oxygen interstitial in neutron-irradiated Al_2O_3 single crystals, Scientific Reports, **10** (2020): 15852. IF = 4.58 (50% no teorētiskās raksta daļas plānošanas un rakstīšanas, visu *ab initio* aprēķinu veikšana)
- [P8] **Platonenko, A.**, Gryaznov, D., Popov, A. I., Dovesi, R., Kotomin, E. A., First principles calculations of the vibrational properties of single and dimer F-type centers in corundum crystals, Journal of Chemical Physics, **153** (2020): 134107. IF = 2.99 (80% no plānošanas un rakstīšanas, visu aprēķinu veikšana, atbildīgais autors)

7.2. Citas autora publikācijas

- [A1] Evarestov, R. A., **Platonenko, A.**, Gryaznov, D., Zhukovskii, Y. F., Kotomin, E. A., First-principles calculations of oxygen interstitials in corundum: A site symmetry approach, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19** (37) (2017): 25245–25251.
- [A2] Evarestov, R. A., **Platonenko, A.**, Zhukovskii, Y. F., Site symmetry approach applied to the supercell model of MgAl_2O_4 spinel with oxygen interstitials: Ab initio calculations, *Computational Materials Science*, **150** (2018): 517–523.
- [A3] **Platonenko, A.**, Mackrodt, W. C., Dovesi, R., The Electronic Structures and Energies of the Lowest Excited States of the N_s^0 , N_s^+ , N_s^- and $\text{N}_s\text{-H}$ Defects in Diamond, (2023) *Materials*, **16** (5), 1979
- [A4] Usseinov, A., **Platonenko, A.**, Koishybayeva, Z., Akilbekov, A., Zdorovets, M., & Popov, A. I. Pair vacancy defects in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystal: Ab initio study, (2022) *Optical Materials: X*, 100200.
- [A5] Mackrodt, W. C., **Platonenko, A.**, Dovesi, R., Self-trapped excitons in diamond: A Δ -SCF approach, (2022) *Journal of Chemical Physics*, **157** (8), 084707.
- [A6] El-Kelany, K. E., Pascale, F., **Platonenko, A.**, Ferrari, A. M., Dovesi, R., Quantum mechanical simulation of various phases of KVF_3 perovskite (2022) *Journal of Physics Condensed Matter*, **34** (28), 285401.
- [A7] Krasnenko, V., Rusevich, L. L., **Platonenko, A.**, Matrikov, Y. A., Sokolov, M., Kotomin, E. A., Water Splitting on Multifaceted SrTiO_3 Nanocrystals: Calculations of Raman Vibrational Spectrum (2022) *Materials*, **15** (12), 4233.
- [A8] Pascale, F., Doll, K., **Platonenko, A.**, Rérat, M., Dovesi, R., The role of spin density for understanding the superexchange mechanism in transition metal ionic compounds. The case of KMF_3 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) perovskites (2022) *Physical Chemistry Chemical Physics*, **24** (21), pp. 12950–12960.
- [A9] **Platonenko, A.**, Pascale, F., El-Kelany, K. E., Gentile, F. S., Dovesi, R., The effect of charge and spin state on the Infrared spectra and hyperfine coupling constants of point defects in Silicon (2022) *Physica B: Condensed Matter*, **626**, 413499.
- [A10] Usseinov, A., Koishybayeva, Z., **Platonenko, A.**, Pankratov, V., Suchikova, Y., Akilbekov, A., Zdorovets, M., Purans, J., Popov, A. I., Vacancy defects in Ga_2O_3 : First-principles calculations of electronic structure (2021) *Materials*, **14** (23), 7384.
- [A11] Gentile, F. S., Diana, R., Panunzi, B., Caruso, U., **Platonenko, A.**, Pascale, F., Dovesi, R. Vibrational analysis of paraelectric–ferroelectric transition of linbo_3 : An ab-initio quantum mechanical treatment (2021) *Symmetry*, **13** (9), 1650.
- [A12] **Platonenko, A.**, Colasuonno, F., Gentile, F. S., Pascale, F., Dovesi, R., Oxygen and vacancy defects in silicon. A quantum mechanical characterization through the IR and Raman spectra (2021) *Journal of Chemical Physics*, **154** (17), 174707.
- [A13] **Platonenko, A.**, Gentile, F. S., Pascale, F., D'Arco, P., Dovesi, R., Interstitial carbon defects in silicon. A quantum mechanical characterization through the infrared and Raman spectra (2021) *Journal of Computational Chemistry*, **42** (12), pp. 806–817.

- [A14] Usseinov, A., Koishybayeva, Z., **Platonenko, A.**, Akilbekov, A., Purans, J., Pankratov, V., Suchikova, Y., Popov, A. I., Ab-Initio Calculations of Oxygen Vacancy in Ga₂O₃ Crystals (2021) *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, **58** (2), pp. 3–10.
- [A15] Colasuonno, F., Gentile, F. S., Mackrodt, W., Ferrari, A. M., **Platonenko, A.**, Dovesi, R., Interstitial defects in diamond: A quantum mechanical simulation of their EPR constants and vibrational spectra (2020) *Journal of Chemical Physics*, **153** (2), 024119.
- [A16] Di Palma, G., Kirtman, B., Gentile, F. S., **Platonenko, A.**, Ferrari, A. M., Dovesi, R., The VN₂ negatively charged defect in diamond. A quantum mechanical investigation of the EPR response (2020) *Carbon*, **159**, pp. 443–450.
- [A17] Gentile, F. S., **Platonenko, A.**, El-Kelany, K. E., Rérat, M., D'Arco, P., Dovesi, R., Substitutional carbon defects in silicon: A quantum mechanical characterization through the infrared and Raman spectra (2020) *Journal of Computational Chemistry*, **41**, 17, pp. 1638–1644.
- [A18] **Platonenko, A.**, Popov, A. I., Structural and electronic properties of β-NaYF₄ and β-NaYF₄:Ce³⁺ (2020) *Optical Materials*, **99**, 109529.
- [A19] **Platonenko, A.**, Gentile, F. S., Maul, J., Pascale, F., Kotomin, E. A., Dovesi, R., Nitrogen interstitial defects in silicon. A quantum mechanical investigation of the structural, electronic and vibrational properties (2019) *Materials Today Communications*, **21**, 100616.
- [A20] **Platonenko, A.**, Gentile, F. S., Pascale, F., Ferrari, A. M., D'Amore, M., Dovesi, R., Nitrogen substitutional defects in silicon. A quantum mechanical investigation of the structural, electronic and vibrational properties (2019) *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21** (37), pp. 20939–20950.
- [A21] **Platonenko, A.**, Piskunov, S., Bocharov, D., Zhukovskii, Y. F., Evarestov, R. A., Bellucci, S., First-principles calculations on Fe-Pt nanoclusters of various morphologies (2017) *Scientific Reports*, **7** (1), 10579.
- [A22] Orola, L., Veidis, M. V., Sarcevic, I., Actins, A., Belyakov, S., **Platonenko, A.**, The effect of pH on polymorph formation of the pharmaceutically active compound tianeptine (2012) *International Journal of Pharmaceutics*, **432** (1–2), pp. 50–56.

7.3. Literatūras saraksts

1. Collaboration, Atlas. Combined search for the Standard Model Higgs boson using up to 4.9 fb⁻¹ of pp collision data at sqrt(s) = 7 TeV with the ATLAS detector at the LHC. *Physical Letters. B* **710** (2012): 49–66.
2. Collaboration, C. M. S. Combined results of searches for the Standard Model Higgs boson in pp collisions at sqrt(s) = 7 TeV. *Phys. Lett. B* **710** (2012): 26–48.
3. Chason, E., Ion beams in silicon processing and characterization. *Journal of Applied Physics* **81** (1997): 6513–6561.
4. Schulz-Ertner, Daniela, and Hirohiko Tsujii. Particle Radiation Therapy Using Proton and Heavier Ion Beams. *Journal of Clinical Oncology* **25** (2007): 953–964.

5. Stoneham, A., and R. Smoluchowski. Theory of Defects in Solids: Electronic Structure of Defects in Insulators and Semiconductors. *Physics Today* **29** (2001): 62–62.
6. Henderson, Brian. Anion vacancy centers in alkaline earth oxides. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **9** (1980): 1–60.
7. Stuchbery, Andrew, and Eva Bezakova. Thermal-Spike Lifetime from Picosecond-Duration Preequilibrium Effects in Hyperfine Magnetic Fields Following Ion Implantation. *Physical Review Letters* **82** (1999): 3637–3640.
8. Kenik, E., and T. Mitchell. Orientation dependence of the threshold displacement energy in copper and vanadium. *Philosophical Magazine* **32** (1975): 815–831.
9. Nordlund, K., J. Wallenius, and L. Malerba. Molecular dynamics simulations of threshold displacement energies in Fe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **246** (2006): 322–332.
10. Xiao, H., Threshold displacement energy in GaN:Ab initiomolecular dynamics study. *Journal of Applied Physics* **105** (2009): 123527.
11. Norgett, M., M. Robinson, and I. Torrens. A proposed method of calculating displacement dose rates. *Nuclear Engineering and Design* **33** (1975): 50–54.
12. Broom, T. Lattice defects and the electrical resistivity of metals. *Advances in Physics* **3** (1954): 26–83.
13. Nordlund, Kai, Primary radiation damage: A review of current understanding and models. *Journal of Nuclear Materials* **512** (2018): 450–479.
14. Zinkle, S., and C. Kinoshita. Defect production in ceramics. *Journal of Nuclear Materials* **251** (1997): 200–217.
15. Wendler, E., K. Gärtner, and W. Wesch. Comparison of ion-induced damage formation in and MgO. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **266** (2008): 2872–2876.
16. Hendricks, R., J. Schelten, and W. Schmatz. Studies of voids in neutron-irradiated aluminium single crystals: II. Small-angle neutron scattering. *Philosophical Magazine* **30** (1974): 819–837.
17. Mota, F., Ortiz, C. J., Vila, R., Casal, N., Garcia, A., & Ibarra, A., Calculation of damage function of Al₂O₃ in irradiation facilities for fusion reactor applications. *Journal of Nuclear Materials* **442** (2013): S699–S704.
18. Serikov, A., Bertalot, L., Clough, M., Fischer, U., & Suarez, A Neutronics analysis for ITER cable looms. *Fusion Engineering and Design* **96–97** (2015): 943–947.
19. Itoh, N., and K. Tanimura. Formation of interstitial-vacancy pairs by electronic excitation in pure ionic crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **51** (1990): 717–735.
20. Lushchik, Ch, and A. Lushchik. Evolution of Anion and Cation Excitons in Alkali Halide Crystals. *Physics of the Solid State* **60** (2018): 1487–1505.
21. Zinkle, S., and L. Snead. Opportunities and limitations for ion beams in radiation effects studies: Bridging critical gaps between charged particle and neutron irradiations. *Scripta Materialia* **143** (2018): 154–160.

22. Popov, A. I. Lushchik, A., Shablonin, E., Vasil'chenko, E., Kotomin, E. A., Moskina, A. M., & Kuzovkov, V. N, Comparison of the F-type center thermal annealing in heavy-ion and neutron irradiated Al₂O₃ single crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **433** (2018): 93–97.
23. Valbis, J., and N. Itoh. Electronic excitations, luminescence and lattice defect formation in α -Al₂O₃ crystals. *Radiation Effects and Defects in Solids* **116** (1991): 171–189.
24. Stathopoulos, A., and G. Pells. Damage in the cation sublattice of α -Al₂O₃ irradiated in an HVEM. *Philosophical Magazine A* **47** (1983): 381–394.
25. Evans, B., A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in α -Al₂O₃: their relation to radiation-induced electrical degradation. *Journal of Nuclear Materials* **219** (1995): 202–223.
26. Averback, R., Ehrhart, P., Popov, A. I., and Sambeek, A. V., Defects in ion implanted and electron irradiated MgO and Al₂O₃. *Radiation Effects and Defects in Solids* **136** (1995): 169–173.
27. Lutterotti, L., and P. Scardi. Simultaneous structure and size\textendashstrain refinement by the Rietveld method. *J. Appl. Crystallogr* **23** (1990): 246.
28. Pells, G., and D. Philips. Radiation damage of α -Al₂O₃ in the HVEM. *Journal of Nuclear Materials* **80** (1979): 207.
29. Agnew, P. Displacement thresholds in sapphire. *Philos. Mag. A* **65** (1992): 355.
30. Evans, B., and Cain, L., A cation vacancy center in crystalline Al₂O₃. *Radiation Effects and Defects in Solids* **134** (1995): 329–332.
31. Evans, B., Pogatschnik, G., and Chen, Y., Optical properties of lattice defects in α -Al₂O₃. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **91** (1994): 258–262.
32. Shablonin, E., Popov, A. I., Prieditis, G., Vasil'chenko, E., and Lushchik, A., Thermal annealing and transformation of dimer F centers in neutron-irradiated Al₂O₃ single crystals. *Journal of Nuclear Materials* **543** (2021): 152600.
33. Popov, A. I., Lushchik, A., Shablonin, E., Vasil'chenko, E., Kotomin, E. A., Moskina, A. M., and Kuzovkov, V. N. Comparison of the F-type center thermal annealing in heavy-ion and neutron irradiated Al₂O₃ single crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **433** (2018): 93–97.
34. Kotomin, E. A., Kuzovkov, V. N., Popov, A. I., and Vila, R., Kinetics of F center annealing and colloid formation in Al₂O₃. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **374** (2016): 107–110.
35. Kotomin, E., and A. Popov. Radiation-induced point defects in simple oxides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **141** (1998): 1–15.
36. Hine, N. D. M., Frensch, K., Foulkes, W. M. C., and Finnis, M. W., Supercell size scaling of density functional theory formation energies of charged defects. *Physical Review B* **79** (2009): 24112.

37. Brudevoll, T., E. Kotomin, and N. Christensen. Interstitial-oxygen-atom diffusion in MgO. *Physical Review B* **53** (1996): 7731–7735.
38. Evarestov, R., P. Jacobs, and A. Leko. Oxygen interstitials in magnesium oxide: A band-model study. *Physical Review B* **54** (1996): 8969.
39. Sokol, A., A. Walsh, and C. Catlow. Oxygen interstitial structures in close-packed metal oxides. *Chemical Physics Letters* **492** (2010): 44.
40. Yuan, Y., Jiang, M., Zhao, F. A., Chen, H., Gao, H., Xiao, H. Y., Xiang, X. and Zu, X. T., Ab initio molecular dynamics simulation of low energy radiation responses of α -Al₂O₃. *Scientific Reports* **7** (2017): 1–11.
41. Halliburton, L., and L. Kappers. Radiation-induced oxygen interstitials in MgO. *Solid State Communications* **26** (1978): 111–114.
42. Hall, T. Studies of neutron irradiation damage in CaO. II. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **9** (1975): 1369–1379.
43. Seeman, V., Reifman, S., Lehto, T., & Haldre, Ü, Family of O₂⁻ Centres in SrO Crystals. *physica status solidi (b)* **102** (1980): 459–465.
44. Lushchik, A., Kuzovkov, V. N., Kudryavtseva, I., Popov, A. I., Seeman, V., Shablonin, E., and Kotomin, E. A. The Two Types of Oxygen Interstitials in Neutron-Irradiated Corundum Single Crystals: Joint Experimental and Theoretical Study. *physica status solidi (b)* (2021): 2100317.
45. Lushchik, A., Kuzovkov, V. N., Kotomin, E. A., Prieditis, G., Seeman, V., Shablonin, E., Moskina, A., and Popov, A. I., Evidence for the formation of two types of oxygen interstitials in neutron-irradiated α -Al₂O₃ single crystals. *Scientific Reports* **11** (2021): 1–10.
46. Sickafus, K., Wills, J., and Grimes, N., Structure of Spinel. *Journal of American Ceramic Society* **82** (1999): 3279–3292.
47. Garner, F. A., Hollenberg, G. W., Hobbs, F. D., Ryan, J. L., Li, Z., Black, C. A., and Bradt, R. C., Dimensional stability, optical and elastic properties of MgAl₂O₄ spinel irradiated in FFTF to very high exposures. *Journal of Nuclear Materials* **212** (1994): 1087–1090.
48. Clinard, F., G. Hurley, and L. Hobbs. Neutron irradiation damage in MgO, Al₂O₃ and MgAl₂O₄ ceramics. *Journal of Nuclear Materials* **108** (1982): 655–670.
49. Lushchik, A., Dolgov, S., Feldbach, E., Pareja, R., Popov, A. I., Shablonin, E., and Seeman, V. Creation and thermal annealing of structural defects in neutron-irradiated MgAl₂O₄ single crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **435** (2018): 31–37.
50. Ibarra, A., F. López, and Jiménez De Castro, M., V centers in MgAl₂O₄ spinels. *Physical Review B* **44.14** (1991): 7256–7262.
51. Lee, K., and J. Crawford. Electron centers in single-crystal Al₂O₃. *Physical Review B* **15** (1977): 4065–4070.
52. Ueberuaga, B. P., Tang, M., Jiang, C., Valdez, J. A., Smith, R., Wang, Y., & Sickafus, K. E., Opposite correlations between cation disordering and amorphization resistance in spinels versus pyrochlores. *Nature Commun* **6** (2015): 8750.

53. Costantini, J. M., Lelong, G., Guillaumet, M., Weber, W. J., Takaki, S., & Yasuda, K., Color-center production and recovery in electron-irradiated magnesium aluminate spinel and ceria. *Journal of Physics: Condensed Matter* **28** (2016): 325901.
54. Gilbert, C. A., Smith, R., Kenny, S. D., Murphy, S. T., Grimes, R. W., & Ball, J. A., A theoretical study of intrinsic point defects and defect clusters in magnesium aluminate spinel. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (2009): 275406.
55. Liu, C., Li, Y., Shi, T., Peng, Q., & Gao, F., Oxygen defects stabilize the crystal structure of MgAl₂O₄ spinel under irradiation. *Journal of Nuclear Materials* **527** (2019): 151830.
56. Ibarra, D., F. Bravo, and Lopez. V-centers in MgAl₂O₄ spinels. I. Sildos, *Materials Science Forum* **239** (1991): 595–598.
57. Ibarra, A., Vila, R., & De Castro, M. J., On the cation vacancy distribution in MgAl₂O₄ spinels. *Philosophical magazine letters* **64** (1991): 45–48.
58. Cain, L., G. Pogatshnik, and Y. Chen. Optical transitions in neutron-irradiated MgAl₂O₄ spinel crystals. *Physical Review B* **37** (1988): 2645–2652.
59. Summers, G. P., White, G. S., Lee, K. H., and Crawford Jr, J. H, Radiation damage in MgAl₂O₄. *Physical Review B* **21** (1980): 2578–2584.
60. Van Mourik, T., Bühl, M., & Gaigeot, M. P. . Density functional theory across chemistry, physics and biology. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **372** (2011): 20120488.
61. Dovesi, R., Pascale, F., Civalleri, B., Doll, K., Harrison et al., The CRYSTAL code, 1976–2020 and beyond, a long story. *The Journal of Chemical Physics* **152** (2020): 204111.
62. Erba, A., Baima, J., Bush, I., Orlando, R., and Dovesi, R., Large-Scale Condensed Matter DFT Simulations: Performance and Capabilities of the CRYSTAL Code. *Journal of Chemical Theory and Computation* **13** (2017): 5019–5027.
63. <https://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>
64. Vilela Oliveira, D., Laun, J., Peintinger, M. F., and Bredow, T., BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *Journal of Computational Chemistry* **40** (7 2019): 2364–2376.
65. Daga, L., Civalleri, B., and Maschio L., Gaussian Basis Sets for Crystalline Solids: All-Purpose Basis Set Libraries vs System-Specific Optimizations. *Journal of Chemical Theory and Computation* **16** (2020): 2192–2201.
66. Perdew, J., Burke, K., and Ernzerhof M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **77** (1996): 3865–3868.
67. Becke, A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **98** (4 1993): 5648–5652.
68. Lee, C., Yang, W., and Parr, R., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **37** (1988): 785–789.
69. Grimme, Stefan, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *The Journal of Chemical Physics* **132** (2010): 154104.

70. Makov, G., and M. Payne. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. *Physical Review B* **51** (1995): 4014–4022.
71. Williams, Ian, and Gerald Maggiora. Use and abuse of the distinguished-coordinate method for transition-state structure searching. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **89** (10 1982): 365–378.
72. Friedland, E. Annealing of radiation damage in MgO single crystals after krypton implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **85** (3 1994): 316–320.
73. Pascale, F., Zicovich-Wilson, C. M., López Gejo, F., Civalleri, B., Orlando, R., & Dovesi, R. The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code. *Journal of Computational Chemistry* **25** (2004): 888–897.
74. Zicovich-Wilson, C. M., Pascale, F., Roetti, C., Saunders, V. R., Orlando, R., & Dovesi, R., Calculation of the vibration frequencies of α -quartz: The effect of Hamiltonian and basis set. *Journal of Computational Chemistry* **25** (2004): 1873–1881.
75. Erba, A., Ferrabone, M., Orlando, R., & Dovesi, R., Accurate dynamical structure factors from ab initio lattice dynamics: The case of crystalline silicon. *Journal of Computational Chemistry* **34** (2013): 346–354.
76. Kadleříková, M., J. Breza, and M. Veselý. Raman spectra of synthetic sapphire. *Microelectronics Journal* **32** (12 2001): 955–958.
77. Marshall, R., Infrared Lattice Spectra of α -Al₂O₃ and Cr₂O₃. *The Journal of Chemical Physics* **43** (1965): 2893–2894.
78. Wiberg, E., Wiberg, N., and Holleman, A., *Inorganic Chemistry*. San Diego: Academic Press, (1996) p.1884
79. Hu, Q., Kim, D. Y., Yang, W., Yang, L., Meng, Y., Zhang, L., & Mao, H. K., FeO₂ and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen–hydrogen cycles. *Nature* **534** (2016): 241–244.
80. Cortesguzman, F., and R. Bader. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor-acceptor complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **249** (2005): 633–662.

8. PATEICĪBAS

Autors pateicas par doktorantūras atbalstu no ERAF projekta Nr.8.2.2.0/20/I/006 "LU doktorantūras kapacitātes stiprināšana jaunā doktorantūras modeļa ietvarā"

Šis darbs tika veikts EUROfusion konsorcijs ietvaros, un tas ir saņēmis finansējumu no Euratom pētniecības un apmācības programmas 2014.–2018. un 2019.–2020. saskaņā ar vienošanos Nr. 633053, Enabling Research projektiem ENR-MFE19.ISSP-UL-02 "Advanced experimental and theoretical analysis of defect evolution and structural disordering in optical and dielectric materials for fusion application" un ENR-MAT.01.UT-T001-D001 "Investigation of defects and disorder in nonirradiated and irradiated Doped Diamond and Related Materials for fusion diagnostic applications (DDRM) – Theoretical and Experimental analysis". Šeit izteiktos viedokļi ne vienmēr atspoguļo Eiropas Komisijas viedokļus.

Autors ir īpaši pateicīgs A. Popovam par tik nepieciešamo atbalstu doktora studiju laikā, iesaisti eksperimentālā darbā un ieguldījumiem manā izglītība un izaugsme.

Autors sirsnīgi pateicas visiem saviem līdzautoriem par sniegto pieredzi, diskusijām un ieguldījumu manā izaugsme.

Autors ir pateicīgs savam darba vadītājam D. Grjaznovam par palīdzību doktora darba pabeigšanā.

Autors ir pateicīgs M. Putniņai un G. Zvejniekam par palīdzību darba pulēšanā un piedāvātiem uzlabojumiem.

Autors ir pateicīgs A. Luščikam no Tartu universitātes par vērtīgajām diskusijām un iepazišanu ar eksperimentālu darbu radiācijas defektu pētījumiem.

Īpaša pateicība prof. R. Dovesi no Turīnas universitātes par man veltīto laiku, iepazišanu ar daudziem lieliskiem zinātniekiem un ļoti viesmīlīgo uzņemšanu Turīnā.

Aprēķini tika veikti CFI LASC klasterī, HELIOS superdatorā (Japāna), un CINECA-MARCONI superdatorā (Itālija).

