



**LATVIJAS
UNIVERSITĀTE**

**Promocijas darba
kopsavilkums**

Andrejs Česnokovs

**PUNKTVEIDA DEFEKTU UN
TO LOKĀLAS STRUKTŪRAS
IETEKME UZ PLATJOSLU
MATERIĀLU VADĀMĪBU CeO_2
UN ZnO PIEMĒRĀ**

Rīga 2023



LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS
FAKULTĀTE

Andrejs Česnokovs

**Punktveida defektu un to lokālas struktūras
ietekme uz platjoslu materiālu vadāmību
CeO₂ un ZnO piemērā**

Promocijas darba kopsavilkums
zinātniskā doktora grāda fizikā iegūšanai

Rīga
2023

Promocijas darbs tika izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laikā no 2016. līdz 2023. gadam.

Promocijas darbs satur ievadu, četras nodaļas, secinājumus, tēzes un atsauču sarakstu.

Promocijas darba forma: disertācija fizikā un astronomijā, cietvielu fizikas apakšnozarē.

Darba vadītājs

Dr. Rer. Nat. Deniss Grjaznovs, vadošais pētnieks Pašorganizēto sistēmu kinētikas laboratorijā Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā.

Recenzenti:

1. *D. Sc. (Tech.)* **Andris Guļāns**, Latvijas Universitāte
2. *Dr. José Serra*, Valensijas Politehniskā universitāte, Spānija
3. *Dr. Mikhail Brik*, Tartu Universitāte, Igaunija

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2023. gada 16. novembrī plkst. 15:00, Ķengaraga ielā 8, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā (Kalpaka bulv. 4, Rīga) un Latvijas Universitātes Akadēmiskajā Bibliotēkā (Rūpniecības iela 10, Rīga).

Promocijas padomes priekšsēdētājs *Dr. phys.* **Anatolijs Šarakovskis**
Promocijas padomes sekretāre **Sintija Siliņa**

© Latvijas Universitāte, 2023

© Andrejs Česnokovs, 2023

ISBN 978-9934-36-083-1

ISBN 978-9934-36-084-8 (PDF)

KOPSAVILKUMS

Vadāmība ir visaptverošs termins, kuru pielieto lai aprakstītu materiāla spēju pārvietot, izmantojot kādu vadāmības mehānismu, dažādus objektus: elektronus, elektroniskus caurumus, jonus, atomus, deformācijas, ierosinājumus. Šī ir jebkura materiāla īpatnēja spēja, un ir atkarīga no materiāla sastāva un struktūras. Pat nelielas izmaiņas jebkurā no šiem parametriem var manāmi ietekmēt vadāmību, tāpēc izpratne par šo cēlonību ir svarīga materiālu inženierijā.

Šajā darbā, pielietojot blīvuma funkcionāla teorijas (DFT) metodes, tiek pētīti divi daudzfunkcionāli materiāli: cērija dioksīds (CeO_2) un cinka oksīds (ZnO). Abi materiāli ir pazīstami ar savām reakcijām uz punktvēida defektiem, tādiem kā vakanču izveidošanās, vai aizvietošanas defektu ieviešana: CeO_2 ir paraugmateriāls mazā rādiusa polaronu vadītspējai, kuru stipri ietekmē skābekļa vakanču izveide, savukārt, ZnO ir labi pazīstams n-tipa pusvadītājs ar potenciāli neizsmeltu p-tipa vadāmību. Šī darba pamatā ir robusto, izsekojamo, pārskatāmo skaitlisko modeļu izstrāde un to pielietošana ar mērķi izsekot izmaiņas lokālā struktūrā un elektronu lokalizācijā un novērtēt to efektu uz materiālu vadāmību.

Šis darbs parāda, kā izveidot cēloņsakarību starp eksperimentāli novērotiem datiem un pētamo materiālu aprēķinātām īpašībām. Ir parādīts, kā pielietot simetrijas analīzi lai atrastu visus iespējamus atrisinājumus elektronu lokalizācijai. Ir sniegts piemērs DFT aprēķinu apvienošanai ar statistisko termodinamiku, lai dabūtu prognozi par piemaisījuma šķīdību. Spēja izveidot eksperimentāli pamatotus modeļus, līdzīgus šajā darbā izmantotiem, ir materiālu izstrādes procesam svarīgs aspekts.

SATURS

Apzīmējumu saraksts	1
Attēlu saraksts	2
Tabulu saraksts	3
1 Ievads	4
1.1 Motivācija	4
1.2 Darba mērķis un uzdevumi	6
1.3 Zinātniskā novitāte	7
1.4 Autora pašieguldījums	7
2 Teorija	9
2.1 Kristalogrāfijas pamati	9
2.2 Superšūnas modelis un Vaikofa pozīciju sašķelšana	11
2.3 DFT tuvinājuma pamati	15
2.4 VASP aprēķinu teorētiskais pamatojums	16
2.4.1 Elektroniskais pamatstāvoklis VASP programmā	16
2.5 CRYSTAL aprēķinu teorētiskais pamatojums	17
2.5.1 Atomārās orbitāles CRYSTAL programmā	18
2.5.2 Bolcmaņa transports CRYSTAL programmā	19
2.6 Cērija dioksīds	20
2.7 Cinka oksīds	21
3 Cērija dioksīda gadījums	24
3.1 Skābekļa vakance CeO ₂	24
3.1.1 Superšūnas izvēle	24
3.1.2 Datoraprēķinu parametri	26
3.1.3 Skābekļa vakances un elektronu lokalizācija	27
3.2 Tb cērija dioksīdā	33
3.2.1 Superšūnas izvēle	33
3.2.2 Datoraprēķinu parametri	33
3.2.3 Koncentrācijas vilņu metode	34
3.2.4 Veidošanas enerģija	35

3.2.5	Tb šķīdība cērija dioksīdā	36
3.2.6	Reducētais Tb jons un skābekļa vakance CeO ₂	40
4	Cinka oksīda gadījums	45
4.1	Superšūnas izvēle	45
4.2	Datoraprēķinu parametri	45
4.2.1	DFT parametri	45
4.2.2	O iekļaušanas enerģija	46
4.2.3	Termoelektrisko īpašību aprēķini	46
4.3	Vadāmība idealizētajās sistēmās	47
4.4	Struktūras apraksts	50
4.4.1	Ir–O kompleksi un režģa relaksācija	50
4.4.2	Elektroniskā struktūra	51
4.5	Termoelektriskās īpašības	54
5	Kopsavilkums un secinājumi	58
	Aizstāvāmās tēzes	61
	Autora publikācijas	62
	Dalība konferencēs	64
	Dalība starptautiskajās skolās	67
	Izmantotā literatūra	68
	Pateicības	82

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

<i>AO</i>	Atomārā orbitāle
<i>DFT</i>	Density functional theory, blīvuma funkcionāļa teorija
<i>DOS</i>	Density of states, (elektronisko) stāvokļu blīvums
<i>fcc</i>	Face-centred cubic, skaldnē centrēts kubiskais režģis
<i>GGA</i>	Generalized gradient approximation, vispārinātais gradienta tuvinājums
<i>GTF</i>	Gausa tipa funkcija
<i>HF</i>	Hartrī-Foks
<i>HSE</i>	Heyd-Scuseria-Ernzerhof [apmaiņas-korelācijas funkcionālis]
<i>KO</i>	Kristāliskā orbitāle
<i>KS</i>	Kons-Šēms
<i>KV</i>	Koncentrācijas vilnis
<i>LDA</i>	Local density approximation, lokālā blīvuma tuvinājums
<i>LRO</i>	Long-range order, tālā sakārtotība
<i>OP</i>	Oksidēšanas pakāpe
<i>PBE</i>	Perdew-Burke-Ernzerhof [apmaiņas-korelācijas funkcionālis]
<i>RSH</i>	Range-separated hybrid [apmaiņas-korelācijas funkcionālis]

ATTĒLU SARAKSTS

2.1	CeO ₂ primitīvā un konvencionālā šūna.	10
2.2	Sakarība starp CeO ₂ konvencionālo un primitīvo šūnu.	11
2.3	Vaikofa pozīciju sašķelšanās CeO ₂ superšūnās	14
3.1	Simetrijas orbītu sadalījums CeO ₂ 96-atomu superšūnā	25
3.2	Superstruktūras Ce _{0.5} Tb _{0.5} O ₂ modelēšanai	33
3.3	CeO ₂ /TbO ₂ sajaukuma termodinamiskie parametri kā funkcijas no Tb koncentrācijas pie $T = 1000K$	40
3.4	Skābekļa ķīmiskā potenciāla un $\min\Delta G_F^{V_O^{+2}}$ atkarības no temperatūras	44
4.1	Idealizēto sistēmu vadāmība un Zēbeka koeficienti pie $T = 300 K$	49
4.2	Radiālā sadalījuma funkcijas Ir–O kompleksiem ZnO vidē	52
4.3	Ir–O kompleksu magnētiskie momenti cinka oksīdā	53
4.4	ZnO:Ir elektronisko stāvokļu blīvumi	54
4.5	ZnO:Ir sistēmu vadāmība un Zēbeka koeficienti pie $T = 300 K$	56

TABULU SARAKSTS

3.1	Skābekļa punktveida simetrijas dažādās superšūnās	26
3.2	Cērija punktveida simetrijas dažādās superšūnās	26
3.3	Visas magnētiskās konfigurācijas, atļautās ar $F27(81)$ superšūnas simetriju	30
3.4	Skābekļa vakances izveidošana blakus Tb jonam	42
3.5	Skābekļa vakances izveidošanās Tb jonam nākamajā tuvākajā pozīcijā	43
4.1	Ir–O kompleksi $P4(16)$ superšūnā	50
4.2	Aprēķinātās termoelektriskās īpašības termiski nobīdītajā Fermi līmenī	57

1. IEVADS

1.1 Motivācija

Vadāmība, plašākajā nozīmē, ir materiāla spēja pārvietot lādiņu nesējus. Cietvielās lādiņu nesēji var būt joni, elektroni, un caurumi (elektroniskais caurums ir imaginārā daļiņa, kas reprezentē elektrona iztrūkumu tur, kur tam būtu jābūt, enerģijas joslā, atomā vai kristāla režģī). Materiāla dominējošais transporta mehānisms nosaka tā derīgumu un pielietojšanas robežas. Līdz ar to, materiāli ar augstu elektronisko vadāmību vislabāk der jaudas vai signālu pārvadei elektriskās plūsmas veidā; materiāli ar ļoti zemu elektrisko vadāmību ir piemēroti elektriskās plūsmas izolēšanai no vietām, kuras tā nedrīkst sasniegt; materiāli, kuru vadāmība ir atkarīga no ārējiem faktoriem, tādiem kā temperatūra vai potenciāls, ir derīgi enerģijas plūsmas kontrolei, un materiālus ar jonisko vadāmību var izmantot enerģijas konversijai.

Vadāmība, būdama materiāla īpatnēja spēja, ir atkarīga no materiāla sastāva un struktūras. Piemēram, tīrs ūdens nevada elektrību, bet sāls pievienošana padara ūdeni vadītspējīgu, un oglekļa nanocaurulītes, pat ar nemainīgu ķīmisku sastāvu, var būt gan elektrību vadošas, gan nevadošas atkarībā no to ģeometrijas [1]. Šajā darbā, izmantojot pirmo principu aprēķinus, tiek pētīta punktveida defektu uzvedība divos dažādos materiālos ar dažādiem vadāmības mehānismiem un dažādiem pielietojumiem.

Punktveida defekti ir kristalogrāfiskie defekti, kas parādās tikai ap vai vienīgajā režģa punktā. Kristāli ir bezgalīgi periodiski visos virzienos, bet punktveida defekti nav periodiski. Šajā darbā tiek apskatīti trīs defektu veidi:

- vakances, jeb režģa pozīcijas, kuram jābūt aizņemtām, bet tās ir tukšas;
- aizvietošanas defekti, jeb cita ķīmiskā elementa atomi (netīrumi vai piemaisījumi), kuri aizņem regulāro režģa pozīciju;

- starpmezglu defekti, jeb atomi, kas aizņem normāli tukšo režģa pozīciju.

Šo defektu izveidošana izmaina elektroniskā blīvuma sadalījumu, un ievieš kristāliskās struktūras izkropļojumus, piemēram, saišu garumu un atomu pozīciju izmaiņas. Vissvarīgākais ir tas, ka šīs izmaiņas neizplatās bezgalīgajā kristāliskajā režģī, tāpēc to aprakstu var ierobežot ar salīdzinoši mazā rādiusa apgabalu (salīdzinot ar bezgalīgo kristālu), t.i. ar defekta lokālo struktūru. Šajā darbā tiek pētīti punktveida defekti un to ietekme uz vadāmību divos materiālos ar dažādām vadāmības veidiem un ar dažādiem pielietojumiem.

Pirmais no apskatītajiem materiāliem ir cērija dioksīds, CeO_2 , platjoslas pusvadītājs ar labu jonisku vadāmību, kuru ietekmē skābekļa vakanču veidošanas enerģija. Šajā darbā tiek pētīta šī defekta lokālās simetrijas ietekme uz elektronu lokalizāciju un ar to saistītām magnētiskajām īpašībām, un tiek piedāvāts teorētiskais izskaidrojums eksperimentāli novērotai mazā rādiusa polaronu veidošanai. CeO_2 polaronu vadāmībai ir veltīti daudzi pētījumi, jo šī īpašība ir pamatā CeO_2 pielietojumam par elektrolītu cietu oksīdu degšūnās. Reducēts CeO_{2-x} ir “viens no viskaidrākiem piemēriem lēcienveida vadāmībai un mazo polaronu mehānismam” [2].

Lantanoīdu piemaisījumi vispārēji uzlabo CeO_2 saimes materiālus (sk. sadaļu 2.6). Jonu vadāmība $\text{Ce}_{1-c}\text{Tb}_c\text{O}_{2-\delta}$ pieaug līdz ar Tb koncentrāciju, un šīs sistēmas elektroniskā (p-tipa) vadāmība sasniedz īpaši augstas vērtības ap 50% Tb. Dažu lantanoīdu lietderība ir ierobežota to šķīdības dēļ. Piemēram, aprēķinātas fāžu diagrammas $\text{Ce}_{1-c}\text{Gd}_c\text{O}_{2-c/2}$ sistēmai parāda, ka zem noteiktās temperatūras, kas ir daļēji atkarīga no Gd koncentrācijas, sistēma sadalās Gd_2O_3 un CeO_2 fāzēs [3, 4].

Eksperimenti ar cietajiem šķīdumiem ar Tb koncentrāciju līdz 60% [5] neuzrāda otrās fāzes izveidi. Tomēr, elektronu enerģijas zudumu spektroskopijas un transmisijas elektronu mikroskopijas mērījumi [6] parādīja, ka Tb koncentrāciju diapazonā no 0 līdz 50% var rasties domēni, kas satur Tb^{3+} un skābekļa vakances, un Tb koncentrācijās virs 80% rentgenstaru

spektrā var novērot otrās fāzes izveidi [7]. Līdz ar to, var secināt ka šobrīd trūkst zināšanu par Tb^{+4} šķīdību, kuras var būt noderīgas, pielietojot $Ce_{1-c}Tb_cO_2$ skābekļa atdalīšanai, jo tika novērots, ka Tb koncentrācijas palielināšana uzlabo skābekļa piesaisti [8].

Otrs materiāls ir cinka oksīds, ZnO, arī platjoslas pusvadītājs, un kurš ir ārkārtīgi perspektīvs materiāls caurspīdīgas elektronikas ražošanai (un daudziem citiem nolūkiem, sk. sadaļu 2.7). Šajā darbā tiek pētīts Ir–O komplekss ZnO vidē: vai šāds komplekss spēj izsaukt p-tipa vadāmību, un kā šī kompleksa izveidošanās ietekmē ZnO struktūras izmaiņas.

Šī materiāla pētījumu motivē, galvenokārt, Martiņa Zubkina un viņa kolēģu darbs [9, 10]. Viņi parādīja, ka ZnO plānās kārtiņas, tās dopējot ar Ir, kļūst amorfas kad Ir koncentrācija sasniedz kritisko vērtību. Tuvu šīm koncentrācijas sliekšnim, ap 7%, paraugi rentgenstaru un EXAFS spektros sāk izskatīties pēc amorfiem, un EXAFS spektru datortuvinājumi uzrāda 6-koordinētā Ir jonu klātbūtni [11]. Vienlaicīgi ar struktūras izmaiņām, paraugos parādās elektriskā vadāmība, un tiek novērota Zēbeka koeficienta zīmes maiņa.

1.2 Darba mērķis un uzdevumi

Šī darba **mērķis** ir izpētīt un izskaidrot, izmantojot pirmo principu kvantu ķīmijas aprēķinus, likumsakarības starp platjoslu materiālu punktveida defektu lokālo un elektronisko struktūru, un šo materiālu vadāmību: jonu CeO_2 gadījumā, un elektronisko ZnO gadījumā.

Darba **uzdevumi** ir

- izstrādāt robustu, ticamu un eksperimentālos datus pamatotu datormodeli punktveida defektu analīzei CeO_2 un ZnO;
- veikt aprēķinus un ievākt datus par punktveida defektiem CeO_2 un ZnO;
- analizēt iegūtos datus un interpretēt, kā strukturālās izmaiņas ietekmē elektronu sadalījumu pētītos materiālos;
- piedāvāt modeli, kas izskaidro novēroto fenomenu parādīšanos pētītos materiālos.

1.3 Zinātniskā novitāte

Šī darba rezultātiem ir zinātniskā novitāte, un tie tika publicēti vairākos starptautiskajos recenzējamos žurnālos.

Šis pētījums ir viens no pirmajiem piemēriem lokālās simetrijas analīzes izmantošanai polaronu un magnētiski sakārtoto punktveida defektu modeļa izstrādē.

Pirmoreiz tiek prognozēta Tb šķīdība CeO₂ pilnā koncentrāciju diapazonā.

Tika parādīts, ka skaitliskus resursus taupošā¹ PBE+U metode ļauj pētīt elektronisko defektu lokalizāciju un aprakstīt reducētus lantanoīdu katjonus augsti joniskajā vidē.

Ir piedāvāts teorētiskais pamatojums eksperimentāli novērotajai p-tipa vadāmībai dopētajā ZnO.

1.4 Autora pašieguldījums

Autors ir veicis datu iegūšanu un analīzi, izmantojot vairākus skaitļošanas instrumentus, pieejamus Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā. Autors ir veicis pirmo principu kvantu ķīmijas aprēķinus, izmantojot LU CFI datorresursus, kā arī Maksa Planka cietvielu pētījumu institūta (Max Planck Institute for solid state research, Štutgarte, Vācija) un KTH (PDC Center for High Performance Computing at KTH Stokholma, Zviedrija) datorresursus. Iegūto datu interpretācija ir veikta kopā ar darba zinātnisko vadītāju.

Šī pētījuma laikā Autors, HPC-Europa3 iniciatīvas ietvaros, ir iesniedzis un izpildījis zinātniskā pētījuma projektu “First Principles Calculations of Dopants in Transparent Conducting Oxide ZnO-based Thin Films”. Projekts tika daļēji izpildīts KTH (Stokholma, Zviedrija), un tā rezultāti ir iekļauti šajā darbā, un ir publicēti starptautiskajā recenzējamā žurnālā.

¹Dotajā bāzes funkciju izvēršanas formālismā, salīdzinājumā ar hibrīdām un t.s. post-DFT metodēm

Laika periodā no 2016. līdz 2023. gadam Autors ir piedalījies 4 starptautiskajās skolās. Šī pētījuma rezultāti tika prezentēti 8 starptautiskajās konferencēs un semināros. Šī darba tapšanas laikā Autors ir piedalījies 9 publicēto recenzēto publikāciju rakstīšanā. Šī darba galvenie rezultāti ir publicēti 4 publikācijās, un Autors ir divu šo darbu galvenais līdzautors. Šī darba iesniegšanas brīdī Autora h -indekss ir 5.

- [A1] R. A. Evarestov, D. Gryaznov, M. Arrigoni, E. A. Kotomin, **A. Chesnokov**, and J. Maier, “Use of site symmetry in supercell models of defective crystals: Polarons in CeO_2 ”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 8340–8348 (2017).

Autors ir veicis bāzes funkciju optimizācijas Ce un O, CeO_2 aprēķinus (ar un bez skābekļa vakances), ir apkopojis rezultātus, un piedalījās publikācijas rakstīšanā.

- [A2] D. Fuks, D. Gryaznov, E. Kotomin, **A. Chesnokov**, and J. Maier, “Dopant solubility in ceria: Alloy thermodynamics combined with the DFT+U calculations”, *Solid State Ion.* **325**, 258–264 (2018).

Autors ir veicis lielāko daļu no cērija un terbija oksīdu aprēķiniem, ir sniedzis publikācijas tekstus un attēlus.

- [A3] **A. Chesnokov**, D. Gryaznov, and E. Kotomin, “First principles calculations on CeO_2 doped with Tb^{3+} ions”, *Opt. Mater.* **90**, 76–83 (2019).

Autors ir veicis visus aprēķinus ar Tb dopētajam CeO_2 , ir veicis visus šī modeļa parametrizācijas un validācijas aprēķinus, ir apkopojis datus, un ir sniedzis publikācijas tekstus un attēlus, ir sagatavojis publikācijas melnrakstu.

- [A4] **A. Chesnokov**, D. Gryaznov, N. V. Skorodumova, E. A. Kotomin, A. Zitolo, M. Zubkins, A. Kuzmin, A. Anspoks, and J. Purans, “The local atomic structure and thermoelectric properties of Ir-doped ZnO: Hybrid DFT calculations and XAS experiments”, *J. Mater. Chem. C.* **9**, 4948–4960 (2021).

Autors ir veicis modeļa parametrizāciju un validāciju, ir veicis visu sistēmu un to īpašību aprēķinus, ir savācis un interpretējis aprēķinu datus, ir sagatavojis attēlus un publikācijas melnrakstu.

2. TEORIJA

2.1 Kristalogrāfijas pamati

Kristāls, vispārīgā gadījumā, ir definēts kā periodiskā struktūra, kas ir izveidota, bezgalīgi atkārtojot identisku atomu grupas novietojumu kādā režģī [12]. Trīsdimensiju telpā režģi var definēt trīs tādi tās vektori a_1, a_2, a_3 , kuru brīvi izvēlētā veselo skaitļu lineārā kombinācija var pārvietot jebkādu brīvi izvēlēto telpas punktu r , neizjaucot atomu telpisko izvietojumu:

$$r' = r + u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3. \quad (2.1)$$

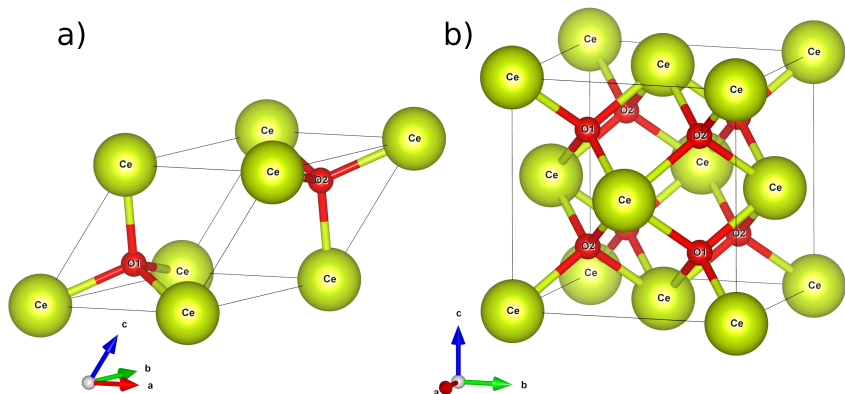
Visas iespējamās veselas u_i vērtības nosaka kopu r' , jeb režģi. Ekvivalenti, kristāls paliek invariants, ja uz to iedarbojās ar šādu translāciju \mathbf{T} :

$$\mathbf{T} = u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3, \quad (2.2)$$

un nemainās arī visas kristāla fizikālās īpašības, piemēram, lādiņu koncentrācija, vidējais elektronu blīvums, magnētisko momentu blīvums. Vektori a_1, a_2, a_3 izveido režģa kristalogrāfisko bāzi. Primitīvās translācijas \mathbf{T} izveido katrās kristalogrāfiskās telpiskās grupas invarianto apakšgrupu. Šo translāciju apakšgrupai ir augstākā nozīme, jo no tās atvasina kristāla Briljena zonu, kas nosaka kristāliskus enerģijas līmeņus.

Paralēlskaltnis, uzbūvētais uz vektoriem a_1, a_2, a_3 , ir kristāla elementāršūna. Kristalogrāfu starptautiskā apvienība (The International Union of Crystallography) izšķir [13] elementāršūnu, konvencionālo šūnu, un primitīvo šūnu.

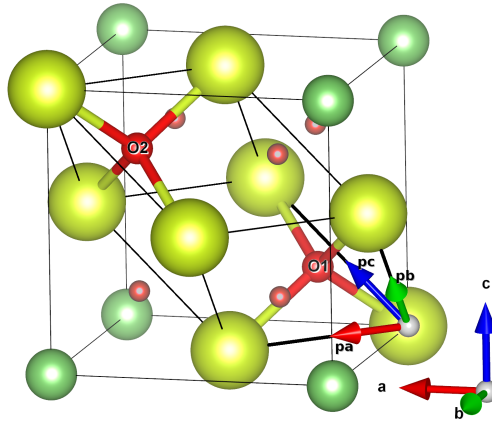
Att. 2.1 rāda atšķirību starp primitīvo un konvencionālo šūnu CeO_2 piemērā. CeO_2 kristalizējas fluorīta struktūrā (telpiskās grupas Nr. 225, $Fm\bar{3}m$, skaldnē centrēts kubiskais režģis), un tā konvencionālā šūna arī ir skaldnē centrētā kubiskā šūna. Tajā ir 4 režģa mezgli, un līdz ar to tajā ir 4 Ce atomi un 8 O atomi. Primitīvā šūna, savukārt, ir trigonālā (dažreiz sauktā arī par romboedrisku): katrs tās bāzes vektoru pāris izveido 60°



Attēls 2.1: CeO₂ primitīvā (a) un konvencionālā (b) šūnā. Primitīvajā šūnā ir 1 Ce atoms 2 skābekļa atomi. Konvencionālajā šūnā ir 4 pēc simetrijas ekvivalenti Ce atomi (visi pieder pie vienas un tās pašas Vaikofa pozīcijas ar multiplicitāti 4), un 8 pēc simetrijas ekvivalenti O atomi (aizņem Vaikofa pozīciju ar multiplicitāti 8, dažādi numuri ir parādīti izsekojamības labad)

leņķi, un visiem vektoriem ir vienāds garums. Att 2.2 parāda, kā no CeO₂ konvencionālās šūnas var pāriet pie primitīvās šūnas.

Diskrētais saraksts, ko veido visas simetrijas operācijas, kuru iedarbībā dotais punkts paliek nemainīgs, ir grupa, ko sauc par dotā punkta simetrijas grupu. Pēc definīcijas, visiem telpas punktiem ar vienādu punktvēida simetrijas grupu (vai ar simetrijas grupu vienā konjugācijas klasē) piešķir vienādas Vaikofa pozīcijas [13]. Līdzīga, bet neekivalenta ideja ir kristalogrāfiskā orbīta, ko izveido visi punkti, kurus ģenerē dotais punkts, uz to iedarbojoties ar visām telpiskās grupas simetrijas operācijām. Dotās telpiskās grupas divas orbītas pieder pie vienas Vaikofa pozīcijas tad, un tikai tad, ja punktvēida simetrijas grupas jebkādiem diviem šo orbītu punktiem ir telpiskās grupas konjugētās apakšgrupas. Pēc vienošanās, katrai telpiskās grupas Vaikofa pozīcijai piešķir unikālo burtu. Katrā grupā ir beidzams Vaikofa pozīciju skaits, plaknes grupās maksimālais skaits ir 9 (*p2mm* grupā), un telpas grupām maksimums ir 27 (*Pmmm*). Jo tuvāk pozīcijas burts ir alfabēta sākumam, jo lielāks ir punktvēida simetrijas



Attēls 2.2: Sakarība starp CeO_2 konvencionālo (ar bāzes vektoriem a , b , c) un primitīvo šūnu (ar bāzes vektoriem pa , pb , pc). Visas sarkanās krāsas lodes attēlo O atomus, nosauktie atomi pieder primitīvajai šūnai; visas pārējās lodes ir Ce atomi, lielākā rādiusa atomi ir primitīvas šūnas atomi

operāciju skaits. $P1$ grupas gadījumā *vienīga* pozīcija a ir vispārējā (nesimetriskā) pozīcija, un grupā $Pmmm$ 27. pozīcijai (arī vispārējā pozīcija) tiek piešķirts A burts [13, 14].

2.2 Superšūnas modelis un Vaikofa pozīciju sašķelšana

Superšūnas modelis ir ārkārtīgi noderīgs rīks kristālisko cietvielu punktveida defektu modelēšanai. Tās ideja pirmoreiz tika publicēta A. M. Dobrotvorska un R. A. Evarestova darbā [15, 16]. Idejas pamatā ir periodiski atkārtotās atomu grupas paplašinājums, kura rezultātā elementāršūna tiek nomainīta pret lielāku kristāla fragmentu, kas atbilst defekta praktiskajai koncentrācijai. Šis paplašinātais fragments ar tādu pašu translācijas simetriju kā sākuma kristālam, ir superšūna. Apvienojot to ar periodiskajiem robežnosacījumiem, tiek iegūts defektā kristāla modelis. Vēlākā rakstā [17] Evarestovs un Smirnovs katrai kristālu klasei izraksta transformācijas, kas izveido vissimetriskākās superšūnas gan parastā, gan apgrieztā režģa skatījumā.

Paradoksāli, superšūnās viena un tā paša ķīmiskā elementa atomi var atšķirties pēc simetrijas, pat ja tos izveidoja elementāršūnā identiskie atomi. Apskatīsim CeO_2 piemēru (att. 2.3). Ir iespējamās tikai divas transformācijas, kas saglabā visas tās telpiskās simetrijas grupas operācijas [17], pirmā ir izotropiskā izplēšanās:

$$\begin{bmatrix} n & 0 & 0 \\ 0 & n & 0 \\ 0 & 0 & n \end{bmatrix}, \quad (2.1)$$

un otrā operācija ir pāreja no skaldnē centrētas kubiskās šūnas uz primitīvo kubisko šūnu kopā ar izotropisko izplēšanu:

$$\begin{bmatrix} -n & n & n \\ n & -n & n \\ n & n & -n \end{bmatrix}. \quad (2.2)$$

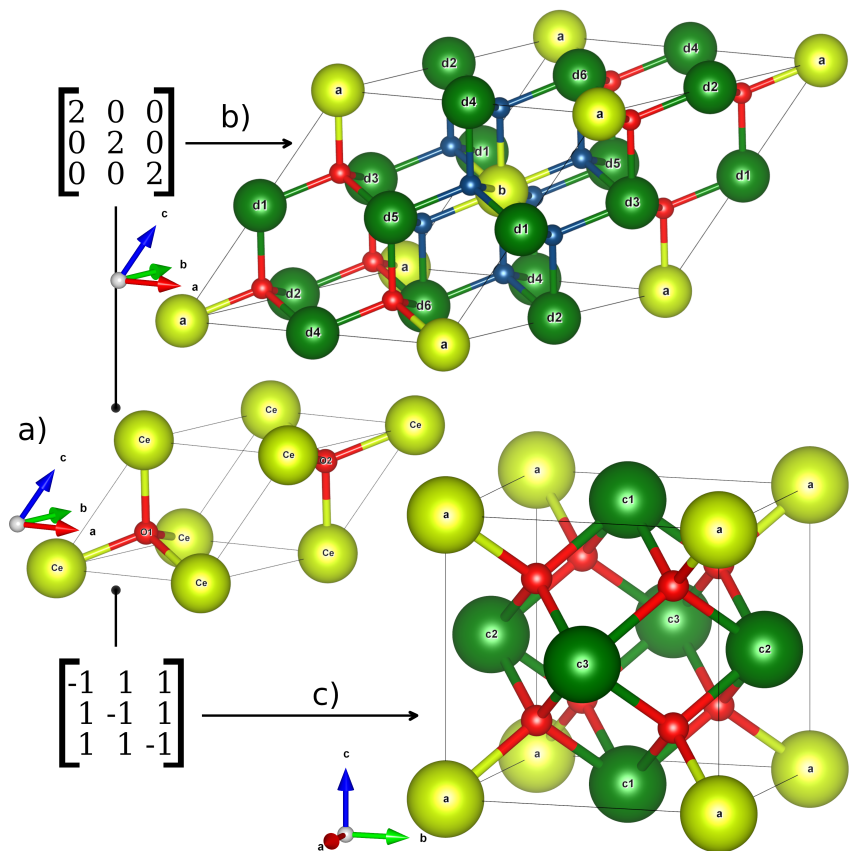
Abi pārveidojumi rada šūnas ar vienādu simetrijas operāciju skaitu, bet iedala visus Ce atomus uz augsti simetriskiem (att. 2.3 b un c tiem ir a un b Vaikofa pozīcijas, kas pieder pie punktveida grupas O_h), un uz maz simetriskiem (tajā pašā attēlā, pozīcijas d un e , punktveida simetrijas, attiecīgi, D_{2h} un D_{4h}). O atomiem ir citāds šķelšanas princips: ja telpas grupa nemainās (att. 2.3 b), skābekļa atomi iedalās divās grupās, bet katra pieder Vaikofa pozīcijai f (C_{3v}), bet citā telpas grupā (att. 2.3 c) visi skābekļa atomi ir ekvivalenti un pieder pozīcijai g (punktveida grupa C_{3v}).

Šīs simetriskās ekvivalences zudums tiek saukts par simetrijas orbītu šķelšanos, un to nosaka attiecības starp grupām un to apakšgrupām. Vondratšeka un līdzautoru darbi [18, 19] sniedz šī fenomena matemātisko formulējumu, un apraksta vispārīgo gadījumu grupu-apakšgrupu attiecības, kas var parādīties kristāla struktūras izmaiņu iespaidā kā sekas ķīmiskajai mijiedarbībai vai fāzes pārejai.

Tā kā superšūnas izveide nomaina primitīvo kristalogrāfisko motīvu ar palielinātu motīvu, tiek izjaukta arī kristalogrāfiska struktūra. Krista-

logrāfiskas struktūras simetrijas grupa ir tās telpiskā grupa, līdz ar to citādas struktūras (superšūnas) simetrijas grupa ir sākotnējās grupas apakšgrupa. Praktiskajā izpratnē tas nozīmē to, ka superšūnai nevar būt vairāk simetrijas operāciju nekā primitīvajai šūnai, bet to skaits var būt mazāks. Attiecīgi, ja superšūnas izveide var nomainīt telpiskās grupas punktveida grupu (att. 2.3 c), superšūnas punktiem var būt mazāk saistītu simetrijas operāciju, un var izmainīties to Vaikofa pozīcijas.

Rezultātā, superšūnas izveide var pārnest viena ķīmiskā elementa atomus dažādās pozīcijas, pataisot tos par simetriski neekvivalentajiem. Šīm ir liela nozīme punktveida defektu modelēšanā, jo lokālā punktveida simetrija, ja tā tiek ņemta vērā, nosaka elektronu blīvuma sadalījumu, efektīvi atļaujot vai neatļaujot noteiktas elektronu lokalizēšanas iespējas, ietekmējot iespējamās magnētisko momentu orientācijas, utml. Šī darba 3. sadaļas secinājumi balstās uz šo ideju.



Attēls 2.3: Vaikofa pozīciju sašķelšanās CeO_2 superšūnās.

a: primitīvā šūna

b: $2 \times 2 \times 2$ (L8) superšūna. Gaiši zaļās lodes ir augstās simetrijas Ce pozīcijas (Vaikofa burts *a* un *b*), tumši zaļās lodes ir zemas simetrijas Ce pozīcijas (Vaikofa burts *d*), sarkanās un zilās lodes attēlo simetriski neekvivalentus O atomus (abas grupas pieder divkārsī deģenerētajai Vaikofa pozīcijai *f*)

c: primitīvas šūnas transformācija par konvencionālo $1 \times 1 \times 1$ (L1) šūnu, jeb, ekvivalenti, 225. telpiskās grupas kartēšana 221. telpiskajā grupā ($Fm\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$); gaiši zaļās lodes ir augstās simetrijas Ce pozīcijas (Vaikofa burts *a*), tumši zaļās lodes ir zemas simetrijas Ce pozīcija (Vaikofa burts *c*), sarkanās lodes ir skābekļa atomi (Vaikofa burts *g*)

2.3 DFT tuvinājuma pamati

Šis darbs balstās uz elektroniskās struktūras aprēķiniem no pirmajiem principiem, kuru pamatā ir tuvinātais Šrēdingera vienādojuma atrisinājums. Darbā galvenokārt izmantojamais tuvinājums ir blīvuma funkcionāļa teorija (density functional theory, DFT). Neskaitāmas grāmatas un vēl lielāks visu akadēmisko līmeņu tēžu skaits iztēzē DFT teorētisku pamatojumu visas iespējamās detaļas. Kopsavilkumā, Kona-Šēma (Kohn-Sham, KS) DFT formulējumā, sistēmas pilnā enerģija DFT tuvinājumā tiek aprēķināta kā

$$\begin{aligned}
 E_{tot}^{KS-DFT} = & \\
 & - \frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d^3r \quad \text{elektronu kinētiskā enerģija} \\
 & - \sum_A \int \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} n(\mathbf{r}) d^3r \quad \text{elektronu-kodolu pievilkšanās enerģija} \\
 & + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad \text{elektronu atgrūšanās enerģija} \\
 & + E_{xc} \quad \text{apmaiņas-korelācijas enerģija} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad \text{kodolu atgrūšanas enerģija.}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Orbitāles ψ_i un elektronu blīvums $n = \sum_i |\psi_i|^2$, nepieciešami E_{tot} aprēķinam iegūst, atrisinot pašsaskaņotā manierē KS vienādojumus

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \tag{2.2}$$

Vienīgie locekļi E_{tot} un KS vienādojumos, kuriem nav precīzas izteiksmes, ir apmaiņas-korelācijas enerģijas funkcionālis E_{xc} un potenciāls $v_{xc} = \partial E_{xc} / \partial n(\mathbf{r})$. Tāpēc aprēķināmo īpašību precizitāte, galvenokārt, ir atkarīga no E_{xc} un v_{xc} tuvinājumiem.

Šī darba fokusā ir DFT praktiskais pielietojums šīs metodes divos realizējumos divās datorprogrammas – VASP (Vienna Ab Initio

Simulation Package), un Turīnas universitātes CRYSTAL. Šo realizējumu galvenā atšķirība ir viena elektrona viļņa funkcijas reprezentācijā. Pirmajā programmā pamatlīniju – viena elektron orbitāles, elektronisko lādiņu blīvums un lokālais potenciāls, – tiek izteikti ar plakanviļņu bāzes funkcijām, dabisku atrisinājumu viļņa vienādojumam periodiskajā potenciālā [12]. CRYSTAL programmā katra “kristāliskā orbitāle” (viens elektrona viļņa funkcija) ir izteikta kā lineāra kombinācija no Bloha funkcijām, kuras ir noteiktas kā lokālas funkcijas (atomārās orbitāles), kuras, savukārt, ir Gausa-tipa funkciju lineārās kombinācijas [20].

2.4 VASP aprēķinu teorētiskais pamatojums

VASP programmā pamatlīniju – viena elektron orbitāles, elektronisko lādiņu blīvums un lokālais potenciāls, – tiek izteikti ar plakanviļņu bāzes funkcijām. Elektronu-jonu mijiedarbības apraksta pseidopotenciāli. VASP ir paredzēta *ab initio* kvantu molekulārās dinamikas (MD) simulācijai. Sistēmas pamatstāvoklis tiek atrasts diskrētas temperatūras tuvinājumā, izmantojot brīvo enerģiju par variācijas lielumu, un katrā MD solī nosakot momentāno elektronisko pamatstāvokli.

2.4.1 Elektroniskais pamatstāvoklis VASP programmā

VASP algoritmi pārsvarā pielieto iteratīvu shēmu matricu diagonalizācijai. Šo shēmu pamatā ir šādas skaitliskās metodes: konjugēto gradientu metode [21, 22], Davidsona bloka shēma [23], vai atlikumu minimizācijas shēma – taisnā inversija iteratīvajā apakštelpā (residual minimization scheme – direct inversion in the iterative subspace, RMM-DIIS) [24, 25]. Lādiņu blīvuma sajaukšanai galvenokārt tiek izmantota Broidena/Pulaja shēma [25, 26]. Aprēķinu sākumā lādiņu blīvums un viļņa funkcijas ir neatkarīgi lielumi: sākotnējās KS orbitāles ir nejauši ģenerētas (ja nav pieejamas iepriekš sarēķinātās), un sākotnējais blīvums ir atomisko lādiņu blīvumu superpozīcija (ja nav pieejamas iepriekš sarēķinātās). Katrā pašsaskaņošanas ciklā lādiņu blīvumu izmanto Hamiltona operatora iestatīšanai, tad iteratīvi tiek optimizētas viļņa funkcijas, līdz tās pietuvinās šī Hamiltoniāna precīzajām viļņa funkcijām. No optimizētajām viļņa

funkcijām tiek aprēķināts jauns lādiņu blīvums, kurš tiek sajaukts ar iepriekšējo lādiņu sadalījumu.

Aprēķinu akurātumu nosaka, galvenokārt, šie parametri: bāzes kopā iekļaujamo viļņa funkciju maksimālā kinētiskā enerģija (kas ir pārsvarā atkarīga no aprēķinos izmantotajiem pseidopotenciāļiem); režģu lielumi pseido orbitāļu un lokalizēto palīglādiņu reprezentācijai (precīzākos aprēķinos tie ir divi dažādi režģi, kurus definē kristāliskā režģa vektori, palīgrežģis šajā gadījumā ir daudz smalkāks par pseido orbitāļu režģi), un projektoru patiesās telpas reprezentācijas precizitāte (režģa punktu skaits integrēšanas sfērā apkārt katram jonam). Aprēķinu precīzumspeju nosaka pašsaskaņošanas cikla izejas parametri, kas izbeidz ciklu ja tiek sasniegta konverģence (elektronisko brīvības pakāpju apstājas, ja kopējās enerģijas izmaiņas un elektronisko joslu enerģijas izmaiņas starp divām cikla iterācijām ir mazākas par iepriekš noteiktu vērtību), jeb pēc noteiktā cikla skaita.

2.5 CRYSTAL aprēķinu teorētiskais pamatojums

CRYSTAL programmā katra “kristāliskā orbitāle” (KO, viena elektrona viļņa funkcija) ir izteikta kā lineāra kombinācija no Bloha funkcijām:

$$\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mu} a_{\mu,i}(\mathbf{k}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k}), \quad (2.1)$$

kuras ir noteiktas kā lokālas funkcijas (atomārās orbitāles, AO):

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}}. \quad (2.2)$$

AO, savukārt, ir Gausa-tipa funkciju (GTF) lineārās kombinācijas. Šāds tuvinājums ir līdzīgs Sleitera-tipa orbitālēm (Šrēdingera vienādojuma analītiskie atrisinājumi ūdeņraža-tipa atomiem), bet izmanto GTF, kas garantē, ka divu centru sadalījumu var nomainīt pret viena centra sadalījumu, vienkāršojot integrēšanu. Kaut arī GTF kombinācijas palielina funkciju un integrāļu daudzumu aprēķinos, Gausa funkciju integrāļus var aprēķināt ātrāk salīdzinājumā ar Sleitera-tipa orbitālēm.

2.5.1 Atomārās orbitāles crystal programmā

V-mi 2.1 un 2.2 parāda kā CRYSTAL izveido KO no AO. Tās, savukārt, tiek izteiktas kā vairāku GTF lineāra kombinācija:

$$\varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}) = \sum_j^{n_G} d_j G(\alpha_j; \mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}), \quad (2.3)$$

kur summa pēc μ ir ierobežota ar bāzes funkciju skaitu; \mathbf{A} ir centrs (kuru nosaka atoma koordinātes), \mathbf{r} ir elektrona koordinātes, \mathbf{g} ir reāla režģa vektors (summa pāri \mathbf{g} vien. 2.2 iekļauj visus reāla periodiska režģa vektorus), \mathbf{k} ir režģa vektors, kurš nosaka punktu apgrieztajā režģī. Koeficienti a , d un α ir konstantes, kuras nosaka bāzes funkciju kopa. Tie ir variācijas koeficienti Bloha funkciju reizināšanai (a , vien. 2.1); d ir primitīvo Gausa funkciju kontrakcijas koeficienti, kurus nosaka bāzes funkciju kopa (summa pāri j ir ierobežota ar funkciju skaitu), un α ir eksponentes. Lielas α vērtības izmanto šauru GTO konstrukcijai (bezgalīgi lielas α robežā GTO ir Diraka delta funkcijas tuvinājums), t.i. šāda orbitāle ierobežo elektronu nelielā apgabalā ap centru (atoma kodolu), bet mazas α vērtības ģenerē difūzas (izkliedētas) funkcijas, un var aprakstīt elektronus ķīmiskajās saitēs (tālu no kodola).

Katra atoma AO tiek apvienotas čaulās. Čaula var saturēt vai nu visas AO ar vienādiem kvantu skaitļiem n un l (piemēram 3s, 2p, 3d čaulas), vai nu visas AO ar vienu galveno kvantu skaitli n un dažādiem l (sp čaulas; s un p gausa funkciju eksponentes ir vienādas, bet to koeficienti ir dažādi).

Katra čaula, atkarīgi no tās tipa, un neatkarīgi no n , ģenerē fiksētu AO daudzumu: s čaulas ģenerē 1 AO, $sp - 4$ AO, $p - 3$, $d - 5$, un $f - 7$. Čaulas formālais elektroniskais lādiņš ir vienāds ar elektronu skaitu katras čaulas sākotnējā elektroniskajā konfigurācijā. Atomu elektronisku konfigurāciju pielieto tikai atomāro viļņa funkciju aprēķinam (un tikai tad, ja pašsaskaņotā lauka sākotnējais stāvoklis ir atomu elektronisko blīvumu superpozīcija). Formālais lādiņš var atbilst gan neitrālām atomam, gan jonam.

2.5.2 Bolcmaņa transports crystal programmā

Ar CRYSTAL17 ir iespējams izmantot DFT viļņa funkcijas elektronu transporta īpašību analizē, atrisinot Bolcmaņa vienādojumu relaksācijas laika tuvinājumā. Klasiskajā formulējumā šo vienādojumu pieraksta sekojoši [12]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \alpha \cdot \text{grad}_v f + v \cdot \text{grad}_r f = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (2.4)$$

kur r ir Dekarta koordinātes, v ir ātrums, α ir paātrinājums dv/dt , un $f(r, v)$ ir sadalījuma funkcija

$$f(r, v) dr dv = \text{daļiņu skaits } dr dv \text{ tilpumā,}$$

$\tau(r, v)$ ir relaksācijas laiks, kuru nosaka vienādojums

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} = -(f - f_0)/\tau, \quad (2.5)$$

kur f_0 ir sadalījuma funkcija termiskajā līdzsvarā.

Klasiskā Bolcmaņa vienādojuma atrisinājums ir klasiskā sadalījuma funkcija, kas apraksta klasisku daļiņu pozīcijas un ātrumus. CRYSTAL programmā pielieto daļēji klasisko Bolcmaņa transporta teoriju. Daļēji klasiskā transporta vienādojuma atrisinājums ir sadalījuma funkcija, kas apraksta elektronus enerģijas joslā. No šīs sadalījuma funkcijas atvasina makroskopiskus lielumus, piemēram Zēbeka koeficientu un elektronisko vadāmību [27].

CRYSTAL programmā izmantoto vienādojumu pamatā ir transporta sadalījuma funkcija, kuru izsaka sekojoši:

$$\Xi_{qr}(E) = \tau \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \frac{1}{V} \sum_{i,j} v_{i,q}(\mathbf{k}) \delta(E - E_i(\mathbf{k})), \quad (2.6)$$

kur $N_{\mathbf{k}}$ ir \mathbf{k} -punktu skaits, $v_{i,q}(\mathbf{k})$ ir i^{th} (j^{th})-tās enerģijas joslas ātrums $q(r)$ virzienā, šis ātrums ir definēts kā joslas enerģiju atvasinājums $E(i, \mathbf{k})$

pret apgrieztās telpas vektoru k_q :

$$v_{i,q}(\mathbf{k}) = \frac{\partial E_i(\mathbf{k})}{\partial k_q}. \quad (2.7)$$

Vienādojumā 2.6, δ ir Diraka delta funkcijas tuvinājums, un τ ir elektroniskais relaksācijas laiks, kuru pieņem par neatkarīgu no k (konstantā relaksācijas laika tuvinājums). τ ir atkarīgs no temperatūras, to nevar aprēķināt no pirmajiem principiem, un tāpēc tas ir jāatrod eksperimentā, vai pielāgojot aprēķinus eksperimentāliem datiem [20, 28].

Integrējot vadāmības sadalījumus, izteiktos vien. 2.6 tenzoros, CRYSTAL programma var atrast vadāmības tenzoros, piemēram, elektrisko vadāmību σ :

$$\sigma_{qr}(T; \mu) = e^2 \int dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \Xi_{qr}(E), \quad (2.8)$$

kur μ ķīmiskais potenciāls (Fermi līmenis), E ir enerģija, f_0 ir Fermi-Diraka sadalījums, un T ir temperatūra. Termoelektriskais koeficients σS , kur S ir Zēbeka koeficients, tiek izteikts kā

$$[\sigma S]_{qr}(T; \mu) = \frac{e}{T} \int dE \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) (E - \mu) \Xi_{qr}(E). \quad (2.9)$$

No v-m 2.9 un 2.8 iegūst Zēbeka koeficientu katrai μ vērtībai. Aprēķinu precizitāti nosaka, galvenokārt, iepriekš iegūtas viļņa funkcijas. Pareizība ir atkarīga no k-punktu blīvuma: to nepietiekošs daudzums noved pie retināta $v_{i,q}(\mathbf{k})$, un pie rupji novērtētas transporta sadalījuma funkcijas.

2.6 Cērija dioksīds

Cērija dioksīda (CeO_2) primārā lietderīga īpašība ir tā jonu un polaronu vadītspēja, gadiem ilgi pētīta gan eksperimentāli, gan teorētiski [29–33]. CeO_2 pielietojumi, kas balstās uz šīm īpašībām iekļauj tā izmantošanu par degšūnu elektrolītu [34], membrānas skābekļa atdalīšanai [35, 36], skābekļa sensorus [36, 37]. Šīm materiālam ir augsts elektrostriktijas koeficients, kas padara to derīgu pielietojumam elektromehāniskajās

ierīcēs [38, 39], kā arī tam piemīt labas katalītiskās īpašības [40]. Šī darba uzmanības fokusā ir mijiedarbības starp skābekļa vakancēm un CeO_2 režģa atomiem, un ar dažiem citiem punktveida defektiem.

Parasti CeO_2 kristalizējas fluorīta struktūrā (telpiskā grupa Nr. 225, $Fm\bar{3}m$, skaldnē centrēts kubiskais režģis), kurā Ce^{4+} ieņem augstās simetrijas pozīciju ar astoņiem O^{2-} joniem apkārt. Tīrajam CeO_2 ir raksturīga zema mazā rādiusa polaronu vadītspēja [41]. Polaroni izveidojas, elektroniem pārgrupējoties skābekļa vakanču parādīšanas ietekmē.

CeO_2 vadītspēju var uzlabot lantanoīdu jonu piemaisījumi. Piemēram, Gd- vai Tb- dopēts CeO_2 uzrāda augstāku elektronisko vadāmību salīdzinājumā ar tīriem paraugiem [42, 43]. Atšķirībā no Gd un Sm, Pr un Tb joni CeO_2 matricā var mainīt oksidēšanas pakāpi, un pastāvēt gan 3+, gan 4+ jonu veidā, un efektīvāk uzlabo materiāla elektronisko vadāmību. Trīsvērtīgie retzemju joni, piemēram, Gd^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+} , veicina skābekļa vakanču veidošanu un uzlabo jonisko vadāmību [44–48].

Tb piemaisījums ir īpaši labs joniskās vadāmības uzlabotājs, labi der skābekļa atdalošo membrānu ražošanai pateicoties ātrai skābekļa pārnesei un ķīmiskajai noturībai augstu temperatūru apstākļos [35, 49]. Atšķirībā no citiem piemaisījumiem, īpaši Gd, kuram ir raksturīga ierobežota šķīdība CeO_2 [3], Tb tā ir praktiski neierobežota (sk. sadaļu 3.2.5).

2.7 Cinka oksīds

Cinka oksīds (ZnO) ir multifunkcionāls materiāls. Kaut arī tas tiek intensīvi pētīts jau ilgāk par divām dekādēm, tā pielietojumi vēl nav izsmelti, un jaunas atziņas materiālzinātnē var būt iegūtas, pētot šo materiālu un tā defektus. ZnO forma ir tikpat daudzveidīga, cik tā funkcionalitāte: ZnO var audzēt tīru kristālu veidā, uzklāt plānās kārtiņās, veidot nanoobjektus, un to var padarīt amorfu [50–52]. Cinka oksīdam ir raksturīga 3.4 eV plata aizliegtā zona, istabas temperatūras luminiscence, augstā elektronu mobilitāte, laba termiskā vadītspēja, un augsta eksitonu sasaistes enerģija [53].

Šo materiālu pielieto daudzās ierīcēs: plāno kārtiņu tranzistoros,

saules paneļos, diodēs, displejos [54–57], caurspīdīgajos vadītājos, zilās un UV gaismas sensoros/starotājos, funkcionālajos pārklājumos [53, 58]. Cinka oksīdam piemīt arī pigmenta, (foto)katalītiskās, pjezoelektriskās, antibakteriālās īpašības [59–61], kuras plaši pielieto daudzās industrijas nozarēs.

Pielietojumu dažādības kopējais fundamentālais aspekts ir tajā, ka pārveidot tīru ZnO par n-tipa pusvadītāju ir salīdzinoši vienkārši: no iespējamajiem šī materiāla naturālajiem defektiem, skābekļa vakance ir visstabilākais defekts [62–65]. Kopā ar jau minētiem platu aizliegtu zonu un elektronu kustīgumu tas padara ZnO par daudzsoļošu materiālu caurspīdīgas elektronikas pielietojumiem [66–68].

Vēl lielāks praktisko pielietojumu klāsts šim materiālam pavērsies, ja izdosies stabilizēt arī p-tipa vadītspējas pastāvēšanu [69–71]. Platzonas p-n savienojums padarīs iespējamus jaunās paaudzes gaismas diodes, lāzerus, utml. [58, 72, 73]. Pagaidām stabila un viegli pieejama p-tipa vadītspēja ZnO vēl nav sasniegta.

Tehnoloģisko pielietojumu pievilcības dēļ, lokālie un paplašinātie ZnO struktūras defekti ar potenciālu sekmēt p-tipa vadītspēju tika pētīti pēdējo gadu laikā [59, 74]. Šobrīd pastāv konsenss, ko atbalsta veiktie eksperimenti un pirmo principu aprēķini, ka augstā Zn vakanču koncentrācija, kaut arī to ir grūti stabilizēt [75–77], var būt svarīga p-tipa vadītspējas sasniegšanai šajā materiāla [74].

Piemišījumu izmantošana p-tipa vadītspējas sasniegšanai plānajās kārtiņās apgrūtina paškompensācijas efekts, ko izraisa materiāla dabiskie donora-tipa defekti, V_O un Zn_i un/vai ūdeņraža iespiešanās [78]. Tāpat p-tipa plāno kārtiņu elektroniskā vadītspēja ir zemāka nekā n-tipa, ko izskaidro ar valences joslas (kas pārsvarā sastāv no skābekļa p -orbitālēm) caurumu lielu efektīvo masu un zemu kustīgumu. Alternatīvs veids p-tipa ZnO iegūšanai ir Zn vakanču un to kompleksu stabilizācija ar mērķi sasniegt augstu p-tipa lādiņu nesēju koncentrāciju [79, 80].

Starp pārējām grūtībām, kas aizkavē p-tipa vadāmības iegūšanu ZnO dopēšanas rezultātā ir skābekli aizvietojošā slāpekļa nepārredzamā

uzvedība. Teorētiski, slāpekļis, būdams vistuvāk skābeklim, bet ar mazāku elektronu skaitu, ir labs piemaisījuma kandidāts. Tomēr vairāki teorētiski darbi parāda, ka tā akceptora līmeņi ir pārāk dziļi, lai veicinātu p-tipa vadītspēju [53, 81–83]. Šiem teorētiskiem apsvērumiem ir eksperimentālais pretarguments: ar slāpekli dopētās cinka-deficītajās nonodaļinās var būt novērota stabila, līdz 2 gadiem neizzūdošā p-tipa vadītspēja [84].

Audzēšanas metožu attīstības rezultātā p-tipa vadītspējas meklējumi cinka oksīdam līdzīgajos materiālos virzās komplekso materiālu virzienā, piemēram, pētot In-Ga-Zn-O plānās kārtiņas [85–89], In-Zn-Sn-O [90], oksīdu maisījumus un špineļus [74, 91–93], un šo materiālu amorfās fāzes [68, 71, 94–97].

3. CĒRIJA DIOKSĪDA GADĪJUMS

3.1 Skābekļa vakance CeO₂

Šajā darbā tiek pētīts reducētais CeO₂, jeb cērija dioksīds ar skābekļa vakancēm. Šīs sistēmas modelēšanai izveido CeO₂ superšūnu, no kuras izņem vienu skābekļa atomu kopā ar tā 8 elektroniem. Vakancei blakus esošie Ce atomi tiek reducēti (viņiem vairs nav jādala savi valences elektroni ar izņemto skābekli). Šis darbs apskata, kā šādas sistēmas relaksācija ar DFT metodēm ir atkarīga no superšūnas izvēles (defekta lokālās simetrijas), un kādi elektroniskās (de)lokalizācijas varianti ir iespējami.

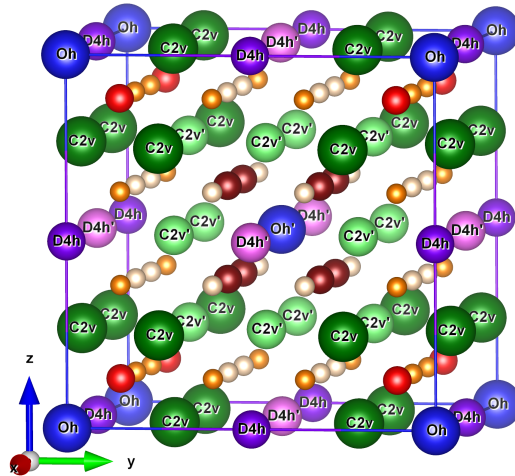
Nedopētajam CeO₂ ir raksturīga mazu polaronu vadītspēja [41]. Cērija dioksīds viegli izveido skābekļa vakances, kuras modelē kā pozitīvi lādētas salīdzinājumā ar bezdefektu sistēmu (telpas daļai, kur atradās skābekļa atoms, kad tā ir vakanta, ir pazemināts elektronu blīvums), un šī lādiņa kompensācijai veidojās Ce³⁺ joni.

3.1.1 Superšūnas izvēle

Sadaļā 2.2 tika parādīts, ka mainot superšūnas izmērus, var iegūt šūnas ar simetriski dažādām pozīcijām, kuras rodas no viena un tā paša atoma (t.s. Vaikofa pozīciju šķelšanās). No tā seko, ka katram materiālam eksistē elektronu sadalījuma atrisinājumi, kuri nav saderīgi ar telpiskās grupas simetriju, piemēram, ja visi metāla joni šūnā ir simetriski ekvivalenti, viņu elektronu spinu antiferomagnētiskā orientācijai šī simetrija ir jāizjauca.

Tā kā punktveida defekts izdzēš superšūnas “iekšējās” translācijas operācijas (sākotnējā kristāla primitīvo translāciju kombinācijas), defektā kristāla punktveida simetrijas grupu nosaka defekta pozīcijas grupa. Att. 3.1 ilustrē šo argumentu CeO₂ 96-atomu superšūnas piemērā (šādu superšūnu izveido ar vien. 2.2, kur $n = 2$).

Ja visi orbītas (vienādas krāsas) atomi tiek aizvietoti ar citu ķīmisko elementu, superšūnas simetrija paliek nemainīga, ieskaitot “iekšējās”



Attēls 3.1: Simetrijas orbītu sadalījums CeO₂ 96-atomu superšūnā. Ir nosauktas katjonu pozīcijas. Krāsas un nosaukumi reprezentē vienādas simetrijas orbītas, sk. tekstu un tabulas 3.1 – 3.2

translācijas, kas pastāv tikai šajā orbītā un nesakrīt ar režģa translācijām. Bet, ja aizvietošana ir daļēja, “iekšējās” transformācijas tiek izjauktas, un simetrijas operāciju skaits samazinās. Var teikt, ka visi ar simetriju saderīgie elektroniskās lokalizācijas atrisinājumi ir atkarīgi no defekta novietojuma izvēles.

Turpmāk tekstā superšūnu apzīmējumiem izmantos simbolu $L V(A)$. L ir režģa tips (F ir fcc, P – primitīva šūna, utml.), V ir tilpuma izplešanas koeficients (vienības šūnu daudzums superšūnā), un A ir atomu skaits. Piemēram, F64(192) nozīmē “fcc superšūna, kas ir 64 reizēs lielāka par vienības šūnu; 192 atomi”.

Izmantojot WYCKSPLIT programmu [98] Bilbao Kristalogrāfijas Serveri¹ [99], var noteikt visas Vaikofa pozīciju sašķelšanas. Tabulas 3.1 un 3.2 parāda cērija un skābekļa atomu sadalījumu simetrijas orbītās salīdzinoši mazajās superšūnās (zem 200 atomiem).

Salīdzinot datus šajās tabulās, var secināt, ka visoptimālākā

¹<https://www.cryst.ehu.es>

3.1. SKĀBEKĻA VAKANĀCE CeO_2

Tabula 3.1: Skābekļa punktveida simetrijas dažādās superšūnās

F1(3)	F8(24)	F27(81)	F64(192)	P1(12)	P32(96)
$T_d(\text{S24})^i$	$2 \times C_{3v}(\text{S6})$	$C_s(\text{S2});$ $C_{2v}(\text{S4});$ $2 \times C_{3v}(\text{S6});$ $T_d(\text{S24})$	$4 \times C_s(\text{S2});$ $4 \times C_{3v}(\text{S6})$	$C_{3v}(\text{S6})$	$2 \times C_s(\text{S2});$ $2 \times C_{3v}(\text{S6})$

i. SN ir punktveida simetrijas operāciju skaits dotajā orbitā

Tabula 3.2: Cērija punktveida simetrijas dažādās superšūnās

F1(3)	F8(24)	F27(81)	F64(192)	P1(12)	P32(96)
$O_h(\text{S48})$	$D_{2h}(\text{S8});$ $2 \times O_h(\text{S48})$	$C_{2v}(\text{S4});$ $C_{3v}(\text{S6});$ $C_{4v}(\text{S8});$ $O_h(\text{S48})$	$C_s(\text{S2});$ $2 \times C_{2v}(\text{S4});$ $D_{2h}(\text{S8});$ $C_{4v}(\text{S8});$ $T_d(\text{S24});$ $2 \times O_h(\text{S48})$	$D_{4h}(\text{S16});$ $O_h(\text{S48})$	$2 \times C_{2v}(\text{S4});$ $2 \times$ $D_{4h}(\text{S16});$ $2 \times O_h$ (S48)

superšūna skābekļa vakances modelēšanai ir F27(81). Tā ir vismazākā šūna ar zemās simetrijas pozīciju C_s (šī ir zemākā simetriskā pozīcija $Fm\bar{3}m$ grupā), un tajā ir visvairāk dažādu pozīciju skābekļa vakances izveidošanai. Līdz ar to, tālākajos šīs sadaļas aprēķinos izmanto tieši šo superšūnu.

3.1.2 Datoraprēķinu parametri

Visi aprēķini tika veikti CRYSTAL17 ver. 1.0.2 datorprogrammā [20]. Kulona un apmaiņas integrāļu tolerances vērtības ir 8, 8, 8, 8, un 20 (sk. sadaļu 2.5). SCF procedūras konverģences sliekšnis ir 10^{-9} Hartrī, enerģijas konverģence ģeometrijas relaksācijā ir 10^{-8} Hartrī.

Par apmaiņas-korelācijas funkcionāli izmantoja PBE0 [100], un HSE06 [101, 102]. Hibrīdie DFT funkcionāļi ar izmantotām bāzes funkciju kopām uzrāda, pārsvarā, labākus rezultātus salīdzinājumā ar LDA un GGA(+U) funkcionāļiem, un ar šiem funkcionāļiem aprēķinātas CeO_2 īpašības ir tuvākas eksperimentāliem datiem. Abi funkcionāļi labi reproducē CeO_2 pamatīpašības, un kaut arī HSE06 sniedz eksperimentam

līdzīgāku aizliegtās zonas vērtību, aprēķini ar PBE0 ir ātrāki, un sniedz precīzākas vibrācijas frekvences. Tāpēc skābekļa vakances aprēķini F27(81) superšūnā tika veikti ar PBE0.

Visos aprēķinos ar defektiem ir iekļauta spina polarizācija. Briljena zona tika integrēta ar sekojošiem Monkhorsta-Paka [103] k -punktu tīklojumiem: $2 \times 2 \times 2$ F27(81) superšūnām, $3 \times 3 \times 3$ primitīvām superšūnām, un $32 \times 32 \times 32$ elastīgo īpašību aprēķinos primitīvajās superšūnās.

Bāzes funkciju kopas tika paņemtas no literatūras. Skābekļa atomiem paņēma pilnā elektronu skaita 8-4111G kopu [104], un Ce atomiem – bāzes kopu ar 28 iesaldētiem “kodola” elektroniem, un 30 valences elektroniem [105]. Pirms uzsākt modelēšanu, abas bāzes funkciju kopas daļēji optimizēja ar OPTBAS programmu [106].

Skābekļa vakances izveidoja, izdzēšot skābekļa atomus no dažādām superšūnas pozīcijām. Defekta veidošanas enerģiju rēķināja, pieņemot skābekļa pārākuma apstākļus, jo šie ir CeO_2 degšūnu un skābekļa atdalīšanas membrānu darba apstākļi, kuros oksīda jonu difūzija tilpumā ir ātrumu ierobežojošais process. Tāpēc V_{O}^{+2} izveidošanas enerģiju rēķināja kā

$$E_F = E_{tot}^{V_{\text{O}}^{+2}} - E_{tot}^p + \mu_{\text{O}}, \quad (3.1)$$

kur indeksi p un V_{O}^{+2} , attiecīgi, nozīmē ideālo superšūnu un superšūnu ar vienu skābekļa vakanci; E_{tot}^X ir pilnā elektroniskā enerģija, un μ_{O} ir skābekļa ķīmiskais potenciāls, šeit definēts kā puse no O_2 molekulas pilnās enerģijas.

3.1.3 Skābekļa vakances un elektronu lokalizācija

Bezdefektu CeO_2 gadījumā var pieņemt, ka visu Ce jonu OP ir +4, un skābekļiem tā ir -2. Līdz ar to, ja izveido skābekļa vakanci, “izdzēšot” vienu O atomu ar tā valences elektroniem, pāri paliek 2 elektroni, kas parasti lokalizējās cērija $4f$ orbitālēs. Viens no veidiem kā modelēt eksperimentāli novēroto [41] mazo polaronu veidošanos, ir apskatīti vakancei četrus tuvākos Ce jonus, un salīdzināt elektronu lokalizāciju uz šiem joniem.

Turpmāk tekstā elektronu lokalizācija uz diviem Ce joniem tiks saukta par mazā rādiusa polaronu, bet lokalizācija uz 3 un vairāk Ce joniem — par lielā rādiusa polaronu.

Tabulā 3.3 ir apkopotas visas iespējamās² elektronu lokalizācijas konfigurācijas. Pirmajā ailē ir izdzēstā skābekļa punktveida simetrijas grupa un tam tuvāko Ce jonu simetrijas ekvivalences iedalījums (atomi iekavās ir simetriski ekvivalenti). Katrā ar simetriju saderīgu atrisinājumā, simetriski ekvivalentiem Ce joniem jābūt vienādām spina projekcijām, $1/2$, $-1/2$, vai 0.

Ailes 2–4 apraksta katra atrisinājuma magnētiskās īpašības. 2. aile parāda kopēja spina projekciju (S_z), un elektronu lokalizāciju: '+' apzīmē Ce jonu ar nenulles magnētisko momentu ("pozitīva" elektroniskā lokalizācija), un '-' apzīmē Ce jonu bez nesapārotiem elektroniem (OP +4). 3. ailē N ir vakances izveidošanas ietekmē nobīdīto Ce jonu skaits ar nenulles magnētisko momentu. Nākamajā ailē ir šo jonu magnētiskie momenti (μ , zīme parāda spina orientāciju).

5. aile satur attālumus starp skābekļa vakanci (pirms ģeometrijas relaksācijas) un Ce joniem ar nenulles spina momentiem. 6. ailē ir relatīvas izmaiņas Ce–Ce attālumos visiem vakancei tuvākiem Ce joniem (pozitīva $\Delta d(\text{Ce–Ce})$ vērtība nozīmē kustību virzienā prom no vakances). Vērtības ir grupētas pēc Ce simetrijas ekvivalences. Ja $N = 2$ (S2 un S4 simetrijas) 3 minētas vērtības ir: attāluma izmaiņa vakancei tuvākajam jonu pārim, attāluma izmaiņa diviem citiem Ce joniem, un izmaiņas attālumos starp šo jonu pāriem. Ja $N = 3$ (S2), šīs vērtības ir: distances izmaiņas tuvākajā pāri, distances maiņa nākamajam tuvākajam jonam, un attāluma izmaiņas visiem nenulles μ Ce joniem. $N = 4$ (S4) gadījumā interpretācija ir tāda pati, bet visas vērtības ir sniegtas jonu pāriem. S6 gadījumā ir divas vērtības: izmaiņas attālumos starp 3 ekvivalentiem joniem, un attāluma izmaiņas starp 4. jonu un 3 ekvivalentajiem. S24 gadījumā visi joni ir ekvivalenti, tāpēc tur ir tikai 1 vērtība.

Vakances izveidošanas enerģijas pēc vienādojuma 3.1 ir 7. ailē, un

²Visas, kuras ir iespējams iegūt aprēķinu gaitā, sk. tekstu

tiek sniegtas relatīvi pret zemākā atrisinājuma enerģiju (tabulas 1. rinda, $C_s(S2)$ ar $S_z = 0$, un $E_F = 4.10$ eV). Pēdējā tabulas ailē ir relaksēto superšūnu tilpumi.

Tabula 3.3 demonstrē simetrijas analīzes priekšrocības visu elektronu lokalizācijas iespēju iegūšanai. Šo rezultātu publicēšanas laikā [107] šī metode bija novatorisks veids punktveida defektu modelēšanai kristāliskajās cietvielās. No datiem tabulā var secināt, ka simetrijas pazemināšana ir nepieciešama zemākās enerģijas atrisinājuma iegūšanai: sistēmās ar augstu simetriju elektroni delokalizējās uz trīs un vairāk Ce joniem, izveidojot liela rādiusa polaronu.

Savukārt, simetrijas konfigurācijās, kurās var atrast divus tādus Ce jonus, neviens no kuriem nav ekvivalents diviem pārējiem joniem, ir iespējams iegūt mazā rādiusa polaronu, kurā elektroni lokalizējas uz tikai diviem Ce joniem. Viszemākā vakances veidošanas enerģija atbilst situācijai, kad abiem lokalizētiem vakances elektroniem ir pretējais spins – risinājums, kurš ir iespējams tikai $C_s(S2)$ konfigurācijā, kurā 4 Ce joni ir iedalīti 3 simetrijas orbitās. Neliela enerģijas diference starp vienāda un pretēja spina atrisinājumiem saskan ar literatūras datiem [32].

Struktūras izmaiņas ir konsekventas visā rezultātu klāstā: Ce joni vienmēr nobīdās prom no vakances, un tuvāk citiem O joniem, bet superšūnas tilpums vienmēr palielinās, sasniedzot maksimumu mazā rādiusa polaronos. Šis rezultāts saskan ar eksperimentāliem novērojumiem: tilpuma palielināšanos izskaidro ar ķīmisko izplešanos, ko izsauc lielāks reducēto Ce jonu joniskie rādiusi [108, 109].

Šis sadaļas rezultāti ir publicēti [A1]. Autors ir veicis bāzes funkciju optimizācijas Ce un O, CeO_2 aprēķinus (ar un bez skābekļa vakances), ir apkopojis rezultātus, un piedalījās publikācijas rakstīšanā.

Tabula 3.3: Visas magnētiskās konfigurācijas, atļautās ar F27(81) supersūnas simetriju

Pozīcijas simetrija/ Ce atomu ekvivalence	Spina projekcija (S_z)	N	μ, μ_B	$d(\text{Ce-O})^i$, Å	$\Delta d(\text{Ce-Ce})^{ii}$, Å	ΔE_F^{iii} , meV	Tilpums, ^{iv} Å ³
$C_s(S2)/$ (Ce1,Ce2) (Ce3)(Ce4)	0	2	0.96	2×2.30	0.17	0	1068.07
	(-, -)		-0.96		0.23		
	(+)(+)				0.30		
	1/2	3	2×-0.49	2×2.24	0.20	306	1067.47
	(+, +)		0.96	2.30	0.22		
	(-)(+)				0.20		
	1	2	2×0.96	2×2.30	0.17	0.2	1068.06
	(-, -)				0.23		
	(+)(+)				0.30		
$C_{2v}(S4)/$ (Ce1,Ce2) (Ce3,Ce4)	3/2	3	2×0.50	2.25	0.21	338	1067.27
	(+, +)		0.96	2.25	0.23		
	(-)(+)			2.31	0.21		
$C_{2v}(S4)/$ (Ce1,Ce2) (Ce3,Ce4)	0	4	$2 \times +0.49$	2×2.25	0.22	610	1066.56
	(+, +)(+, +)		2×-0.49		0.22		
					0.23		

Turpinājums nākamajā lappusē

Tabula 3.3: Visas magnētiskās konfigurācijas, atļautās ar F27(81) superšūnas simetriju (Turpinājums)

Pozīcijas simetrija/ Ce atomu ekvivalence	Spina projekcija (S_z)	N	μ, μ_B	$d(\text{Ce-O})^i$, Å	$\Delta d(\text{Ce-Ce})^{ii}$, Å	ΔE_F^{iii} , meV	Tilpums ^{iv} , Å ³
$C_{3v}(S6)/$ (Ce1) (Ce2,Ce3,Ce4)	1	2	2×0.96	2×2.30	0.17	0.2	1068.08
	(-, -)				0.23		
	(+, +)				0.30		
	2	4	4×0.49	4×2.25	0.22	611	1066.50
	(+, +)				0.22		
	(+, +)				0.23		
	1	4	-0.95	2.30	0.21	432	1066.67
	(+)		3×0.35	3×2.23	0.24		
	(+, +, +)						
	3/2	3	3×0.65	3×2.27	0.22	396	1067.82
	(-)				0.26		
	(+, +, +)						
2	4	0.97	2.30	0.21	431	1066.82	
(+)		3×0.35	3×2.23	0.24			
(+, +, +)							

Turpinājums nākamajā lappusē

Tabula 3.3: Visas magnētiskās konfigurācijas, atļautās ar F27(81) superšūnas simetriju (Turpinājums)

Pozīcijas simetrija/ Ce atomu ekvivalence	Spina projekcija (S_z)	N	μ, μ_B	$d(\text{Ce-O})^i$, Å	$\Delta d(\text{Ce-Ce})^{ii}$, Å	ΔE_F^{iii} , meV	Tilpums ^{iv} , Å ³
$T_d(S24)/$ (Ce1,Ce2,Ce3,Ce4)	2 (+,+,+,+)	4	4×0.49	4×2.24	0.25	768	1066.71

ⁱ 2.34 Å perfektajā kristālā

ⁱⁱ 3.82 Å perfektajā kristālā

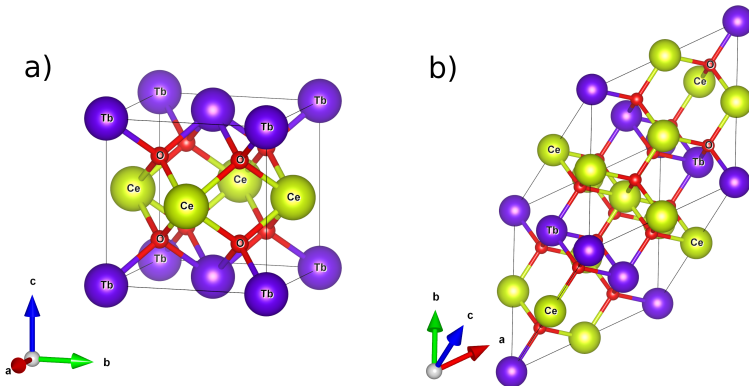
ⁱⁱⁱ Pēc vienādojuma 3.1, relatīvi pret tabulas pirmo rindu ar $E_F = 4.10$ eV

^{iv} 1059.19 Å³ perfektajā kristālā

3.2 Tb cērija dioksīdā

3.2.1 Superšūnas izvēle

Tb šķīdības modelēšanai tika izvēlētas četras struktūras: divas vienības šūnas tīru CeO_2 un TbO_2 aprēķiniem (abās materiālam ir fluorīta tipa struktūra, un metāla joniem ir +4 OP). Pārējas divas ir superstruktūras (sakārtotie cietie šķīdumi), kas reprezentē divus dažādus (pilnīgi sakārtotus) Tb jonu izvietojanas veidus ar 50% koncentrāciju. Pirmā superstruktūra ir primitīva šūna, P1(12), kurā Tb slāņi ir izkārtoti [001] virzienā, att. 3.2(a). Otrā superstruktūra ir skaldnē centrētas kubiskās šūnas izotropiskais paplašinājums, F8(24), ar Tb slāņiem [111] virzienā, att. 3.2(b).



Attēls 3.2: Superstruktūras $\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{O}_2$ modelēšanai.

a: P1(12)

b: F8(24)

Tb jona uzvedība CeO_2 vidē un tā mijiedarbība ar skābekļa vakanci tika pētīta superšūnā ar 96 atomiem, P32(96). Šī šūna tika izvēlēta, jo tajā tiek sasniegts balanss starp Tb koncentrāciju (ap 3 at.%), skaitļošanas efektivitāti, un Tb simetrijas pozīciju daudzveidību, sk. tabulas 3.1 un 3.2.

3.2.2 Datoraprēķinu parametri

Šī pētījuma veikšanas laikā Gausa tipa bāzes funkciju kopa Tb modelēšanai nebija pieejama, līdz ar to šajā sadaļā modelēšanai pielieto plakanvilņu bāzes kopu. DFT datoraprēķini tika veikti, pielietojot

VASP 5 programmu ar PBE PAW pseidopotenciāļiem [110, 111]. Par apmaiņas-korelācijas funkcionāli tika pielietots PBE+U [102], ar +U korekciju Dudareva formulējumā [112]. U vērtības tika izvēlētas no literatūras datiem: $U=5.0$ tika piemērots Ce $4f$ elektroniem [32, 113], un $U=6.0$ tika piemērots Tb $4f$ elektroniem [114]. Plakanviļņu maksimālā kinētiskā enerģija tika ierobežota ar 520 eV, visi aprēķini bija ar spina polarizāciju, pilnās enerģijas konverģence pašsaskaņotā procesā bija ar kārtu 10^{-6} eV. Integrāļi apgrieztajā telpā tika rēķināti uz *Gamma*-centrēta Monkhorsta-Paka tīklojumiem: $4 \times 4 \times 4$ primitīvām, vienības šūnām un 1. superstruktūrai (P1(12), att. 3.2(a)), un $3 \times 3 \times 3$ tīklojumu izmantoja F8(24) superstruktūrai (att. 3.2(b)); P32(96) superšūnai izmantoja $2 \times 2 \times 2$ tīklojumu. Jonu lādiņus aprēķināja, izmantojot Badera sadalīšanās shēmu [115, 116].

3.2.3 Koncentrācijas viļņu metode

Lai DFT rezultātus varētu izmantot, analizējot fāžu relatīvo stabilitāti pie $T \neq 0$ K, tika pielietots koncentrācijas viļņu (KV) metodes Hačaturjana formulējums [117, 118]. KV metodē B atomu sadalījumu binārajā A–B sakausējumā apraksta vienīga aizņemtības varbūtības funkcija, $n(\vec{R})$. Šī funkcija sniedz varbūtību atrast B atomu (Tb, šajā gadījumā) režģa \vec{R} pozīcijā. Šī tuvinājumā izveidē apskata cietā šķīduma sakārtotās fāzes, kuras ir stabilas pret antifāžu domēnu izveidošanas. Šo sakārtoto struktūru izvēle nav atkarīga no atomu savstarpējās mijiedarbības veida, bet ir atkarīga tikai no simetrijas apsvērumiem [119, 120].

KV metodē struktūras noteikšanas uzdevumu formulē apgrieztajā režģī, analizējot KV amplitūdas, kuras var interpretēt gan kā virsrēzģa atstarošanas amplitūdas, gan kā tālās kārtības (LRO) parametrus. Režģa pozīcijas aizņemtības varbūtību $n(\vec{R})$ atomiem pozīcijā \vec{R} var uzrakstīt kā Furjē rindu no statisko KV lineāras superpozīcijas:

$$n(\vec{R}) = c + \frac{1}{2} \sum_j [Q(\mathbf{k}_j) \exp(i\mathbf{k}_j \vec{R}) + Q^*(\mathbf{k}_j) \exp(-i\mathbf{k}_j \vec{R})] \quad (3.1)$$

Statisko KV izraksta kā $\exp(i\mathbf{k}_j \vec{R})$, kur \mathbf{k}_j ir nenulles viļņa vektors ne-

sakārtotā sakausējuma pirmajā Briljena zonā, \vec{R} ir režģa pozīcijas vektors, un indekss j apzīmē viļņa vektorus Briljena zonā. $Q(\mathbf{k}_j)$ ir statistiskā KV amplitūda, un c ir legējošā elementa daļa sakausējumā. Viļņa vektoru zvaigznes kopu \mathbf{k}_j izveido vairāki pārklājošie Bravē režģi, kurus var transformēt par savstarpēji sakrītošiem ar virsrežģa pagrieziena un atstarošanas simetrijas operācijām.

Koncentrācijas viļņi ir īpašfunkcijas matricai, kuru izveido pāriskas starpatomu enerģijas $\tilde{V}_{pq}(\vec{R}, \vec{R}')$. Binārajā AB sistēmā $\tilde{V}(\vec{R}, \vec{R}')$ ir mijiedarbības enerģija atomiem, kas atrodas režģa pozīcijās \vec{R} un \vec{R}' [117, 118, 121]:

$$\tilde{V}(\vec{R}, \vec{R}') = V_{AA}(\vec{R}, \vec{R}') + V_{BB}(\vec{R}, \vec{R}') - 2V_{AB}(\vec{R}, \vec{R}'). \quad (3.2)$$

3.2.4 Veidošanas enerģija

Skābekļa vakances veidošanas Gībsa enerģija CeO₂ sistēmā ar Tb piemaisījumu tika izrēķināta ka

$$\Delta G_F^{V_O^{+2}} = E_{tot}^{Tb, V_O} - E_{tot}^{Tb} + \mu_O(T, p_{O_2}), \quad (3.3)$$

kur E_{tot}^{Tb, V_O} , E_{tot}^{Tb} ir pilnās enerģijas superšūnām ar, attiecīgi, abu defektu klātbūtni, un tikai ar Tb jonu. Skābekļa ķīmiskais potenciāls, $\mu_O(T, p_{O_2})$, tika rēķināts pēc metodes no [122], kurā tas tiek izteikts kā

$$\begin{aligned} \mu_O(T, p_{O_2}) &= \mu_O^0(T) + \frac{1}{2}k_B T \ln \frac{p_{O_2}}{p^0} \\ &= E_{tot}^{AO} - E_{tot}^A - \Delta G^{AO}(T^0) + \Delta \mu_O(T) + \frac{1}{2}k_B T \ln \frac{p_{O_2}}{p^0}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

kur $\mu_O(T)$ ir standarta ķīmiskais potenciāls, indeksi AO un A apzīmē, attiecīgi, references oksīdu un tā metālu; $\Delta G^{AO}(T^0)$ ir oksīda standarta izveidošanas entalpija, ko paņem no literatūras [123]. $\Delta \mu_O(T)$ ir ķīmiska potenciāla pie temperatūras T un pie standarta temperatūras ($T^0 = 298.15$ K) starpība (standartvērtība, tiek ņemta no literatūras); k_B ir Bolcmaņa konstante, p_{O_2} un p^0 ir skābekļa parciālais un sākuma spiedieni.

E_{tot}^{AO} un E_{tot}^A vērtības rēķināja ar DFT metodi; oksīdu aprēķinos iekļāva van der Vālsa korekciju pēc Grimmē metodes [124], jo šīs korekcijas iekļaušana sniedz precīzākas režģa konstantes (īpaši vieglu metālu oksīdos) un samazināja vidējo kvadrātisko novirzi visā datu kopā. Izmantoto $\mu_O(T, p_{O_2})$ vērtību ieguva, paņemot vidējo vērtību no aprēķinātiem oksīdiem.

3.2.5 Tb šķīdība cērija dioksīdā

Efektīvs starpatomu sajaukšanas potenciāls ir izteikts sekojošā formā:

$$\tilde{V}(\vec{R}, \vec{R}') + V_{CeCe}(\vec{R}, \vec{R}') + V_{TbTb}(\vec{R}, \vec{R}') - 2V_{CeTb}(\vec{R}, \vec{R}'), \quad (3.5)$$

kur $V_{CeCe}(\vec{R}, \vec{R}')$, $V_{TbTb}(\vec{R}, \vec{R}')$, and $V_{CeTb}(\vec{R}, \vec{R}')$ ir efektīvie pāriskie starpatomu potenciāli, un \vec{R} , \vec{R}' ir katjonu apakšrežģa mezgli. Atmetot fononu ieguldījumu, brīvās enerģijas konfigurācijas daļa koncentrācijas viļņu metodē ir teorētiski izteikta [117] kā

$$\begin{aligned} F = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{R}, \vec{R}' \\ \vec{R} \neq \vec{R}'}} \tilde{V}(\vec{R}, \vec{R}') n(\vec{R}) n(\vec{R}') \\ & + kT \sum_{\vec{R}} \left[n(\vec{R}) \ln(n(\vec{R})) + (1 - n(\vec{R})) \ln(1 - n(\vec{R})) \right] \\ & - \mu \sum_{\vec{R}} n(\vec{R}). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Vienādojumā 3.6 summā tiek iekļauti Isinga režģa mezgli (šajā gadījumā tie ir *fcc* režģa mezgli), kurā ir izvietoti Ce un Tb atomi. Vienādojuma 3.6 pirmais loceklis atbilst iekšējai enerģijai, otrs ir entropija (-TS), un μ ir ķīmiskais potenciāls. Funkciju $n(\vec{R})$, kas nosaka izšķīdināto atomu izvietojumu sakārtotajās superstrukturās, kuras ir noturīgas pret antifāzes domēnu veidošanos, var izvirzīt Furjē rindā:

$$n(\vec{R}) = c + \frac{1}{2} \sum_s \eta_s \sum_{j_s} \left[\gamma_s(j_s) \exp(ik_{j_s} \vec{R}) + \gamma_s^* \exp(-ik_{j_s} \vec{R}) \right], \quad (3.7)$$

kur \vec{k}_{j_s} i apgrieztās telpas vektori, piederošie vektoru zvaigznei s ; j_s ir šo vektoru numerācija, un $\gamma_s(j_s)$ ir koeficienti, kas nosaka funkcijas $n(\vec{R})$ simetriju attiecībā pret atspoguļošanas un pagrieziena simetrijas operācijām. $n(\vec{R})$ ir lineāri atkarīga no tālās sakārtotības (LRO, long range order) parametriem (η_s) cietajā šķīdumā iespējamām superstruktūrām. LRO parametri tiek definēti tā, lai pilnībā sakārtotajai struktūrai tie ir vienības; katrām režģa mezglam $\{\vec{R}\}$ varbūtība būt aizņemtam $n(\vec{R})$ ir 1 vai 0. LRO parametru noteikšanai jālieto papildus $\gamma_s(j_s)$ normalizācijas nosacījums:

$$\sum_{j_s} \gamma_s(j_s) = 1 \quad (3.8)$$

Nesakārtotam stāvoklim visas η_s ir vienādas ar 0. Vienādojumu 3.7 ievietojot vienādojumā 3.6, var izteikt cietā šķīduma veidošanās brīvo enerģiju kā efektīva starpatomu sajaukšanas potenciāla $\tilde{V}(\vec{k}_{j_s})$ Furjē pārveidojumu:

$$\tilde{V}(\vec{k}_{j_s}) = \sum_a \tilde{V}(\vec{R}_a) \cdot \exp(i\vec{k}_{j_s} \vec{R}_a). \quad (3.9)$$

Šajā darbā izmantotās superstruktūras (att. 3.2), kas pārstāv $(\text{Ce}_{1-c}\text{Tb}_c)\text{O}_2$ cieto šķīdumu, var raksturot ar to \vec{k}_{j_s} -vektoriem: $\vec{k}_1 = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1)$ P1(12) gadījumā, un $\vec{k}_1 = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ F8(24) gadījumā, kur a ir kubiskā režģa konstante. Šos vektorus ievietojot vienādojumā 3.7, katrai superstruktūrai var dabūt sekojošās aizņemtības varbūtības:

$$n_1(\vec{R}) = c + \eta_1 \gamma_1 \exp(2\pi i z) \quad (3.10)$$

$$n_2(\vec{R}) = c + \eta_2 \gamma_2 \exp(i\pi(x + y + z)). \quad (3.11)$$

Šajā darbā abām superstruktūrām $c = 0.5$, un LRO parametri ir vienības, līdz ar to $\gamma_1 = \gamma_2 = 1/2$.

Ievietojot v-mus 3.10 un 3.11 v-mā 3.5, iegūst veidošanās brīvās

enerģijas abām superstruktūrām (rēķinot uz katru fcc režģa mezglu):

$$F_1 = \frac{1}{2}\tilde{V}(0)c(c-1) + \frac{1}{8}\tilde{V}\left(\vec{k}_1\right)\eta_1^2 + kT \left[\left(c + \frac{1}{2}\eta_1\right) \ln\left(c + \frac{1}{2}\eta_1\right) + \left(1 - c - \frac{1}{2}\eta_1\right) \ln\left(1 - c - \frac{1}{2}\eta_1\right) \right] \quad (3.12)$$

$$F_2 = \frac{1}{2}\tilde{V}(0)c(c-1) + \frac{1}{8}\tilde{V}\left(\vec{k}_2\right)\eta_2^2 + kT \left[\left(c + \frac{1}{2}\eta_2\right) \ln\left(c + \frac{1}{2}\eta_2\right) + \left(1 - c - \frac{1}{2}\eta_2\right) \ln\left(1 - c - \frac{1}{2}\eta_2\right) \right], \quad (3.13)$$

kur $\tilde{V}(0)$ ir efektīva starpatomu sajaukšanas potenciāla Furjē pārveidojums ar $k = 0$. Šajos vienādojumos pirmie divi locekļi ir struktūru sajaukšanas enerģijas, un pēdējais loceklis ir sajaukšanas konfigurācijas entropija. Brīvās enerģijas F_i vērtība parāda struktūru enerģētisko (nē)izdevīgumu salīdzinājumā ar standartstāvokli, kas ir struktūru sastāvdaļu, CeO_2 un TbO_2 , sajaukums ar enerģiju

$$E_{stand} = E_{\text{CeO}_2} \cdot (1 - c) + E_{\text{TbO}_2} \cdot c, \quad (3.14)$$

kur E_{CeO_2} un E_{TbO_2} ir šo savienojumu pilnās enerģijas iegūtas DFT+U aprēķinos pie $T = 0$ K. Sajaukšanas enerģijas pilnīgi sakārtotām struktūrām pie $T = 0$ K, $c_{st} = 1/2$, un $\eta_{1,2} = 1$ ir

$$\Delta E_1 = \frac{1}{8}\tilde{V}(0) + \frac{1}{8}\tilde{V}\left(\vec{k}_1\right) \quad (3.15)$$

$$\Delta E_1 = \frac{1}{8}\tilde{V}(0) + \frac{1}{8}\tilde{V}\left(\vec{k}_2\right), \quad (3.16)$$

un tās var iegūt ar DFT aprēķiniem kā starpību no superstruktūras pilnās enerģijas un tās sastāvdaļu sajaukuma pilno enerģiju (pēc vienādojuma 3.14). No vienādojuma 3.9 tad seko, ka

$$\tilde{V}\left(\vec{k}_1\right) = -4\tilde{V}\left(\vec{R}_1\right) + 6\tilde{V}\left(\vec{R}_2\right) - 8\tilde{V}\left(\vec{R}_3\right) + \dots, \quad (3.17)$$

$$\tilde{V}\left(\vec{k}_2\right) = -6\tilde{V}\left(\vec{R}_2\right) + 12\tilde{V}\left(\vec{R}_4\right) + \dots, \quad (3.18)$$

$$\tilde{V}(0) = 12\tilde{V}(\vec{R}_1) + 6\tilde{V}(\vec{R}_2) + \dots \quad (3.19)$$

Aproksimējot tuvāko jonu mijiedarbības Ce/Tb apakšrežģi, sanāk

$$\Delta E_1 = \tilde{V}(\vec{R}_1) + \frac{3}{2}\tilde{V}(\vec{R}_2) \quad (3.20)$$

$$\Delta E_2 = \frac{3}{2}\tilde{V}(\vec{R}_1). \quad (3.21)$$

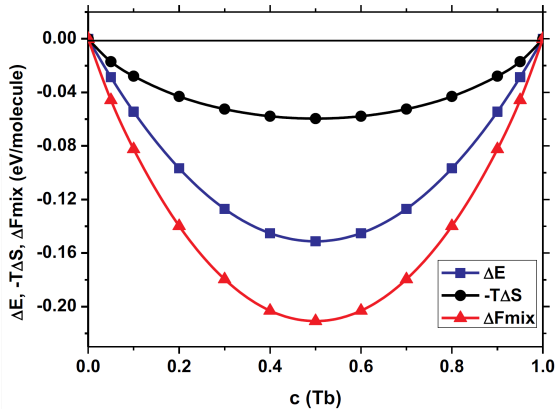
ΔE_1 un ΔE_2 aprēķinātas vērtības ir, attiecīgi, 0.228 eV un 0.056 eV. Pozitīvas vērtības nozīmē, ka abas superstruktūras ir enerģētiski neizdevīgas, tās salīdzinot ar sastāvdaļu sajaukumu, un patiesībā nepastāv. No šīm vērtībām var izrēķināt $\tilde{V}(0)$, atbildīgu par nesakārtotā Ce/Tb režģa uzvedību. Vienādojumu 3.20 – 3.21 atrisinājumus ievietojot vienādojumā 3.19, dabū $\tilde{V}(0) = 1.210$ eV.

Pilnīgi sakārtotām struktūrām vienādojumi 3.12 un 3.13 ir līdzīgi sakārtotā cietā šķīduma modelim [125]. Šajā modelī sajaukšanas brīvā enerģija nesakārtotām cietam šķīdumam ir izteikta kā $\Delta F_{mix} = \Delta E - T\Delta S$, kur ΔS ir sajaukšanas konfigurācijas entropija, un sajaukšanas enerģija ir $\Delta E = L \cdot c \cdot (1 - c)$. Apskatītām Ce/Tb superstruktūram $L = -\frac{1}{2}\tilde{V}(0)$.

Tas nozīmē, ka modelim, balstītam pieņēmumā, ka CeO₂ un TbO₂ sajaukumam ir fluorīta struktūra, kurā Ce un Tb atomi ir izvietoti vienā un tajā pašā fcc apakšrežģī, pietiek aprēķināt divas *pilnīgi sakārtotas* struktūras, lai izvestu enerģijas parametru, kurš nosaka sajaukšanas enerģiju pilnīgi nesakārtotam (Ce_{1-c}Tb_c)O₂ cietajām šķīdumam. Otrs svarīgs pieņēmums, kurš ļauj prognozēt šķīdību dažādās koncentrācijās un temperatūrās, ir balstīts uz Žguna un līdzautoru darba [4], no kura seko, ka ja $\vec{k}_s = 0$ (neviens apgrieztās telpas vektors nav simetrisks pret dopantu izvietojumu režģī), tad $\tilde{V}(0)$ nav atkarīgs no koncentrācijas, un $L = const$ visā koncentrāciju diapazonā.

Attēlā 3.3 ir parādītas sajaukšanas enerģija (ΔE), sajaukšanas konfigurācijas entropija ($-T\Delta S$), un sajaukšanas brīvā enerģija ΔF_{mix} , izteiktās kā funkcijas no Tb koncentrācijas 1000 K temperatūrā. Funkcija ΔF_{mix} ir

izliekta visā koncentrācijas diapazonā, t.i. temperatūrā(s), kurās CeO_2 un TbO_2 fluorīta struktūras vienlaicīgi pastāv, Tb neierobežoti jāšķīst CeO_2 . No binārām Tb—O un Ce—O fāzes diagrammām seko, ka šīs temperatūru apgabals ir virs $700\text{ }^\circ\text{C}$.



Attēls 3.3: $\text{CeO}_2/\text{TbO}_2$ sajaukuma termodinamiskie parametri kā funkcijas no Tb koncentrācijas pie $T = 1000\text{K}$, no [126]

3.2.6 Reducētais Tb jons un skābekļa vakance CeO_2

Tb neierobežoti šķīst cērija dioksīdā, un pastāv tajā gan ar +3, gan ar +4 oksidēšanas pakāpi. Abi risinājumi paredz ka Tb jons atrodas zemas simetrijas pozīcijā, un Tb^{+4} šūnas pilnā enerģija ir zemāka tikai par 0.07 eV . Šis rezultāts ir labā saskaņojumā ar eksperimentāli novērotu $\text{Ce}_{1-c}\text{Tb}_c\text{O}_{2-\delta}$ sistēmas režģa konstantes atkarību no c , kas labi korelē ar vidējo no teorētiskām konstantēm, iegūtām ar tīriem Tb^{+3} un Tb^{+4} stāvokļiem [5]. Dabiski, Tb^{+3} stāvokli jākompensē ar elektronisko caurumu. Šajos aprēķinos komplementārais caurums ir delokalizēts superšūnas tilpumā, kurš izraisa O $2p$ stāvokļu blīvuma palielināšanos Fermī līmenī, un paaugstina cauruma-tipa vadītspēju (šis efekts arī tiek novērots eksperimentāli [5]).

Iepriekšējā sadaļā (3.1) tika parādīts, ka nedopētā $\text{CeO}_{2-\delta}$ gadījumā, divu elektronu lokalizācija divu O vakancei tuvāko Ce jonu $4f$ orbitālēs, jeb mazā polarona izveidošanās, ir enerģētiski izdevīgākais atrisinājums

(tabulā 3.3, $\Delta G_F^{V_O^{+2}} = 4.10$ eV). Šos aprēķinus veicot PBE+U tuvinājumā ar plakano viļņu bāzes funkciju kopu, ar μ_O no vienādojuma 3.3 un att. 3.4, sanāk $\Delta G_F^{V_O^{+2}} = 3.10$ (ar $T = 0$ K). 400 K temperatūrā nedopētajā $\text{CeO}_{2-\delta}$ $\Delta G_F^{V_O^{+2}} = 2.64$ eV.

Ja CeO_2 ir pievienots Tb piemaisījums, V_O^{+2} veidošanās sarežģīt elektroniskās mijiedarbības, bet vienkāršo Tb jona uzvedību, sk. apkopojumu tabulās 3.4 un 3.5. Abās tabulās attālums starp jonu un vakanci ir izmērīts nerelaksētajā superšūnā ar režģa konstanti 5.41 Å. Attālumi starp metālu joniem ir izmērīti pēc pilnās struktūras relaksācijas. S_z ir spina projekcija, μ ir magnētiskais moments, q ir atoma lādiņš, un $\Delta G_F^{V_O^{+2}}$ ir skābekļa vakances veidošanās Gibbsa enerģija (vienādojums 3.3), ar μ_O pie $T = 400$ K, un $p_{O_2} = p^0$ (att. 3.4). Tabulā 3.4 ir apkopots gadījums, ja V_O^{+2} it Tb jonam tuvākais defekts ($d(\text{Tb} - \text{V}_O) = 2.34$ Å). Tabulā 3.5 šis defekts ir terbijam nākamais tuvākais kaimiņš ($d(\text{Tb} - \text{V}_O) = 4.49$ Å) ar C_s punktveida simetrijas grupu.

Šos datus var apkopot trīs secinājumos. Pirmkārt, Tb jona klātbūtne četrkārtīgi pazemina $\Delta G_F^{V_O^{+2}}$: 0.66 eV (zemākā iegūta enerģija, sk. tabulu 3.4) pret 2.64 eV nedopētajai sistēmai. Otrkārt, galvenais faktors, kurš ietekmē $\Delta G_F^{V_O^{+2}}$, ir Tb oksidēšanas pakāpe. Visiem atrisinājumiem ar $\mu\text{Tb} > 6.2$ μB (Tb +4) ir augstas vakances veidošanas enerģijas, neatkarīgi no spina orientācijas un attālumiem starp joniem un/vai defektiem. Treškārt, elektronu lokalizācija uz vakancei otriem tuvākiem Ce joniem ir izdevīgāka nekā vistuvākajiem vai attālinātiem Ce joniem. Visstabilākā pēc enerģijas ir sistēma, kurā skābekļa vakance ir blakus Tb jonam, un tās elektroni lokalizējas antiferomagnētiskajā kārtībā uz Tb un uz Ce jona no attiecīga skābekļa 3. koordinācijas sfēras.

Tabula 3.4: Skābekļa vakances izveidošana blakus Tb jonam †

Punktveida simetrija	$d(\text{Ce}^{+3} - \text{V}_\text{O}),$ Å	S_z	$d(\text{Tb} - \text{Ce}^{+3}),$ Å	$\mu\text{Tb}, \mu\text{B}$	$q\text{Tb}, e$	$\mu\text{Ce}, \mu\text{B}$	$q\text{Ce}, e$	$\Delta G_{\text{F}}^{\text{V}_\text{O}^{+2}},$ eV
C_s	4.59	1	6.76	6.06	2.09	-0.93	2.13	0.66
C_s	2×4.59	$-1/2$	2×6.76	6.06	2.09	2×-0.51	2.31	1.00
C_{3v}	2.34	2	4.17	6.04	2.17	3×0.37	2.3	1.10
C_s	2.34	1	4.13	6.03	2.09	-0.93	2.09	1.16
C_{3v}	3×2.34	-1	3×4.18	6.07	2.08	3×-0.35	2.32	1.28
C_{3v}	—	$1/2$	—	6.05	2.09	—	—	1.49
C_s	2×4.56	1	2×5.60	6.24	2.16	2×1.00	2.14	2.19
C_{3v}	3×4.56	$3/2$	3×5.60	6.24	2.17	3×0.70	2.28	2.43
C_{3v}	3×2.34	$3/2$	4.18	6.25	2.17	3×0.71	2.22	2.58
C_{3v}	3×4.49	$-3/2$	3×6.92	6.35	2.20	3×-0.47	2.33	2.74

† $d(\text{Tb} - \text{V}_\text{O}) = 2.34 \text{ \AA}$

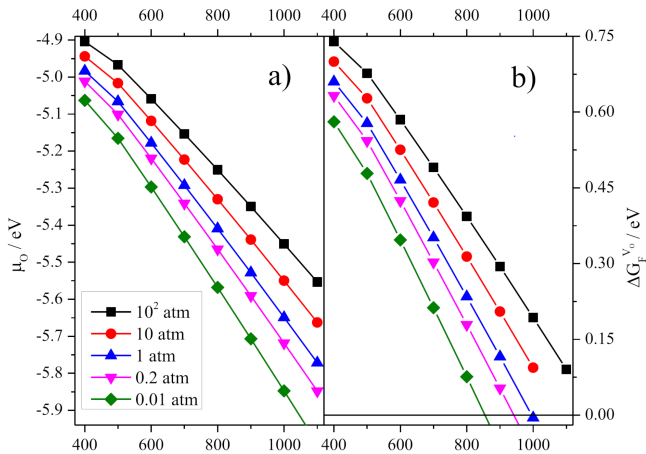
3.2. TB CĒRIJA DIOKSĪDĀ

Tabula 3.5: Skābekļa vakances izveidošanās Tb jonam nākamajā tuvākajā pozīcijā †

$d(\text{Ce}^{+3}-\text{V}_\text{O}),$ Å	S_z	$d(\text{Tb}^{+3}-\text{Ce}^{+3}),$ Å	$\mu\text{Tb},$ μB	$q\text{Tb}, e$	$\mu\text{Ce},$ μB	$q\text{Ce}, e$	$\Delta G_F^{V_\text{O}^{+2}},$ eV
5.87	1	4.12	6.12	2.09	0.97	2.09	0.84
4.49	1	7.79	6.05	2.12	-0.97	2.14	0.95
2.34	1	6.76	6.05	2.12	-0.88	2.12	1.04
2.34	1	5.43	6.05	2.12	0.93	2.12	1.16
2×4.58	-1	2×6.75	6.05	2.12	$2 \times$ -0.51	2×2.31	1.21
2×4.49	3/2	2×6.74	6.05	2.12	2×0.52	2×2.31	1.25
3×2.34	-1	3×4.18	6.07	2.08	$3 \times$ -0.35	3×2.32	1.27

† $d(\text{Tb} - \text{V}_\text{O}) = 4.49$ Å; C_s simetrija

Šis sadaļas rezultāti ir publicēti darbos [A2] and [A3]. Autors ir veicis lielāko daļu no cērija un terbijas oksīdu aprēķiniem, visus aprēķinus ar Tb dopētajam CeO_2 , ir veicis visus šī modeļa parametrizācijas un validācijas aprēķinus, ir apkojis datus, un ir sniedzis publikācijas tekstus un attēlus.



Attēls 3.4: (a) skābekļa ķīmiskais potenciāls no vienādojuma 3.4; un (b) $\Delta G_F^{V_O^{+2}}$ visizdevīgākajam atrisinājumam, sniegtie kā funkcijas no temperatūras; no [127]

4. CINKA OKSĪDA GADĪJUMS

4.1 Superšūnas izvēle

Standarta apstākļos ZnO kristālam ir vircīta tipa kristālstruktūra (telpiskā grupa Nr. 186, $P6_3mc$), kurā nav iespējams iegūt 6-koordinētais Ir jonu, vienkārši aizvietojot kādu Zn ar Ir, vai novietojot Ir jebkurā regulārā režģa punktā. Līdz ar to, 6-koordinētā Ir modelim ir nepieciešami papildus starpmezgla atomi. Starpmezglu atomu ievietošana superšūnā izjauc kristālisko struktūru un nav savietojama ar vircīta telpiskās grupas simetrijas operācijām. Līdz ar to, galvenais superšūnas izvēles parametrs ir Ir koncentrācija. Aprēķinu veikšanai tika izvēlētas divas superšūnas, P4(16), un P48(192), atbilstošas, attiecīgi, 12.5% un 1.04% Ir koncentrācijai. Koncentrācija P4(16) šūnā atbilst amorfizācijas/vadāmības sliekšnim [10], bet zemā koncentrācija P48(192) šūnā ir izvēlēta modeļa validācijai.

4.2 Datoraprēķinu parametri

4.2.1 DFT parametri

Visi aprēķini tika veikti CRYSTAL17 ver. 1.0.2 datorprogrammā [20]. Kulona un apmaiņas integrāļu tolerances vērtības ir 7, 7, 7, 9, un 30 (sk. sadaļu 2.5). SCF procedūras konverģences sliekšnis un enerģijas starpības sliekšnis ģeometrijas relaksācijai ir 10^{-7} Hartri. Visos aprēķinos ar defektiem ir iekļauta spina polarizācija. Simetrijas izmantošana ir atņemta visos aprēķinos.

Par apmaiņas-korelācijas funkcionāli izmantoja PBE0 [100], jo izmantotas bāzes funkciju kopas (Ir un O no Pinga un līdzautoriem [128], Zn no Grjaznova un līdzautoriem [129]) tika sastādītas un papildus optimizētas ar OPTBAS programmu [106] tieši ar PBE0 funkcionāli. Vibrāciju frekvences tika aprēķinātas aizsaldēto fononu tuvinājumā [130, 131], ar SCF konverģences sliekšni 10^{-9} Hartri. Visos aprēķinos Brilljona zona tika integrēta ar sekojošiem Monkhorsta-Paka k -punktu tīklojumiem: $4 \times 4 \times 4$ P4(16) superšūnām, un $2 \times 2 \times 2$ P48(192) superšūnām.

4.2.2 O iekļaušanas enerģija

Šī pētījuma uzmanības centrā ir cinka oksidā izveidots 6-koordinēts Ir–O komplekss. Tā kā aprēķinos tiek ignorēta telpiskā simetrija, atkarībā no sākotnējā atomu izvietojuma šādā struktūrā, ģeometrijas relaksācijas procesam var būt ļoti dažādi atrisinājumi. To savstarpējai salīdzināšanai var izmantot O iekļaušanas enerģiju, $E_{inc}(O_i)$:

$$E_{inc}(O_i) = E(O_i) - E(Ir) - E(O_2), \quad (4.1)$$

kur $E(O_i)$ ir pilnā elektroniskā enerģija supersūnai ar diviem starpmezglu (O_i) atomiem un vienu Ir atomu; $E(Ir)$ ir pilnā elektroniskā enerģija supersūnai, kuras vienīgais defekts ir $Ir^{+2}O_4^1$; $E(O_2)$ ir skābekļa molekulas pilnā elektroniskā enerģija. $E_{inc}(O_i)$ negatīvā vērtība nozīmē starpmezglu atomu iekļaušanas enerģētisko izdevīgumu. Visas enerģijas vienādojumā 4.1 ir aprēķinātas ar vienu un to pašu bāzes funkciju kopu un apmaiņas korelācijas funkcionāļi.

4.2.3 Termoelektrisko īpašību aprēķini

Analizējamās sistēmas galvenā īpašība ir p-tipa vadītspējas parādīšanās, eksperimentāli novērojamā kā Zēbeka koeficienta pozitīvā vērtība [10]. Originālajā Zubkina un līdzautoru eksperimentā elektriskais transports paraugos tika pētīts, izmērot līdzstrāvas vadāmību istabas temperatūrā, un kā funkciju no temperatūras diapazonā no 90 K līdz 330 K. Zēbeka koeficientu noteica, kontrolējot temperatūras starpību pāri paraugam, un izmērot starpības izraisīto spriegumu [10].

Šajā darbā termoelektrisko īpašību aprēķinos pieņem ka $\tau = 10$ fs (sk. sadaļu 2.5.2 un vien. 2.6); literatūrā sistēmām ar lādiņu nesēju koncentrāciju $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, τ vērtības ir diapazonā no 17 līdz 57.9 fs [59, 132]. Tā kā τ ir skalārs pozitīvs koeficients pirms summas, tā precīza vērtība neietekmē sadalījuma funkcijas uzvedību, tikai transporta koeficientu diapazonu. Analizējot rezultātus pieņem, ka Fermi līmenis ir nobīdīts par

¹Šeit, irīdija oksidācijas pakāpe ir postulēta, jo Ir tiek spiests aizvietot +2 Zn jonu ZnO matricā, ar tādu pašu ķīmisko apkārtni kā Zn. Kaut arī Ir teorētiski var pastāvēt +2 oksidēšanās pakāpē, tā nav šī elementa optimālā OP.

valences joslas maksimumu (E_{VBM}): $\mu_F = \mu - E_{VBM}$.

Var pamanīt, ka aprēķinātie vadāmība un Zēbeka koeficients nav ekvivalenti eksperimentāli noteiktajiem. Eksperimentā Zēbeka koeficientu S aprēķina pie nulles strāvas blīvuma, no izmērīta termoelektriskā sprieguma ΔV un izmērītās temperatūras strapības ΔT :

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (4.2)$$

Bet, kad to iegūst no v-m 2.9 un 2.8, S ir tenzors. Tā translāciju par skalāru lielumu apraksta sadaļā 4.3.

4.3 Vadāmība idealizētajās sistēmās

Eksperimentāli noteiktā vadāmība un Zēbeka koeficienti ir skalāras vērtības, pirmo principu aprēķinos tie ir tenzori, bet aprēķinu rezultātu datu formātā termoelektriskās īpašības ir izteiktas kā ķīmiskā potenciāla funkcijas vērtības dažādos telpas virzienos (sk. vienādojumus 2.6–2.9 sadaļā 4.2.3). Šeit, ar nolūku samazināt šo objektu dimensionalitāti līdz vienkāršai viena mainīgā funkcijai, termoelektriskie parametri tiek sniegti kā to absolūti lielākā vērtība katrai ķīmiskā potenciāla μ vērtībai. Aprēķinu rezultāti ideālam ZnO un ZnO ar tā dabiskiem defektiem (Zn vakance kā standarta p-tipa defekts un O vakance kā n-tipa defekts) nosaka vadāmības references vērtības. Attēls 4.1 parāda idealizēto sistēmu termoelektriskās īpašības.

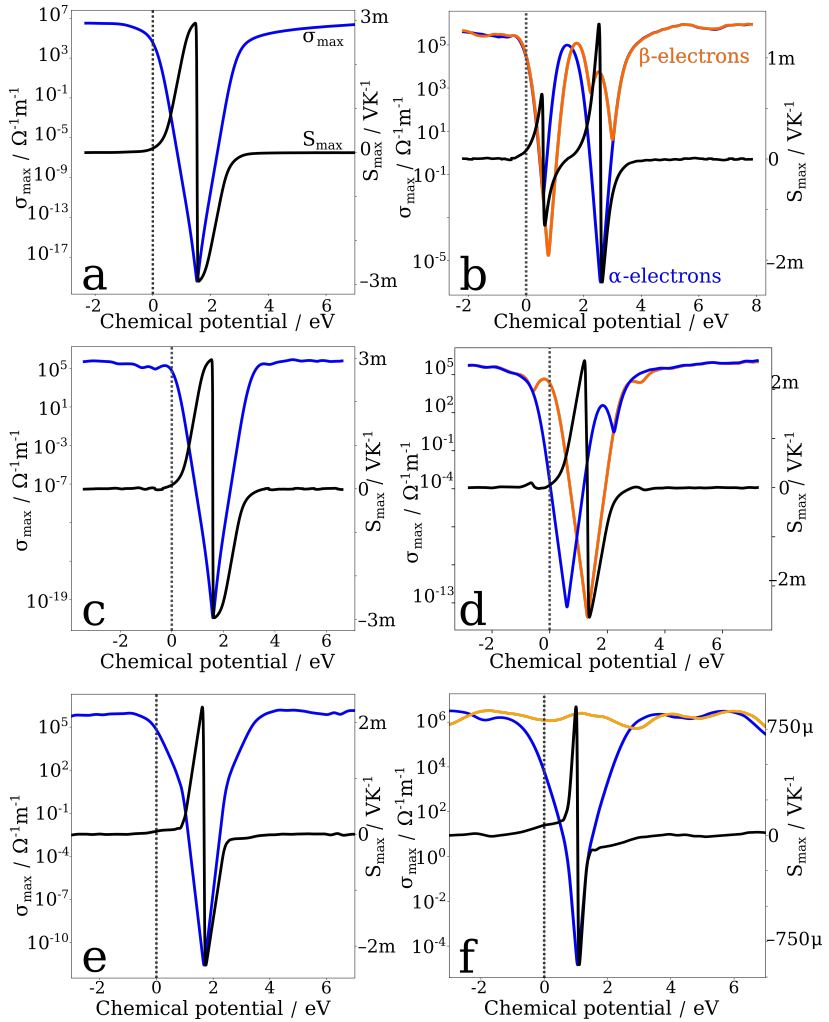
Patstāvīgajos pusvadītājos joslas var vadīt paralēli, un Zēbeka koeficienta novērotā vērtība un zīme ir atkarīga no vairākumā esošajiem lādiņiem: pozitīvas vērtības novēro, ja vadāmību nosaka caurumi, un negatīvas vērtības atbilst elektronu vairākumam. Vairākuma maiņa izpaužas kā pāreja (sk. att. 4.1) aizliegtās zonas vidū. Tīrs ZnO, att. 4.1(a), ir tipiskais platjoslas pusvadītājs, tā vadāmības diagrammai ir klasiskā “V” forma, un tā Zēbeka koeficients aizliegtās zonas vidū maina zīmi, ķīmiskajam potenciālam palielinoties.

Neitrālā Zn vakance, p-tipa defekts, definē šāda vadāmības tipa

iezīmes: zemākās Zēbeka koeficienta vērtības, papildus p-n pāreja, ko izraisa akceptora līmenis blakus valences joslas maksimumam, un vadāmības lokālais maksimums, kas atbilst Zēbeka koeficienta pozitīvajām vērtībām, att. 4.1(b). Skābekļa vakance, att. 4.1(c), un O–O tipa defekts (starpmezgla O un Zn aizvietojošais O atoms), att. 4.1(d), abi ir n-tipa defekti. Skābekļa vakance uzrāda tipisku pusvadītāja uzvedību, bet sašaurina aizliegtās zonas platumu, bet O–O defekts izveido līmeni tuvu vadāmības joslai, un tā vadāmības maksimums sakrīt ar negatīvajām Zēbeka koeficienta vērtībām.

Ir_2O_3 un IrO_2 , att. 4.1(e,f), respektīvi, ir Ir sistēmu references vērtības. Turklāt, IrO_2 gadījums ilustrē vadošu sistēmu: tās vadāmība vismaz viena elektronu spina sadalījumam neuzrāda eksponenciālo kritumu. Šī modeļa rezultātu interpretācijai ir svarīgi atcerēties, ka eksperimentālajos apstākļos elektroni valences joslā ir termiski ierosināti, un to potenciāls ir augstāks par teorētiski aprēķināto Fermi līmeni 0 K. Attēlā 4.1 to var redzēt $\text{Ir}_2\text{O}_3(e)$ piemērā kā palēninātu vadāmības kritumu. Ķīmiskā potenciāla vērtība, kurā notiek pāreja uz tīru eksponenciālo kritumu (pāreja no līknes uz taisno līniju), var būt izmantota, lai novērtētu Fermi līmeņa nobīdi dotajā temperatūrā.

4.3. VADĀMĪBA IDEALIZĒTAJĀS SISTĒMĀS



Attēls 4.1: Idealizēto sistēmu vadāmība un Zēbeka koeficienti pie $T = 300$ K. Pelēkā punktēta līnija atzīmē $0 \text{ eV} = \text{VB top} = E_{Fermi}(0 \text{ K})$. Melnās līknes ir Zēbeka koeficienti $S_{max}(\mu)$. Zilās un oranžās līknes ir vadāmība. a: tīrs ZnO; b: ZnO ar Zn vakanci, p-tipa vadāmības piemērs; c: ZnO ar O vakanci, pusvadītāja uzvedība; d: ZnO ar O–O defektu, n-tipa vadāmības piemērs; e: tīrs Ir₂O₃, pusvadītājs; f: tīrs IrO₂, elektriski vadošs

4.4 Struktūras apraksts

4.4.1 Ir–O kompleksi un režģa relaksācija

Sadaļā 4.1 tika pieminēts, ka sākotnējais starpmezglu atomu novietojums ir pētītās sistēmas brīvais parametrs, un aprēķinu rezultāts ir pret to visai jūtīgs. Tabulā 4.1 ir parādīti iespējamie struktūras relaksācijas risinājumi, iegūtie vienā superšūnā ar vienu un to pašu atomu skaitu.

Tabula 4.1: Ir–O kompleksi P4(16) superšūnā

Koordinācijas skaitlis	d_{Ir-O} , Å	q_{Ir} , e	μ_{Ir} , μ_B	d_{O-O} , Å	ν_{O-O} , cm^{-1}	$E_{inc}(O_i)$, eV
6	1.893–1.972	1.325	0.514	—	—	-5.15
6	1.825–2.125	1.383	1.569	—	—	-4.95
6	1.844–2.051	1.415	1.542	—	—	-4.92
6	1.853–2.046	1.384	0.562	—	—	-4.84
6	1.850–2.085	1.366	-0.003	—	—	-4.82
5	1.828–2.024	1.095	0.695	1.540	810	-4.37
4	1.846–1.920	1.193	1.795	1.470	942	-3.77
5	1.854–2.186	1.282	2.236	—	—	-3.49
4	2.136–2.176	0.751	2.530	—	—	0 ⁱ

i. Ir^{+2}O_4 , jeb $E(Ir)$ vienādojumā 4.1, bez starpmezglu skābekļa atomiem. Irīdija iekļaušanas enerģija ir ap +6 eV pret tīru ZnO.

Šī tabula demonstrē iespēju klāstu, kas pavērās Ir jona lokālai struktūrai ZnO vidē. Pirmkārt, negatīvas skābekļa iekļaušanās enerģijas demonstrē, ka Ir–O kompleksa izveidošanās ZnO matricā ir izdevīgāka ja skābeklis ir pārākumā pret Zn un spēj iekļauties kā starpmezglu defekts materiāla augšanas procesā. Otrkārt, kaut arī 6-koordinētie Ir–O kompleksi ir zemāka O iekļaušanas enerģija, tie nav vienīgie iespējamie defekti.

Irīdijs, pateicoties savas d -čaulas konfigurācijai, spēj mainīt oksidēšanas pakāpi un magnētisko konfigurāciju, veidojot augsta-, zema-, un vidēja spina kompleksus, ko attēlo pirmās 6 rindas tabulā 4.1. Šo atrisinājumu atšķirības $E_{inc}(O_i)$ var izskaidrot, galvenokārt, ar Ir dažādiem spina

stāvokļiem un elektronu lokalizēšanos uz citiem sistēmas atomiem: piemēram, tabulas 6. rinda ar $E_{inc}(O_i) = -4.82$ eV, neatšķiroties ar atomu lādiņiem vai saišu garumiem, ir šīs sistēmas absolūti delokalizētais atrisinājums.

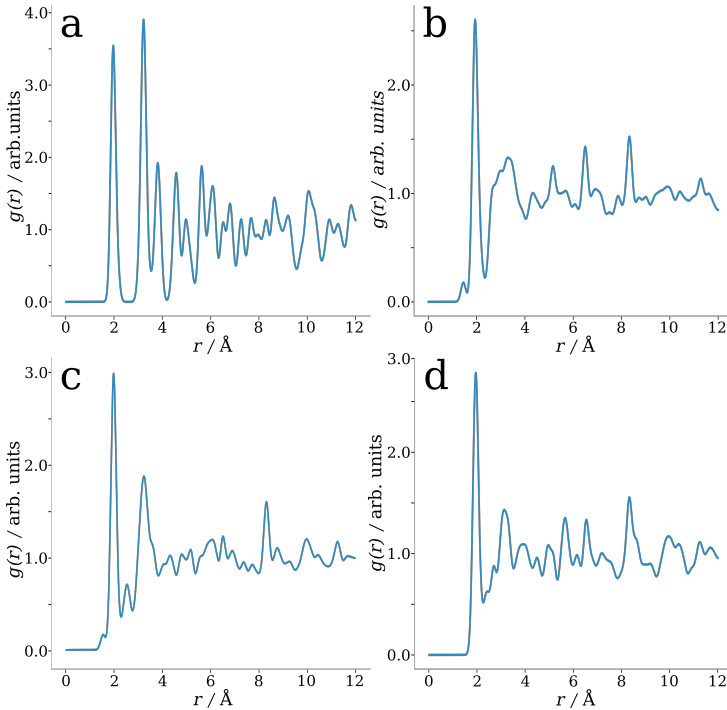
Peroksīda grupa netika novērota nevienā no izveidotajiem 6-koordinētajiem kompleksiem (priekš dotās starpmezglu skābekļa atomu koncentrācijas), tomēr peroksīda izveidošanās, būdama enerģētiski mazāk izdevīga, ir iespējama. Šī defekta izveidošana prasa ne tikai lielāku enerģiju, bet arī lielāku struktūras nesakārtotību, sk. att. 4.2. Šajā attēlā tiek salīdzinātas uz Ir centrētas radiālā sadalījuma funkcijas 4 sistēmām no tabulas 4.1: Ir^{+2}O_4 bez starpmezglu skābekļiem (a), 4-koordinētām Ir ar peroksīdu (b), 5-koordinētām Ir peroksīdam (c), un 6-koordinētām Ir–O ar vizemāko O iekļaušanas enerģiju (d).

Starp 4 attēlotām struktūrām, bezperoksīda kompleksi (a,d), ir visakārtotākie, ar skaidriem, labi izšķirti maksimumiem. Tomēr, arī šo divu kompleksu starpā, 6-koordinētais komplekss uzrāda struktūras sabrukšanas pazīmes: tā signāli ir plataki, sāk izplūst. Peroksīdu kompleksi (b,c), savukārt, 3–6 Å reģionā ir amorfi, un to signāliem 2–4 Å diapazonā ir zema izšķirtspēja, kas nozīmē, ka irīdija nākamajiem tuvākiem kaimiņiem ir liela Zn–O saišu garuma dispersija.

Šīs sadaļas rezultāti labi sader ar eksperimentāli novērotām sistēmas īpašībām: 6-koordinēts Ir–O komplekss ir stabilāks salīdzinājumā ar citiem iespējamiem kompleksiem, un tā izveide izsauc pamanāmās struktūras izmaiņas pamatmateriālā, padarot to mazāk sakārtotu. Četras apskatītas struktūras (att. 4.2) tika izvēlētas tālākajai analīzei.

4.4.2 Elektroniskā struktūra

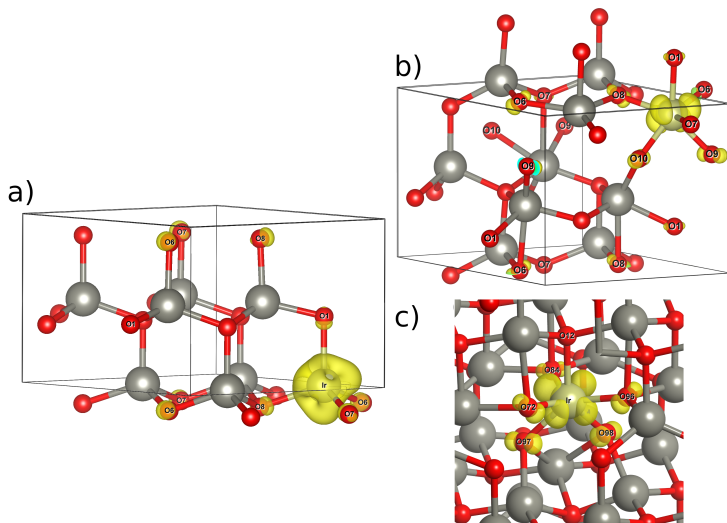
Irīdija klātbūtne cinka oksīdā, arī bez starpmezglu skābekļa atomiem, ievērojami izmaina pamatmateriāla elektronisko struktūru. Četru Ir tuvāku skābekļa atomu magnētiski momenti ir 0.10–0.12 μ_B robežās, tāpat kā 6-koordinētajam Ir, neatkarīgi no tā koncentrācijas (sk. attēlu 4.3). Magnētiskie momenti uz skābekļa atomiem liecina par daļēji aizpildītiem elektroniskiem līmeņiem, saistītiem ar Ir–O saitēm. Attēlā 4.4 ir parādīti elektronisko stāvokļu blīvumi Ir^{2+}O_4 kompleksam (a) un 6-koordinētajam



Attēls 4.2: Radiālā sadalījuma funkcijas Ir–O kompleksiem ZnO vidē
 a: ZnO + Ir²⁺O₄ [12.5%];
 b: 4-koordinētais Ir–O ar peroksīdu
 c: 5-koordinētais Ir–O ar peroksīdu
 d: 6-koordinētais Ir–O pamatstāvokli

Ir–O (b).

Attēlā 4.4 var pamanīt, ka abos kompleksos ir aptuveni 0.4 eV plats reģions zem Fermi līmeņa, pilnībā sastāvošs no Ir un O elektronu stāvokļiem. Citu atomu elektroniskie stāvokļi parādās tikai zemāk par šo reģionu. Tas apstiprina, ka šajos kompleksos valences joslas maksimums sastāv tikai no Ir–O elektroniem, un no attēla 4.3 ir zināms, ka tie ir tikai daļēji aizpildīti. Vadāmības joslas minimums arī sastāv no Ir–O elektroniem, un tas ir daudz tuvāk nekā tīrajā ZnO, sašaurinot aizliegto zonu līdz 1.75–1.9 eV.



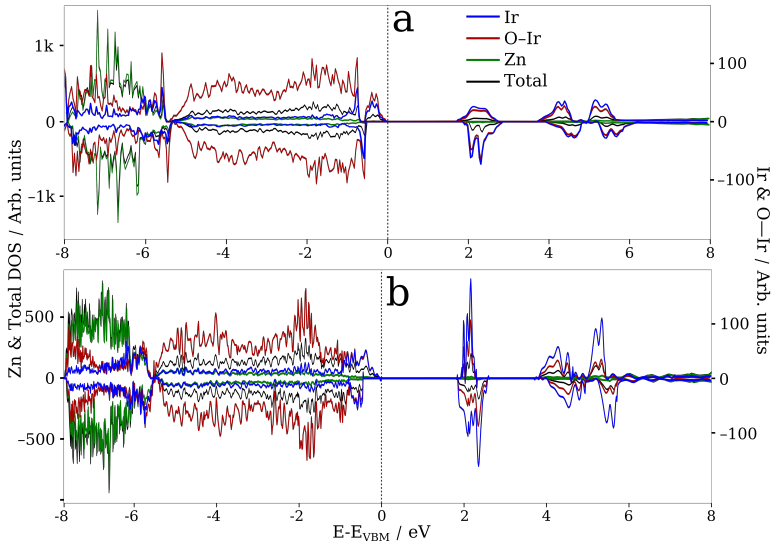
Attēls 4.3: Ir–O kompleksu magnētiskie momenti cinka oksīdā. Dzeltenā krāsā ir iezīmētas lādiņa blīvuma izovirsmas nesapāroto elektronu orbitālēm. Tirkīzzilā krāsā ir atzīmētas šo virsmu griezumus ar periodisko robežu.

a: $\text{ZnO} + \text{Ir}^{2+}\text{O}_4$ [12.5%];

b: $\text{ZnO} + 6\text{-koordinēts Ir-O}$ [12.5%]

c: $\text{ZnO} + 6\text{-koordinēts Ir-O}$ [1.04%], fragments

Ir joniem izvēlētajos Ir–O kompleksos tika noteiktas sekojošās oksidēšanas pakāpes: +3 4-koordinētajā kompleksā ar peroksīdu (Ir^{+3}O_4); +4 5-koordinētajā kompleksā ar peroksīdu (Ir^{+4}O_5), un +4 6-koordinētajā kompleksā (Ir^{+4}O_6). Šīs oksidēšanas pakāpes ir Ir jona visstabilākās OP, un atbilst oksidēšanas pakāpēm, atrastajām amorfajos IrO_x pulveros [133].



Attēls 4.4: ZnO:Ir elektronisko stāvokļu blīvumi.

a: ZnO + Ir²⁺O₄ [12.5%];

b: ZnO + 6-koordinēts Ir-O [12.5%]

4.5 Termoelektriskās īpašības

Analīzei izvēlēto sistēmu vadāmība un Zēbeka koeficienti ir parādīti attēlā 4.5. Idealizētā ZnIr₂O₄ gadījums, att. 4.5(a), ir sniegts salīdzināšanai, kā piemērs 6-koordinētam Ir atomam, kas mijiedarbojas ar Zn-O sistēmu. Cinka-irīdija špinelis ir klasiskais pusvadītājs, eksperimentāli tā Zēbeka koeficients ir $53.9 \mu\text{VK}^{-1}$, un tā vadāmība ir $2.09 \times 10^2 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ (sk. tabulu 4.2). Šeit, izmērot vērtības termiski aktivētajā Fermi līmenī (sk. sadaļu 4.3), špinela Zēbeka koeficients ir $92.3 \mu\text{VK}^{-1}$, un vadāmība ir $1.72 \times 10^2 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, kas labi sakrīt ar eksperimentālām vērtībām (ņemot vērā vadāmības logaritmisko skalu). Šī rezultāta nozīme ir parādīt, ka pats par sevi 6-koordinēts Ir, pat ja tas mijiedarbojas ar Zn-O saitēm, nerāda p-tipa vadītspēju.

Attēlā 4.5(b) ir Ir²⁺O₄, 4-koordinētais Ir bez papildus skābekļa atomiem. 0 K Fermi līmeņa novietojums un divas zonas, kur notiek

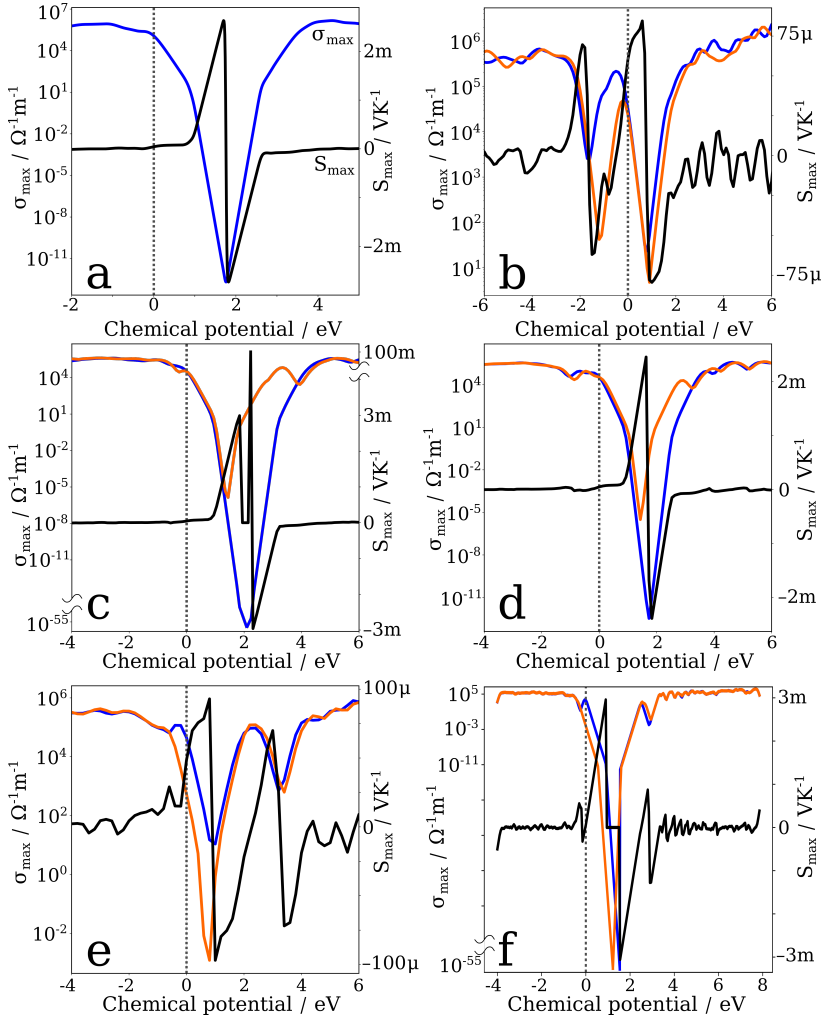
vadāmības režīma maiņa, liecina par stipru defekta līmeni elektroniskajā struktūrā. No elektronisko stāvokļu blīvuma projekcijas seko, ka šis līmenis ir aizpildīts, un sastāv no Ir–O elektroniem. Nesapārotie elektroni skābekļa atomu orbitālēs (att. 4.3(a)) liecina, ka šis līmenis nav pilnīgi aizpildīts, un tāpēc ir akceptora līmenis, kas spēj veicināt p-tipa vadītspēju.

Rezultāti Ir⁺³O₄ un Ir⁺⁴O₅ kompleksiem atbilst burtiem c un d attēlā 4.5. Šis ir peroksīdu saturošas sistēmas. Salīdzinājumā ar citiem Ir–O kompleksiem šajā attēlā, šiem ir augstas Zēbeka koeficienta vērtības, un zemākas vadāmības, rezultāts kas ir tuvāks pusvadītāja uzvedībai, un kas liecina, ka peroksīda komplekss nav vadāmību ierosinošs defekts, pretēji hipotēzei, izvirzītajai oriģinālajā eksperimentā [10].

6-koordinētais Ir komplekss divās koncentrācijās, – 12.5% un 1.04%, – ir parādīts attēlā 4.5(e,f). Šim kompleksam arī ir daļēji aizpildītais Ir–O līmenis blakus vadāmības joslas maksimumam (attēli 4.4(b) un 4.3(b,c)), tā vadāmības maksimumi atbilst pozitīvajām Zēbeka koeficienta vērtībām, un vadāmības minimums atrodas $\sim 10^2 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ apgabalā, t.i. uzrāda visas p-tipa materiāla iezīmes. Šī kompleksa zemajai koncentrācijai ir tādas pašas kvalitatīvas iezīmes, bet kvantitatīvi tas uzvedās daudz tuvāk tīrām ZnO.

Tika parādīts, ka Ir cinka oksīdā izveido daļēji aizņemtu akceptora līmeni, spējīgu izraisīt novērojamo p-tipa vadītspēju, un ka rezultātā izveidotais Ir–O komplekss izraisa stipras lokālas struktūras izmaiņas, piesaisot starpmezglu skābekļa atomus (ar skābekli bagātinātajos izveidošanas apstākļos), lai izveidotu enerģētiski izdevīgu 6-koordinētu kompleksu. Šīs sadaļas rezultāti ir publicēti darbā [11].

4.5. TERMOELEKTRISKĀS ĪPAŠĪBAS



Attēls 4.5: ZnO:Ir sistēmu vadāmība un Zēbeka koeficienti pie $T = 300$ K. Pelēkā punktēta līnija atzīmē $0 \text{ eV} = \text{VB top} = E_{\text{Fermi}}(0 \text{ K})$. Melnās līknes ir Zēbeka koeficienti $S_{\text{max}}(\mu)$. Zilās un oranžās līknes ir vadāmība.

- a: tīrs ZnIr_2O_4 ;
- b: $\text{ZnO} + \text{Ir}^{2+}\text{O}_4$ [12.5%];
- c: $\text{ZnO} + \text{Ir}^{3+}\text{O}_4$ [12.5%];
- d: $\text{ZnO} + \text{Ir}^{4+}\text{O}_5$ [12.5%];
- e: $\text{ZnO} + \text{Ir}^{4+}\text{O}_6$ [12.5%];
- f: $\text{ZnO} + \text{Ir}^{4+}\text{O}_6$ [1.04%]

Tabula 4.2: Aprēķinātās termoelektriskās īpašības termiski nobīdītajā Fermi līmenī

Savienojums	$S, \mu VK^{-1}$	$S_{exp}, \mu VK^{-1}$	$\sigma, \Omega^{-1} m^{-1}$	$\sigma, \Omega_{exp}^{-1} m^{-1}$
ZnO	2510	—	6.05×10^{-8}	Nevadošs
ZnIr ₂ O ₄	92.3	53.9 ⁱ [134]	1.72×10^2	$2.09 \times 10^2, 3.39 \times 10^2$ ⁱ [134]
IrO ₂	63.9	—	1.32×10^6	$1.15\text{--}2.90 \times 10^6$ [135, 136] $0.68\text{--}1.67 \times 10^6$ ⁱⁱ [137] 2.94×10^6 ⁱⁱⁱ [137]
Ir ₂ O ₃	105	—	8.98×10^1	—
Ir ²⁺ O ₄	80.1	6.8 ^{iv} [10]	2.57×10^2	47.6 ^{iv} [10]
Ir ³⁺ O ₄	88.7		3.20×10^1	
Ir ⁴⁺ O ₅	89.4		4.13×10^1	
Ir ⁴⁺ O ₆ [12.5%]	83.8		1.62×10^2	
Ir ⁴⁺ O ₆ [1.04%]	2335		3.49×10^{-8}	

- i. Izmērīts istabas temperatūrā; divas σ vērtības atbilst polikristāliskajām un epitaksiālām plānajām kārtiņām, savukārt, Zēbeka koeficients izmērīts tikai polikristāliskajām kārtiņām; paraugi izaudzēti ar PLD metodi temperatūrās starp 773 un 973 K
- ii. Vērtības uzņemtas istabas temperatūrā 100 nm kārtiņām sintezētām ar PLD un oksidētām zem 0.05-0.2 mBar spiediena un 500 °C
- iii. Tilpuma fāzes vērtība, izmērīta istabas temperatūrā
- iv. Ir koncentrācija ir 16.4%

5. KOPSAVILKUMS UN SECINĀJUMI

Šajā disertācijā tiek pasniegti blīvuma funkcionāla teorijas (DFT) aprēķinu rezultāti cērija dioksīda (CeO_2) un cinka oksīda (ZnO) superšūnās, veikti ar koriģētiem vispārinātā gradienta tuvinājuma (GGA) un hibrīda GGA funkcionāļiem. Rezultāti tika iegūti, veicot masīvi paralēlus aprēķinus uz augstās veiktspējas datorsistēmām

Modeļa nostādne un simulācijas šūnas izvēle nav triviāls uzdevums, un šajā darbā tika parādīts ka simulētā objekta simetrijas analīzei var būt izšķiroša nozīme, iegūstot visus iespējamus elektronu lokalizācijas atrisinājumus un defektu sadalījumus pētītā sistēmā. Konkrēti, šajā darbā izmantotā lokālās simetrijas metode tika pielietota mazā rādiusa polaronu modelēšanai CeO_2 , un tika parādīts, ka:

- noteiktā izmēra superšūnas un noteiktās atomu pozīcijas šajās superšūnās sniegs tikai augstās simetrijas, maksimāli delokalizētus atrisinājumus;
- lielāka izmēra superšūnas nav obligāti labāk piemērotas punktveida defektu modelēšanai, jo tiem var nebūt simetrijas orbītu daudzveidības;
- lokalizētie elektroniskie atrisinājumi prasa simetrijas pazeminājumu vai tās atmešanu.

Koncentrācijas viļņu metodes (statistiskās termodinamikas metode, kas arī balstās uz simetrijas analīzi) pielietojums parāda, ka ja CeO_2 un TbO_2 maisījumam ir fluorīta struktūra pie temperatūras kurā katram no šiem oksīdiem arī ir fluorīta struktūra, tad šajos apstākļos Tb jāšķīst CeO_2 neierobežoti. Šis secinājums ir labas ziņas ar Tb dopētu CeO_2 pielietojumam augstu temperatūru apstākļos, piemēram, jauktās vadāmības membrānām skābekļa atdalīšanai, jo tas pauž, ka membrānu darba apstākļos nenotiks fažu atdalīšana.

Tb piemaisījums skābekļa atdalīšanas membrānās sniedz papildu labumu, pazeminot skābekļa vakanču veidošanās enerģiju pat tā augstā parciālā spiedienā apstākļos, kas ir nozīmīgs parametrs, kurš veicina skābekļa

jonu transportu cauri membrānai. Šajā darbā tika parādīts, ka ar Tb dopētajā CeO₂ skābekļa vakances izveidošanas enerģija ir ~4 reizes zemāka nekā nedopētajā sistēmā.

Tika apstiprināts, ka Ir, iekļaujoties ZnO matricā, ar lielāku varbūtību izveido 6-koordinētu kompleksu, salīdzinot ar citiem koordinācijas skaitļiem. Tāpat tika parādīts, ka, kaut arī peroksīda fragmenta izveidošanās šajā sistēmā nav neiespējamā, tās izveide ir enerģētiski mazāk izdevīga salīdzinājumā ar bezperoksīda sistēmu.

6-koordinētā Ir-O kompleksa izveidošanās ZnO režģī tika saistīta ar detektējamās p-tipa vadītspējas parādīšanos šajā materiālā. Tāpat tika parādīts, ka peroksīdu saturošie kompleksi uzrāda zemāku vadītspēju un augstāku Zēbeka koeficientu, un ka sakārtots 6-koordinētam Ir, pat ja tas atrodas Zn-O saišu sistēmā, ir raksturīga tīra pusvadītāja uzvedība. No šiem apgalvojumiem var secināt, ka p-tipa vadāmības parādība ar Ir dopētajā ZnO ir sekas kombinācijai no režģa izkropļojuma un elektronisko akceptoru līmeņu parādīšanas, ko izraisa Ir un starpmezglu skābekļa atomi.

Galvenie secinājumi

1. Lokālās simetrijas metode ir augsti efektīvs rīks polaronisko īpašību modelēšanai kristāliskajās struktūrās.
2. CeO₂ kristāliem (un visiem citiem materiāliem ar līdzīgu kristālisko struktūru) ir superšūnas gan ar augstas, gan ar zemas simetrijas orbītām, kā arī superšūnas, kurās nav simetrijas orbītu, kas atbilstu primitīvās šūnas simetrijai.
3. Elektroniskās lokalizācijas veids var ietekmēt punktveida defekta veidošanas enerģiju līdz ~1 eV vienkāršajā binārajā savienojumā (piemēram, CeO₂), un līdz pat ~3 eV, ja sistēmas sastāvdaļām ir iespējamās vairākas oksidēšanas pakāpes (piemēram, ar Tb dopēts CeO₂).
4. Elektroniskās lokalizācijas veids var būt nozīmīgāks faktors defekta enerģijas noteikšanai, nekā defekta novietojums.

-
5. Ir, kuru ievieto ZnO skābekļa pārākuma apstākļos, izveido 6-koordinētu Ir-O kompleksu, kurš izkropļo ZnO režģi, un izveido elektronu akceptoru līmeņus. Pie augstām Ir koncentrācijām šo efektu iespaidā struktūra paliek amorfa, un tajā parādās p-tipa vadītspēja.

AIZSTĀVĀMĀS TĒZES

Šī darba rezultāti, iegūtie ar DFT modelēšanas metodēm, ļauj izvirzīt un atbalsta sekojošus apgalvojumus:

1. Ir iespējams atrast visas iespējamās atomu un magnētiskās konfigurācijas, izmantojot lokālas simetrijas metodi un neveicot pilnu pārlassi. *Publicēts [A1, A3].*
2. CeO₂ kristālos spēj veidoties gan lielā, gan mazā rādiusa polaroni, turklāt mazā polarona veidošanās ir enerģētiski izdevīgāka, un ir saistīta ar lokālās simetrijas pazeminājumu. *Publicēts [A1].*
3. Tb joni kā piemaisījums CeO₂ var tajā neierobežoti šķīst un pastāvēt gan Tb⁺³, gan Tb⁺⁴ veidā. Ja līdztekus Tb piemaisījumam CeO₂ režģī ir skābekļa vakance, tad Tb⁺³ ir visstabilākā Tb oksidēšanas pakāpe. *Publicēts [A2, A3].*
4. Tb jonu piemaisījums pazemina skābekļa vakanču veidošanās enerģiju CeO₂ kristālos. *Publicēts [A3].*
5. Ir jons ZnO kristālā veido 6-koordinētu kompleksu ar režģa un starpmezglu skābekļa atomiem. Šāds komplekss ir enerģētiski izdevīgāks par Ir kompleksi ar citiem koordinācijas skaitļiem (4 un 5). *Publicēts [A4].*
6. Ir kompleksu augsta koncentrācija (ap 12%) ZnO kristālā pazemina tā Zēbeka koeficienta vērtību, paaugstina šī materiāla elektronisko vadāmību un spēj izsaukt tajā detektējamu p- tipa vadāmību. *Publicēts [A4].*

AUTORA PUBLIKĀCIJAS

Aizstāvāmo tēžu publikācijas

- [A1] A. Chesnokov, D. Gryaznov, N. V. Skorodumova, E. A. Kotomin, A. Zitolo, M. Zubkins, A. Kuzmin, A. Anspoks, and J. Purans, “The local atomic structure and thermoelectric properties of Ir-doped ZnO: Hybrid DFT calculations and XAS experiments”, *J. Mater. Chem. C* **9**, 4948–4960 (2021).
- [A2] R. A. Evarestov, D. Gryaznov, M. Arrigoni, E. A. Kotomin, A. Chesnokov, and J. Maier, “Use of site symmetry in supercell models of defective crystals: Polarons in CeO₂”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 8340–8348 (2017).
- [A3] D. Fuks, D. Gryaznov, E. Kotomin, A. Chesnokov, and J. Maier, “Dopant solubility in ceria: Alloy thermodynamics combined with the DFT+U calculations”, *Solid State Ion* **325**, 258–264 (2018).
- [A4] A. Chesnokov, D. Gryaznov, and E. Kotomin, “First principles calculations on CeO₂ doped with Tb³⁺ ions”, *Opt. Mater.* **90**, 76–83 (2019).

Citi autora darbi

- [B1] M. F. Hoedl, A. Chesnokov, D. Gryaznov, R. Merkle, E. A. Kotomin, and J. Maier, “Proton migration barriers in BaFeO_{3-δ} – insights from DFT calculations”, *J. Mater. Chem. A* **11**, 6336–6348 (2023).
- [B2] D. Zavickis, G. Zvejnieks, A. Chesnokov, and D. Gryaznov, “Single oxygen vacancy in BaCoO₃: Hybrid DFT calculations and local site symmetry approach”, *Solid State Ion* **375**, 115835 (2022).
- [B3] D. Bocharov, A. Chesnokov, G. Chikvaidze, J. Gabrusenoks, R. Ignatans, R. Kalendarev, M. Krack, K. Kundzins, A. Kuzmin, N. Mironova-Ulmane, I. Pudza, L. Puust, I. Sildos, E. Vasil’chenko, M. Zubkins, and J. Purans, “A comprehensive study of structure and proper-

- ties of nanocrystalline zinc peroxide”, *J. Phys. Chem. Solids*, 110318 (2021).
- [B4] A. Ivanova, A. Chesnokov, D. Bocharov, and K. S. Exner, “A Universal Approach to Quantify Overpotential-Dependent Selectivity Trends for the Competing Oxygen Evolution and Peroxide Formation Reactions: A Case Study on Graphene Model Electrodes”, *J. Phys. Chem. C* **125**, 10413–10421 (2021).
- [B5] O. Lisovski, A. Chesnokov, S. Piskunov, D. Bocharov, Y. F. Zhukovskii, M. Wessel, and E. Spohr, “Ab initio calculations of doped TiO₂ anatase (101) nanotubes for photocatalytical water splitting applications”, *Materials Science in Semiconductor Processing* **42**, 138–141 (2016).

DALĪBA KONFERENCĒS

Starptautiskās konferences

1. 29.05.–02.06.2023, Spring meeting of the European Materials Research Society (Strasbourg, France),
mutiskais referāts “*Atomistic insight into proton migration barriers in BaFeO_{3-δ}*” (A. Chesnokov, M. F. Hoedl, D. Gryaznov, R. Merkle, E. A. Kotomin, J. Maier)
2. 04.07.–06.07.2022, The joint Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT) and Nanotechnology and Innovation in the Baltic Sea region (NIBS) conference, (Rīga, Latvija),
mutiskais referāts “*A first-principles study of point defects and electronic conductivity in ZnO*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, D. Bocharov, A. Kuzmin, J. Purans)
3. 31.05.–03.06.2021, Spring meeting of the European Materials Research Society (tiešsaistē),
mutiskais referāts “*Thermoelectric properties of Ir-doped ZnO from hybrid DFT calculations*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, A. Kuzmin, J. Purans, E. A. Kotomin, N. V. Skorodumova)
4. 23.11.–26.11.2020, 11th International Scientific Conference “Functional Materials and Nanotechnologies” (tiešsaistē),
mutiskais referāts “*Role of interstitial oxygens in Ir-doped ZnO*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, J. Purans, E. A. Kotomin, N. V. Skorodumova)
5. 16.09.–20.09.2019, Fall meeting of the European Materials Research Society (Varšava, Polija),
mutiskais referāts “*Hybrid density functional calculations of Ir doped ZnO*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, J. Purans, E. A. Kotomin, N. V. Skorodumova);
stenda referāts “*Defects in CeO₂: DFT and site symmetry approach*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, E. A. Kotomin)

6. 30.05.–01.06.2019, 118th General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry, Bunsentagung 2019 (Jēna, Vācija), stenda referāts “*Calculating Tb³⁺-doped CeO₂ from first principles*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, E. A. Kotomin)
7. 24.04.–27.04.2017, 11th International Scientific Conference “Functional Materials and Nanotechnologies” (Tartu, Igaunija), stenda referāts “*First principles calculations of defective CeO₂: use of site symmetry in a supercell model*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, R. A. Evarestov, E. A. Kotomin)

Vietējās konferences

1. 28.02.–02.03.2023, 39. ikgadējā LU CFI zinātniskā konference (Rīga), mutiskais referāts “*Atomistic insight into proton migration barriers in BaFeO_{3-δ}*” (A. Chesnokov, M. F. Hoedl, D. Gryaznov, R. Merkle, E. A. Kotomin, J. Maier)
2. 22.02.–24.02.2022, 38. ikgadējā LU CFI zinātniskā konference (tiešsaistē), mutiskais referāts “*First-principles description of ZnO₂: a comparative DFT study*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, D. Bocharov, J. Purans)
3. 23.02.–25.02.2021, 37. ikgadējā LU CFI zinātniskā konference (tiešsaistē), mutiskais referāts “*Local atomic structure of Ir-doped ZnO: a comparison between experimental results and hybrid DFT calculations*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, J. Purans, A. Kuzmin, E. A. Kotomin, N. V. Skorodumova)
4. 11.02.–13.02.2020, 36. ikgadējā LU CFI zinātniskā konference (Rīga), mutiskais referāts “*ZnO-embedded IrO₂: a first-principles approach to electronic defects*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, J. Purans, A. Kuzmin, E. A. Kotomin, N. V. Skorodumova)
5. 29.03.2019, – Latvijas Universitātes 77. starptautiskā zinātniskā konference (Rīga), mutiskais referāts “*First principles calculations on CeO₂ doped with*

- Tb³⁺ ions*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, E. A. Kotomin)
6. 20.02.–22.02.2019, – 35. ikgadējā LU CFI zinātniskā konference (Rīga),
stenda referāts “*First principles calculations on CeO₂ doped with Tb³⁺ ions*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, E. A. Kotomin);
stenda referāts “*Exploring structure of defective Zinc Oxide*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, N. V. Skorodumova)
 7. 06.04.2018, Latvijas Universitātes 76. starptautiskā zinātniskā konference (Rīga),
mutiskais referāts “*Electron localization effects in Tb-doped CeO₂*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, E. A. Kotomin)
 8. 20.02.–22.02.2018, 34. ikgadējā LU CFI zinātniskā konference (Rīga),
mutiskais referāts “*Electron localization effects in Tb-doped CeO₂*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, E. A. Kotomin)
 9. 22.02.–24.02.2017, 33. ikgadējā LU CFI zinātniskā konference (Rīga),
stenda referāts “*Use of site symmetry in supercell model of defective CeO₂*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, R. A. Evarestov, E. A. Kotomin)
 10. 17.02.–19.02.2016, 32. ikgadējā LU CFI zinātniskā konference (Rīga),
mutiskais referāts “*Calculation of pure and doped cerium dioxide properties in bulk phase*” (A. Chesnokov, D. Gryaznov, M. Arrigoni, R. A. Evarestov)

DALĪBA STARPTAUTISKAJĀS SKOLĀS

Šīs disertācijas sagatavošanas laikā Autors ir piedalījies sekojošās starptautiskajās skolās:

2021. Virtual school on electronic excitations in solids and nanostructures using the Yambo code, *Tiešsaistē*

2019. Advanced Electronic Structure Methods in Condensed Matter Physics, *Lozanna, Šveice*, stenda referāts “*Use of site symmetry in supercell model of defective CeO₂*”, (A. Chesnokov, D. Gryaznov, R. A. Evarestov, E. A. Kotomin)

2018. PDC-PRACE workshop “HPC Tools for the Modern Era”, *Stokholma, Zviedrija*

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- ¹T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio, “Electrical conductivity of individual carbon nanotubes”, *Nature* **382**, 54–56 (1996).
- ²H. Tuller and A. Nowick, “Small polaron electron transport in reduced CeO₂ single crystals”, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 859–867 (1977).
- ³P. A. Žgung, A. V. Ruban, and N. V. Skorodumova, “Ordering and phase separation in Gd-doped ceria: A combined DFT, cluster expansion and Monte Carlo study”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 26606–26620 (2017).
- ⁴P. A. Žgung, A. V. Ruban, and N. V. Skorodumova, “Phase diagram and oxygen-vacancy ordering in the CeO₂-Gd₂O₃ system: A theoretical study”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 11805–11818 (2018).
- ⁵M. Balaguer, C.-Y. Yoo, H. J. M. Bouwmeester, and J. M. Serra, “Bulk transport and oxygen surface exchange of the mixed ionic-electronic conductor Ce_{1-x}Tb_xO_{2-δ} (x = 0.1, 0.2, 0.5)”, *J. Mater. Chem. A* **1**, 10234–10242 (2013).
- ⁶F. Ye, T. Mori, D. R. Ou, J. Zou, G. Auchterlonie, and J. Drennan, “Compositional and valent state inhomogeneities and ordering of oxygen vacancies in terbium-doped ceria”, *J. Appl. Phys.* **101**, 113528 (2007).
- ⁷F. Ye, T. Mori, D. R. Ou, M. Takahashi, J. Zou, and J. Drennan, “Compositional dependence of electrical conductivity of Ce_{1-x}Tb_xO_{2-δ} (0 ≤ x ≤ 1)”, *Renew. Energy* **33**, 331–335 (2008).
- ⁸A. M. D’Angelo, A. C. Y. Liu, and A. L. Chaffee, “Oxygen Uptake of Tb-CeO₂: Analysis of Ce³⁺ and Oxygen Vacancies”, *J. Phys. Chem. C* **120**, 14382–14389 (2016).
- ⁹M. Zubkins, R. Kalendarev, J. Gabrusenoks, K. Smits, K. Kundzins, K. Vilnis, A. Azens, and J. Purans, “Raman, electron microscopy and electrical transport studies of x-Ray amorphous Zn-Ir-O thin films de-

- posited by reactive DC magnetron sputtering”, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **77**, 012035 (2015).
- ¹⁰M. Zubkins, R. Kalendarev, J. Gabrusenoks, A. Plaude, A. Zitolo, A. Anspoks, K. Pudzs, K. Vilnis, A. Azens, and J. Purans, “Changes in structure and conduction type upon addition of Ir to ZnO thin films”, *Thin Solid Films* **636**, 694–701 (2017).
- ¹¹A. Chesnokov, D. Gryaznov, N. V. Skorodumova, E. A. Kotomin, A. Zitolo, M. Zubkins, A. Kuzmin, A. Anspoks, and J. Purans, “The local atomic structure and thermoelectric properties of Ir-doped ZnO: Hybrid DFT calculations and XAS experiments”, *J. Mater. Chem. C* **9**, 4948–4960 (2021).
- ¹²C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed (Wiley, Hoboken, NJ, 2005), 680 pp.
- ¹³M. I. Aroyo, ed., *International Tables for Crystallography: Space-group symmetry*, 2nd ed., Vol. A (International Union of Crystallography, Chester, England, Dec. 31, 2016).
- ¹⁴H. Wondratschek and U. Müller, eds., *International Tables for Crystallography: Symmetry relations between space groups*, 2nd ed., Vol. A1 (International Union of Crystallography, Chester, England, Dec. 15, 2011).
- ¹⁵A. M. Dobrotvorskii and E. A. Evarestov, “The Quasi-Molecular Large Unit Cell Model in the Theory of Deep Levels in Imperfect Crystals: Point Defects in Graphitic Boron Nitride”, *Phys. Stat. Sol. (b)* **66**, 83–91 (1974).
- ¹⁶A. H. Harker and F. P. Larkins, “A large unit cell semiempirical molecular orbital approach to the properties of solids. I. General theory”, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 2487–2495 (1979).
- ¹⁷R. A. Evarestov and V. P. Smirnov, “Symmetrical transformation of basic translation vectors in the supercell model of imperfect crystals and in the theory of special points of the Brillouin zone”, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 3023–3031 (1997).
- ¹⁸H. Wondratschek, “Splitting of Wyckoff positions (orbits)”, *Mineral Petrol.* **48**, 87–96 (1993).

- ¹⁹H. Wondratschek, U. Müller, M. I. Aroyo, and I. Sens, “Splitting of Wyckoff positions (orbits). II. Group-subgroup chains of index 6.1”, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **210**, 567–573 (1995).
- ²⁰R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D’Arco, M. Llunell, M. Causà, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rerat, and S. Casassa, *CRYSTAL17 User’s Manual* (University of Torino, Torino, 2017).
- ²¹M. P. Teter, M. C. Payne, and D. C. Allan, “Solution of Schrödinger’s equation for large systems”, *Phys. Rev. B* **40**, 12255–12263 (1989).
- ²²D. M. Bylander, L. Kleinman, and S. Lee, “Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of $B_{12}C_3$ ”, *Phys. Rev. B* **42**, 1394–1403 (1990).
- ²³G. H. F. Dierksen and S. Wilson, eds., *Methods in Computational Molecular Physics*, 1st ed., Vol. 113, NATO Advanced Study Institute Series C (Plenum, New York, 1983), VII, 367.
- ²⁴D. Wood and A. Zunger, “A new method for diagonalising large matrices”, *J. Phys. A* **18**, 1343–1359 (1985).
- ²⁵P. Pulay, “Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration”, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393–398 (1980).
- ²⁶D. D. Johnson, “Modified Broyden’s method for accelerating convergence in self-consistent calculations”, *Phys. Rev. B* **38**, 12807–12813 (1988).
- ²⁷M. Lundstrom, *Fundamentals of carrier transport*, 2nd ed (Cambridge University Press, Cambridge, U.K. ; New York, 2000), 418 pp.
- ²⁸G. Sansone, A. Ferretti, and L. Maschio, “*Ab Initio* electronic transport and thermoelectric properties of solids from full and range-separated hybrid functionals”, *J Chem Phys* **147**, 114101 (2017).
- ²⁹T. Zacherle, A. Schrieffer, R. A. De Souza, and M. Martin, “*Ab Initio* analysis of the defect structure of ceria”, *Phys. Rev. B* **87**, 134104 (2013).

- ³⁰C. W. M. Castleton, A. L. Lee, J. Kullgren, and K. Hermansson, “Description of polarons in ceria using Density Functional Theory”, *J Phys Conf Ser* **526**, 012002 (2014).
- ³¹J. J. Plata, A. M. Márquez, and J. F. Sanz, “Electron Mobility via Polaron Hopping in Bulk Ceria: A First-Principles Study”, *J. Phys. Chem. C* **117**, 14502–14509 (2013).
- ³²P. R. L. Keating, D. O. Scanlon, B. J. Morgan, N. M. Galea, and G. W. Watson, “Analysis of Intrinsic Defects in CeO₂ Using a Koopmans-Like GGA+U Approach”, *J. Phys. Chem. C* **116**, 2443–2452 (2012).
- ³³M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, and J. Sauer, “Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges”, *Surf Sci Rep* **62**, 219–270 (2007).
- ³⁴J. M. Serra, V. B. Vert, M. Betz, V. A. C. Haanappel, W. A. Meulenberg, and F. Tietz, “Screening of A-Substitution in the System A_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} for SOFC Cathodes”, *J. Electrochem. Soc.* **155**, B207–B214 (2008).
- ³⁵J. Sunarso, S. Baumann, J. Serra, W. Meulenberg, S. Liu, Y. Lin, and J. Diniz da Costa, “Mixed Ionic–Electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation”, *J. Memb. Sci.* **320**, 13–41 (2008).
- ³⁶D. R. Ou, T. Mori, F. Ye, J. Zou, G. Auchterlonie, and J. Drennan, “Oxygen-vacancy ordering in lanthanide-doped ceria: Dopant-type dependence and structure model”, *Phys. Rev. B* **77**, 024108 (2008).
- ³⁷P. Jasinski, T. Suzuki, and H. U. Anderson, “Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor”, *Sens. Actuators B Chem.* **95**, 73–77 (2003).
- ³⁸R. Korobko, A. Patlolla, A. Kossov, E. Wachtel, H. L. Tuller, A. I. Frenkel, and I. Lubomirsky, “Giant Electrostriction in Gd-Doped Ceria”, *Adv Mater* **24**, 5857–5861 (2012).
- ³⁹N. Yavo, O. Yeheskel, E. Wachtel, D. Ehre, A. I. Frenkel, and I. Lubomirsky, “Relaxation and saturation of electrostriction in 10 mol% Gd-doped ceria ceramics”, *Acta Mater.* **144**, 411–418 (2018).
- ⁴⁰W. C. Chueh, C. Falter, M. Abbott, D. Scipio, P. Furler, S. M. Haile, and A. Steinfeld, “High-Flux Solar-Driven Thermochemical Dissocia-

- tion of CO₂ and H₂O Using Nonstoichiometric Ceria”, *Science* **330**, 1797 (2010).
- ⁴¹I. Naik and T. Tien, “Small-polaron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide”, *J Phys Chem Solids* **39**, 311–315 (1978).
- ⁴²S. Reis, E. Souza, and E. Muccillo, “Solid solution formation, densification and ionic conductivity of Gd- and Sm-doped ceria”, *Solid State Ion* **192**, 172–175 (2011).
- ⁴³H. Wang, A. Chroneos, and U. Schwingenschlögl, “Impact of doping on the ionic conductivity of ceria: A comprehensive model”, *J Chem Phys* **138**, 224705 (2013).
- ⁴⁴H. Yahiro, K. Eguchi, and H. Arai, “Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell”, *Solid State Ion* **36**, 71–75 (1989).
- ⁴⁵S. R. Bishop, T. S. Stefanik, and H. L. Tuller, “Electrical conductivity and defect equilibria of Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ}”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 10165–10173 (2011).
- ⁴⁶M. Alaydrus, M. Sakaue, S. M. Aspera, T. D. K. Wungu, T. P. T. Linh, H. Kasai, T. Ishihara, and T. Mohri, “A first-principles study on defect association and oxygen ion migration of Sm³⁺ and Gd³⁺ co-doped ceria”, *J Phys Condens Matter* **25**, 225401 (2013).
- ⁴⁷F. Giannici, G. Gregori, C. Aliotta, A. Longo, J. Maier, and A. Martorana, “Structure and Oxide Ion Conductivity: Local Order, Defect Interactions and Grain Boundary Effects in Acceptor-Doped Ceria”, *Chem. Mater.* **26**, 5994–6006 (2014).
- ⁴⁸V. Venckutė, S. Kazlauskas, E. Kazakevičius, A. Kežionis, R. Korobko, and T. Šalkus, “High frequency impedance spectroscopy study on Gd-doped CeO₂ thin films”, *Ionics* **24**, 1153–1159 (2018).
- ⁴⁹H. J. Park and G. M. Choi, “Oxygen permeability of gadolinium-doped ceria at high temperature”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1313–1317 (2004).
- ⁵⁰P. Novák, T. Kozák, P. Šutta, M. Kolega, and O. Bláhová, “Influence of Oxygen on the Resistivity of Co-Sputtered Transparent AZO Films”, *Phys Status Solidi A Appl Mater Sci* **215**, 1700951 (2018).

- ⁵¹P. Novák, J. Očenášek, T. Kozák, and J. Savková, “Identification of electrical properties in individual thickness layers in aluminium-doped zinc oxide films sputtered at 100 °C”, *Thin Solid Films* **660**, 471–476 (2018).
- ⁵²J. Rezek, P. Novák, J. Houška, A. Pajdarová, and T. Kozák, “High-rate reactive high-power impulse magnetron sputtering of transparent conductive Al-doped ZnO thin films prepared at ambient temperature”, *Thin Solid Films* **679**, 35–41 (2019).
- ⁵³A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor”, *Rep Prog Phys* **72**, 126501 (2009).
- ⁵⁴W. Jeong, S. Kim, and G. Park, “Preparation and characteristic of ZnO thin film with high and low resistivity for an application of solar cell”, *Thin Solid Films* **506–507**, 180–183 (2006).
- ⁵⁵J. Kennedy, P. Murmu, J. Leveneur, A. Markwitz, and J. Futter, “Controlling preferred orientation and electrical conductivity of zinc oxide thin films by post growth annealing treatment”, *Appl Surf Sci* **367**, 52–58 (2016).
- ⁵⁶V. Sahu, P. Misra, R. Ajimsha, A. K. Das, and B. Singh, “Effect of growth temperature on diode parameters of n-ZnO/p-Si heterojunction diodes grown by atomic layer deposition”, *Mater Sci Semicond Process* **54**, 1–5 (2016).
- ⁵⁷M. Ahmed, F. Taghizadeh, F. Auret, W. Meyer, and J. Nel, “The effect of alpha particle irradiation on electrical properties and defects of ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating”, *Mater Sci Semicond Process* **101**, 82–86 (2019).
- ⁵⁸D. C. Look, B. Claflin, Y. I. Alivov, and S. J. Park, “The future of ZnO light emitters”, *Phys Status Solidi A* **201**, 2203–2212 (2004).
- ⁵⁹Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *J Appl Phys* **98**, 041301 (2005).
- ⁶⁰Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. Mckenzie, M. J. Mcdermott, M. A. Rodriguez, H. Konishi, and H. Xu, “Complex and oriented ZnO nanostructures”, *Nature Mater* **2**, 821–826 (2003).

- ⁶¹L. K. Adams, D. Y. Lyon, and P. J. Alvarez, “Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO_2 , SiO_2 , and ZnO water suspensions”, *Water Res* **40**, 3527–3532 (2006).
- ⁶²T. S. Bjørheim and E. Kotomin, “Ab Initio Thermodynamics of Oxygen Vacancies and Zinc Interstitials in ZnO ”, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 4238–4242 (2014).
- ⁶³S. Lany and A. Zunger, “Many-body *GW* calculation of the oxygen vacancy in ZnO ”, *Phys Rev B* **81**, 113201 (2010).
- ⁶⁴H. Li, L. K. Schirra, J. Shim, H. Cheun, B. Kippelen, O. L. A. Monti, and J.-L. Bredas, “Zinc Oxide as a Model Transparent Conducting Oxide: A Theoretical and Experimental Study of the Impact of Hydroxylation, Vacancies, Interstitials, and Extrinsic Doping on the Electronic Properties of the Polar ZnO (0002) Surface”, *Chem Mater* **24**, 3044–3055 (2012).
- ⁶⁵J. Wang, R. Chen, L. Xiang, and S. Komarneni, “Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review”, *Ceram. Int.* **44**, 7357–7377 (2018).
- ⁶⁶K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma, “Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering”, *J Appl Phys* **81**, 7764–7772 (1997).
- ⁶⁷V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. Águas, I. Ferreira, M. Costa, and R. Martins, “Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive $\text{ZnO}:\text{Ga}$ thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature”, *Thin Solid Films* **427**, 401–405 (2003).
- ⁶⁸D. Caffrey, A. Zhussupbekova, R. Vijayaraghavan, A. Ainabayev, A. Kaisha, G. Sugurbekova, I. Shvets, and K. Fleischer, “Crystallographic characterisation of ultra-thin, or amorphous transparent conducting oxides-the case for Raman spectroscopy”, *Mater.* **13**, 267 (2020).
- ⁶⁹M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai, “P-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1205–L1207 (1999).

- ⁷⁰S. Chu, J. H. Lim, L. J. Mandalapu, Z. Yang, L. Li, and J. L. Liu, “Sb-doped p-ZnO/Ga-doped n-ZnO homojunction ultraviolet light emitting diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 152103 (2008).
- ⁷¹D. Mora-Fonz and A. L. Shluger, “Making amorphous ZnO: Theoretical predictions of its structure and stability”, *Phys Rev B* **99**, 014202 (2019).
- ⁷²A. Djurišić, A. Ng, and X. Chen, “ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications”, *Prog Quant Electron* **34**, 191–259 (2010).
- ⁷³D. Look, “Recent advances in ZnO materials and devices”, *Mater. Sci. Eng. B* **80**, 383–387 (2001).
- ⁷⁴S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S.-H. Wei, and C. H. Park, “Doping by Large-Size-Mismatched Impurities: The Microscopic Origin of Arsenic- or Antimony-Doped p-Type Zinc Oxide”, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 155504 (2004).
- ⁷⁵F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, and D. C. Look, “Evidence of the Zn Vacancy Acting as the Dominant Acceptor in *n*-Type ZnO”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205502 (2003).
- ⁷⁶A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Native point defects in ZnO”, *Phys. Rev. B* **76**, 165202 (2007).
- ⁷⁷S. Lany and A. Zunger, “Dopability, intrinsic conductivity, and nonstoichiometry of transparent conducting oxides”, *Phys Rev Lett* **98**, 045501 (2007).
- ⁷⁸J. Fan, K. Sreekanth, Z. Xie, S. Chang, and K. Rao, “P-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices”, *Prog Mater Sci* **58**, 874–985 (2013).
- ⁷⁹L. Pan, S. Wang, W. Mi, J. Song, J.-J. Zou, L. Wang, and X. Zhang, “Undoped ZnO abundant with metal vacancies”, *Nano Energy* **9**, 71–79 (2014).
- ⁸⁰A. Renaud, L. Cario, X. Rocquefelte, P. Deniard, E. Gautron, E. Faulques, T. Das, F. Cheviré, F. Tessier, and S. Jobic, “Unravelling the origin of the giant Zn deficiency in wurtzite type ZnO nanoparticles”, *Sci Rep* **5**, 12914 (2015).

- ⁸¹J. L. Lyons and A. Janotti, “Why nitrogen cannot lead to P-type conductivity in ZnO”, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 252105 (2009).
- ⁸²S. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, “A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II-VI and I-III-VI compounds”, *J Appl Phys* **83**, 3192–3196 (1998).
- ⁸³M. C. Tarun, M. Z. Iqbal, and M. D. McCluskey, “Nitrogen is a deep acceptor in ZnO”, *AIP Advances* **1**, 022105 (2011).
- ⁸⁴B. Chavillon, L. Cario, A. Renaud, F. Tessier, F. Cheviré, M. Boujtita, Y. Pellegrin, E. Blart, A. Smeigh, L. Hammarström, F. Odobel, and S. Jobic, “P-Type Nitrogen-Doped ZnO Nanoparticles Stable under Ambient Conditions”, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 464–470 (2012).
- ⁸⁵A. de Jamblinne de Meux, G. Pourtois, J. Genoe, and P. Heremans, “Effects of hole self-trapping by polarons on transport and negative bias illumination stress in amorphous-IGZO”, *J Appl Phys* **123**, 161513 (2018).
- ⁸⁶A. Hino, S. Kosaka, S. Morita, S. Yasuno, T. Kishi, K. Hayashi, and T. Kugimiya, “Direct Evaluation of Electron Traps in Amorphous In-Ga-Zn-O Thin Film Transistors Using Transient Capacitance Technique”, *ECS Solid State Lett* **1**, Q51–Q53 (2012).
- ⁸⁷S. Jeong, Y.-G. Ha, J. Moon, A. Facchetti, and T. J. Marks, “Role of Gallium Doping in Dramatically Lowering Amorphous-Oxide Processing Temperatures for Solution-Derived Indium Zinc Oxide Thin-Film Transistors”, *Adv Mater* **22**, 1346–1350 (2010).
- ⁸⁸H.-H. Nahm and Y.-S. Kim, “Undercoordinated indium as an intrinsic electron-trap center in amorphous InGaZnO₄”, *NPG Asia Mater* **6**, e143–e143 (2014).
- ⁸⁹A. de Jamblinne de Meux, G. Pourtois, J. Genoe, and P. Heremans, “Comparison of the electronic structure of amorphous versus crystalline indium gallium zinc oxide semiconductor: Structure, tail states and strain effects”, *J Phys D Appl Phys* **48**, 435104 (2015).
- ⁹⁰C. A. Hoel, S. Xie, C. Benmore, C. D. Malliakas, J.-F. Gaillard, and K. R. Poeppelmeier, “Evidence for Tetrahedral Zinc in Amorphous In_{2-2x}Zn_xSn_xO₃ (*a*-ZITO)”, *Z. anorg. allg. Chem* **637**, 885–894 (2011).

- ⁹¹T. Kamiya, S. Narushima, H. Mizoguchi, K. Shimizu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, “Electrical Properties and Structure of P-Type Amorphous Oxide Semiconductor $x\text{ZnO}\cdot\text{Rh}_2\text{O}_3$ ”, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 968–974 (2005).
- ⁹²C. P. Liu, K. O. Egbo, C. Y. Ho, Y. Wang, C. K. Xu, and K. M. Yu, “Wide-Gap $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x$ O Alloy: A Transparent *p*-Type Oxide”, *Phys. Rev. Applied* **13**, 024049 (2020).
- ⁹³M. J. Wahila, Z. W. Lebens-Higgins, A. J. Jackson, D. O. Scanlon, T.-L. Lee, J. Zhang, K. H. L. Zhang, and L. F. J. Piper, “Band edge evolution of transparent $\text{Zn}M_2^{III}\text{O}_4$ ($M^{III} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) spinels”, *Phys Rev B* **100**, 085126 (2019).
- ⁹⁴E. L. Mayes, J. G. Partridge, M. R. Field, D. G. McCulloch, S. M. Durbin, H.-S. Kim, and M. W. Allen, “The interface structure of high performance ZnO Schottky diodes”, *Physica B Condens* **407**, 2867–2870 (2012).
- ⁹⁵D. Muñoz Ramo and P. D. Bristowe, “Impact of amorphization on the electronic properties of Zn–Ir–O systems”, *J Phys Condens Matter* **28**, 345502 (2016).
- ⁹⁶D. Muñoz Ramo, A. Chroneos, M. Rushton, and P. Bristowe, “Effect of trivalent dopants on local coordination and electronic structure in crystalline and amorphous ZnO”, *Thin Solid Films* **555**, 117–121 (2014).
- ⁹⁷D. Schmeißer, J. Haeberle, P. Barquinha, D. Gaspar, L. Pereira, R. Martins, and E. Fortunato, “Electronic structure of amorphous ZnO films: Electronic structure of amorphous ZnO films”, *Phys Status Solidi C* **11**, 1476–1480 (2014).
- ⁹⁸E. Kroumova, J. M. Perez-Mato, and M. I. Aroyo, “WYCKSPLIT: A computer program for determination of the relations of Wyckoff positions for a group-subgroup pair”, *J Appl Crystallogr* **31**, 646–646 (1998).
- ⁹⁹M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, D. Orobengoa, E. Tasci, G. De La Flor, and A. Kirov, “Crystallography online: Bilbao Crystallographic Server”, *Bulg. Chem. Commun.* **43**, 183–197 (2011).

- ¹⁰⁰C. Adamo and V. Barone, “Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model”, *J Chem Phys* **110**, 6158–6170 (1999).
- ¹⁰¹A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, “Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals”, *J Chem Phys* **125**, 224106 (2006).
- ¹⁰²J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
- ¹⁰³H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976).
- ¹⁰⁴T. Bredow, K. Jug, and R. A. Evarestov, “Electronic and magnetic structure of ScMnO₃: Electronic and magnetic structure of ScMnO₃”, *Phys Status Solidi B* **243**, R10–R12 (2006).
- ¹⁰⁵J. Graciani, A. M. Márquez, J. J. Plata, Y. Ortega, N. C. Hernández, A. Meyer, C. M. Zicovich-Wilson, and J. F. Sanz, “Comparative Study on the Performance of Hybrid DFT Functionals in Highly Correlated Oxides: The Case of CeO₂ and Ce₂O₃”, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 56–65 (2011).
- ¹⁰⁶R. Evarestov, A. Panin, A. Bandura, and M. Losev, “Electronic structure of crystalline uranium nitrides UN, U₂N₃ and UN₂: LCAO calculations with the basis set optimization”, in *J. Phys. Conf. Ser. Vol. 117*, 1 (2008), p. 012015.
- ¹⁰⁷R. A. Evarestov, D. Gryaznov, M. Arrigoni, E. A. Kotomin, A. Chesnokov, and J. Maier, “Use of site symmetry in supercell models of defective crystals: Polarons in CeO₂”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 8340–8348 (2017).
- ¹⁰⁸D. Marrocchelli, S. R. Bishop, H. L. Tuller, G. W. Watson, and B. Yildiz, “Charge localization increases chemical expansion in cerium-based oxides”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 12070 (2012).
- ¹⁰⁹D. Marrocchelli, S. R. Bishop, H. L. Tuller, and B. Yildiz, “Understanding Chemical Expansion in Non-Stoichiometric Oxides: Ceria and Zirconia Case Studies”, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 1958–1965 (2012).

- ¹¹⁰G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775 (1999).
- ¹¹¹P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B* **50**, 17953–17979 (1994).
- ¹¹²S. L. Dudarev, D. N. Manh, and A. P. Sutton, “Effect of Mott-Hubbard correlations on the electronic structure and structural stability of uranium dioxide”, *Phil. Mag. B.* **75**, 613–628 (1997).
- ¹¹³L. Shi, E. Vathonne, V. Oison, M. Freyss, and R. Hayn, “First-principles DFT+ U investigation of charged states of defects and fission gas atoms in CeO_2 ”, *Phys. Rev. B* **94**, 115132 (2016).
- ¹¹⁴M. B. Kanoun, A. H. Reshak, N. Kanoun-Bouayed, and S. Goumri-Said, “Evidence of Coulomb correction and Spin–Orbit coupling in rare-earth dioxides CeO_2 , PrO_2 and TbO_2 : An ab initio study”, *J. Mag. Mag. Mater.* **324**, 1397–1405 (2012).
- ¹¹⁵W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, “A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias”, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 084204 (2009).
- ¹¹⁶M. Yu and D. R. Trinkle, “Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration”, *J. Chem. Phys.* **134**, 064111 (2011).
- ¹¹⁷A. G. Khachaturyan, *Theory of structural transformations in solids* (John Wiley & Sons, New York, Nov. 9, 1983), 574 pp.
- ¹¹⁸A. Khachaturyan and B. Pokrovskii, “Concentration wave approach in structural and thermodynamic characterization of ceramic crystals”, *Prog Mater Sci* **29**, 1–138 (1985).
- ¹¹⁹E. M. Lifshitz, “On the theory of phase transitions of the second order I.”, *J. Phys. (USSR)* **VI**, 61–74 (1942).
- ¹²⁰E. M. Lifshitz, “On the theory of phase transitions of the second order II.”, *J. Phys. (USSR)* **VI**, 251–263 (1942).
- ¹²¹A. F. Jankowski and T. Tsakalakos, “Phase stability by the artificial concentration wave method”, *Metall Trans A* **20**, 357–362 (1989).
- ¹²²M. Finnis, A. Lozovoi, and A. Alavi, “The Oxidation of NiAl: What Can We Learn from Ab Initio Calculations?”, *Annu. Rev. Mater.* **35**, 167–207 (2005).

- ¹²³P. Linstrom, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69* (National Institute of Standards and Technology, 1997).
- ¹²⁴S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu”, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- ¹²⁵L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer Calculation of Phase Diagrams: With Special Reference to Refractory Metals*, Refractory Materials Monograph (Academic Press Inc, New York, May 1970), 334 pp.
- ¹²⁶D. Fuks, D. Gryaznov, E. Kotomin, A. Chesnokov, and J. Maier, “Dopant solubility in ceria: Alloy thermodynamics combined with the DFT+U calculations”, *Solid State Ion* **325**, 258–264 (2018).
- ¹²⁷A. Chesnokov, D. Gryaznov, and E. Kotomin, “First principles calculations on CeO₂ doped with Tb³⁺ ions”, *Opt. Mater.* **90**, 76–83 (2019).
- ¹²⁸Y. Ping, G. Galli, and W. A. Goddard, “Electronic Structure of IrO₂ : The Role of the Metal *d* Orbitals”, *J Phys Chem C* **119**, 11570–11577 (2015).
- ¹²⁹D. Gryaznov, E. Blokhin, A. Sorokine, E. A. Kotomin, R. A. Evarestov, A. Bussmann-Holder, and J. Maier, “A Comparative *Ab Initio* Thermodynamic Study of Oxygen Vacancies in ZnO and SrTiO₃: Emphasis on Phonon Contribution”, *J. Phys. Chem. C* **117**, 13776–13784 (2013).
- ¹³⁰F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, and R. Dovesi, “The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code: Crystalline Compounds and the CRYSTAL Code”, *J Comput Chem* **25**, 888–897 (2004).
- ¹³¹C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V. R. Saunders, R. Orlando, and R. Dovesi, “Calculation of the vibration frequencies of α -Quartz: The effect of Hamiltonian and basis set”, *J Comput Chem* **25**, 1873–1881 (2004).
- ¹³²S. Jantrasee, S. Pinitsoontorn, and P. Moontragoon, “First-Principles Study of the Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO”, *J Electron Mater* **43**, 1689–1696 (2014).

- ¹³³V. Pfeifer, T. E. Jones, J. J. Velasco Vélez, C. Massué, R. Arrigo, D. Teschner, F. Girgsdies, M. Scherzer, M. T. Greiner, J. Allan, M. Hashagen, G. Weinberg, S. Piccinin, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, and R. Schlögl, “The electronic structure of iridium and its oxides: The electronic structure of iridium and its oxides”, *Surf Interface Anal.* **48**, 261–273 (2016).
- ¹³⁴M. Dekkers, G. Rijnders, and D. H. A. Blank, “ZnIr₂O₄, a p-Type transparent oxide semiconductor in the class of spinel zinc-*d*⁶-transition metal oxide”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 021903 (2007).
- ¹³⁵Y. Liu, H. Masumoto, and T. Goto, “Electrical and Optical Properties of IrO₂ Thin Films Prepared by Laser-ablation”, *Mater. Trans.* **45**, 3023–3027 (2004).
- ¹³⁶W. D. Ryden, A. W. Lawson, and C. C. Sartain, “Electrical Transport Properties of IrO₂ and RuO₂”, *Phys Rev B* **1**, 1494–1500 (1970).
- ¹³⁷S. G. Bhat, A. M. Koshy, S. Pittala, and P. S. A. Kumar, “Tuning the growth of IrO₂ on SrTiO₃ (100) for spin-hall effect based oxide devices”, in *AIP Conf. Proc. Vol. 1859* (2017), p. 020007.

PATEICĪBAS

Šī darba noslēgumā es jūtu nepieciešamību izteikt pateicību daudzām personām, iestādēm un organizācijām, kas ir devušas savu atbalstu un iedrošinājumu manu doktorstudiju laikā.

Pirmkārt un galvenokārt es vēlos pateikties savam darba vadītājam Dr.rer.nat. Denisam Grjaznovam, kurš mani ir vadījis un ir man palīdzējis visā mana pētījuma laikā. Viņa vadībā esmu kļuvis par labāku pētnieku ar velmi paplašināt savas un citu zināšanu robežas.

Izsaku sirsnīgu atzinību Cietvielu fizikas institūta Pašorganizēto sistēmu kinētikas laboratorijai un Cietvielu elektronisko struktūru datormodelēšanas laboratorijas dalībniekiem. Es augsti vērtēju Dr.habil.phys Vladimira Kuzovkova, Dr.habil.phys. Jevgeņija Kotomina un Dr.rer.nat. Sergeja Piskunova līderu prasmes. Viņi ir uzturējuši atmosfēru, kas veicina sadarbības garu. Mans darbs un sadarbība ar šo laboratoriju pētniekiem izveidoja pozitīvu pētniecības pieredzi.

Esmu pateicīgs visiem saviem kolēģiem, īpaši Dr.rer.nat. Jurijam Mastrikovam un Dr.phys. Aleksandram Platoņenko par palīdzību problēmu risināšanā. Esmu pateicīgs arī cilvēkiem, kuri man ir palīdzējuši apvienot modelēšanas atziņas ar eksperimentāliem datiem, īpaši EXAFS spektroskopijas laboratorijas vadītājam, Dr.phys. Aleksejam Kuzminam, un Plāno kārtiņu laboratorijas vadītājam Dr.habil.phys. Jurim Purānam.

Esmu pateicīgs visiem finansējuma sniedzējiem, kas atbalsta teorētiskās studijas. Jo īpaši es vēlos pateikties projektiem, kas ir finansējuši dažādas šī darba daļas: Latvijas Zinātnes padome (projekti LZP-2021/1-0203 un LZP-2018/1-0147), HPC-EUROPA3 iniciatīva (projekts INFRAIA-2016-1-730897, ar EK pētniecības inovāciju darbības atbalstu programmas H2020 ietvaros), projektu 1.1.1.1/18/A/073 Eiropas Reģionālās attīstības fonda ietvaros, un Eiropadomes pamatprojektu EC 7FP GREEN-CC. Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts kā Izcilības centrs ir saņēmis finansējumu no Eiropas Savienības pamatprogrammas “Apvārsnis 2020”

H2020-WIDESPREAD-01-2016-2017-TeamingPhase2 saskaņā ar granta līgumu Nr. 739508, projektu CAMART².

Vēlos pateikties arī Universitātes Fizikas, matemātikas un optometrijas fakultātei par atbalstu studiju un pētniecības laikā. Pateicos par Latvijas Universitātes fonda finansiālo atbalstu: Arņa Riekstiņa “MikroTik” ziedojumu un projektu Nr.8.2.2.0/20/I/006 ”Latvijas Universitātes doktorantūras kapacitātes stiprināšana. jaunā doktorantūras modeļa ietvaros”, ko administrē Latvijas Universitātes fonds.

Šis darbs pastāv un tika pabeigts pateicoties tam atbalstam, kuru ir sniegusi mana ģimene, draugi un tuvie cilvēki. Jūsu iedrošinājums, sapratne un pacietība ir bijuši mani spēka balsti visā šajā grūtajā ceļojumā. Esmu mūžīgi pateicīgs par katru laipno vārdu un darbu, ko esmu saņēmis šo gadu laikā.