Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Фізичний факультет

Кафедра теоретичної фізики імені академіка І.М. Ліфшиця

«Допущено до захисту»

В.о. зав. кафедри теоретичної фізики імені академіка І.М. Ліфшиця

доц. Рашба Г. І. *(підпис)*

_____ 2024 р.

Оцінка «_____»

Голова ЕК

проф.*(підпис)*

_____ 2024 р.

Пугачов Денис Олегович

(Дослідження властивостей точкових дефектів в ітрієвому алюмінієвому гранаті з використанням комп'ютерної програми SIESTA)

Кваліфікаційна робота на здобуття

Освітнього ступеня «Магістр»

Спеціальність 104 - «фізика та астрономія»

Освітньо-наукова програма «фізика»

(підпис студента)

Науковий керівник - Доктор фіз..-мат. наук,

професор кафедри теоретичної фізики

ім. акад. І.М.Ліфшиця фізичного факультету

Філь Д.В.

(підпис керівника)

Харків 2024

Анотація

Пугачов Д.О. Дослідження властивостей точкових дефектів в ітрієвому алюмінієвому гранаті з використанням комп'ютерної програми SIESTA. - Рукопис.

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня “Магістр” за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». - Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2024.- 33 с. - Табл. 4. Іл. 4.

DFT-методом Кон-Шама в узагальненому градієнтному наближенні з параметризацією Пердью-Бурке-Ернзергофа та з використанням програми з відкритим кодом SIESTA була перевірена гіпотеза про сильний вплив на оптичні властивості YAG комплексів вакансія «кисню – антиструктурний дефект YAl». Було розглянуто антиструктурний дефект, де Y, що стоїть на місці Al, який знаходиться в октаедричному оточенні. Знайдена умова утворення цих комплексів, що залежить від заряду вакансії кисню. Встановлена умова підтверджується розрахунками структури. Було доведено, що утворення комплексів не призводить до будь-якого помітного зміщення енергетичних рівнів, пов'язаних з дефектами в забороненій зоні. З результатів розрахунків знайдено, що антиструкутурні дефекти YAl, які знаходяться на октаедричних (a) позиціях Вайкоффа, швидше за все не можуть суттєво впливати на оптичні спектри.

Ключові слова: теорія функціоналу густини, алюмоітрієвий гранат, точкові дефекти.

Зміст

Вступ……4

1.Огляд літературних джерел……..…4

2. Методи досліджень

2.1 Квантово-механічна багатоелектронна проблема……..6

2.2 Основні наближення для вирішення багатоелектронної проблеми, основи DFT……8

2.3 Граничні умови у твердих тілах……10

2.4. Програмне середовище SIESTA

2.4.1 Основні відомості про SIESTA…….…..12

2.4.2 Основний синтаксис SIESTA…….….13

2.4.3 Загальні команди SIESTA …….…….…13

3. Результати досліджень

3.1 Енергія формування точкових дефектів в YAG ……..15

3.2 Зміна координат позицій атомів поблизу точкового дефекту……....22

3.3 Рівні енергії, пов’язані з точковими дефектами ……..24

Висновки……...26

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ…….....27

ДОДАТКИ……..28

Вступ

Визначення впливу власних і домішкових дефектів на оптичні властивості кристалів є важливою проблемою. Для її вирішення використовуються як експериментальні так і теоретичні методи. Експериментальний підхід передбачає вирощення кристалів з контрольованим вмістом дефектів і вимірювання оптичних характеристик таких кристалів. Якщо мова йде про тугоплавкі кристали, такий підхід є досить затратним за ресурсами і часом. Тому паралельно з експериментальними дослідженнями використовується підхід, основаним на комп'ютерних розрахунках, виходячи з перших принципів. Найбільш розповсюдженим методом розрахунків є метод, оснований на теорії функціонала густини (DFT-метод). Існує кілька як комерційних пакетів програм, так і пакетів програм з відкритим доступом. До других відноситься пакет, що має абревіатуру SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms).

Одним з кристалів, для яких такі дослідження є дуже актуальними, є кристал ітрій-алюмінієвого гранату (YAG). YAG є штучно синтезованим кристалом, який широко використовуються в якості лазерного середовища.

Задачею даної дипломної роботи є дослідження впливу антиструктурних дефектів і комплексів «антиструктурний дефект - киснева вакансія» на оптичні характеристики YAG.

1.Огляд літературних джерел.

Природа ліній поглинання забарвлених кристалів YAG залишається не до кінця з'ясованою.

У ряді робіт [1-5] вплив умов вирощування на оптичні спектри пов'язується з вакансіями кисню в різних зарядових станах (F^+, F і F^--центри), а також з утворенням комплексів «вакансія кисню – антиструктурний дефект YAl».

Нещодавні експерименти, проведені в Інституті монокристалів НАН України, підтвердили значний вплив на спектри таких факторів, як

1. УФ опромінення;
2. Окисний відпал на повітрі;
3. Слабко відновлювальний відпал в $CO+H_2$;
4. Відновлювальний відпал в $Ar+CO+H_2$;
5. Вирощування кристалів із шихти з надлишком Al_2O_3 або Y_2O_3.

Було зроблено припущення, що центри, які визначають оптичне поглинання, є комплексними дефектами, що містять антивузлові дефекти. На користь того, що антивузловий дефект YAl входить до складу таких комплексів, свідчать результати вивчення оптичного поглинання в кристалах, вирощених з надлишком Al_2O_3 і Y_2O_3.

Для обґрунтування такого припущення необхідні оцінки можливості утворення та існування таких комплексів.

Дане дослідження присвячене розрахунку енергій формування комплексів «киснева вакансія - антивузловий дефект» та рівнів енергії в забороненій зоні, обумовлених такими дефектами.

Для розрахунку енергій утворення дефектів використовувався DFT-метод Кон-Шама [8] в узагальненому градієнтному наближенні з параметризацією Пердью-Бурке-Ернзергофа [9] для обмінно-кореляційного функціоналу та базис локалізованих орбітальних функцій, як це реалізовано у відкритому коді SIESTA [10].

Проводилася оптимізація як за положеннями атомів, так і за векторами. Вектори решітки варіювалися доти, доки максимальна компонента тензора напруг залишалася більше 0,05 ГПа. Атомні позиції оптимізувалися до того часу, поки залишкові сили залишалися більше 0,005 еВ/ Å .

Як початкову атомну конфігурацію використовувалися дані, взяті з ресурсу The Open Quantum Material Database https://oqmd.org/.

2. Методи досліджень

2.1 Квантово-механічна багатоелектронна проблема

Зазвичай, для опису фізичних властивостей кристалів з точки зору квантово-механічних процесів використовується нерелятивістське рівняння Шредінгера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\{\vec{x}_i\},\{\vec{R}_\alpha\};t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi\left(\{\vec{x}_i\},\{\vec{R}_\alpha\};t\right), \tag{2.1}$$

Де координати електрона $\vec{x}_i$ містять у собі координати простору $\vec{r}_i$ і спінові координати $\vec{\sigma}_i$.

Його розв'язок дасть необхідні фізичні данні. Для цього, спочатку задаються граничні умови та властивості хвильової функції.

Для звичайного нескінченного тіла, граничні умови Ψ задаються відповідними періодичними граничними умовами тіла.

Електрони є ферміонами, їх розв'язок повинен задовольняти принципу виключення Паулі. Крім того, хвильова функція багатьох електронів повинна бути антисиметричною відносно обміну координатами (як просторових, так і спінових) для будь-яких двох електронів.

$$\Psi\left(\vec{x}_1,...,\vec{x}_i,...,\vec{x}_j,...,\vec{x}_N\right) = -\Psi\left(\vec{x}_1,...,\vec{x}_j,...,\vec{x}_i,...,\vec{x}_N\right). \tag{2.2}$$

Повна енергія системи є середнім значенням гамільтоніана.

$$E[\Psi] = \left\langle \hat{H} \right\rangle = \frac{\left\langle \Psi \mid \hat{H} \mid \Psi \right\rangle}{\left\langle \Psi \mid \Psi \right\rangle}, \tag{2.3}$$

$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi]$ є енергія основного стану.

Замість діагоналізації власних значень можна провести мінімізацію функціонала енергії, оскільки власні стани багатотільного гамільтоніана є стаціонарними точками (сідловими точками або мінімумом)

$$\delta E[\Psi] = 0 . \tag{2.4}$$

Умову нормалізації можна накласти за допомогою множників Лагранжа

$$\delta\left[\left\langle \Psi \mid \hat{H} \mid \Psi \right\rangle - E(\left\langle \Psi \mid \Psi \right\rangle - 1)\right] = 0 . \tag{2.5}$$

Варіація вектора бра буде

$$\left\langle \Psi \right| \rightarrow \left\langle \Psi + \delta\Psi \right|, \tag{2.6}$$

$$\left\langle \delta\Psi \mid \hat{H} - E \mid \Psi \right\rangle = 0 . \tag{2.7}$$

Це має бути актуальним для будь-якої варіації бра-вектора, тому він задовольняє умові, якщо кет-вектор теж задовольняє

$$\hat{H} \mid \Psi \rangle = E \mid \Psi \rangle . \tag{2.8}$$

Провівши мінімізацію функціонала енергії, отримаємо гамільтоніан для складної взаємодіючої системи багатьох частинок

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \tag{2.9}$$

де $\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2$ - оператор кінетичної енергії для електронів.

$\sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$ - потенціал, що діє на електрони за рахунок ядер.

$\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ - електрон-електронна взаємодія.

$\sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2$ - оператор кінетичної енергії для ядер.

$\frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$ - ядро-ядерна взаємодія.

Цей гамільтоніан неможливо вирішити точно, через те, що рівняння Шредінгера точно розв'язується для гармонійного осцилятора, двох частинок та для дуже малої кількості частинок у системі. Якщо ж вирішувати рівняння Шредінгера на практиці, то кількість електронів і ядер в твердому тілі буде становити порядку 10^{23}. Тому для розв'язку цього рівняння застосовують набір певних наближень, що дозволяють вирішувати його на комп'ютері.

2.2 Основні наближення для вирішення багатоелектронної проблеми, основи DFT

Одне із перших наближень, це адіабатичне наближення або наближення Борна-Опенгеймера, що розділяє електронні та ядерні ступені свободи, оскільки ядра набагато повільніші за електрони. У будь-який момент електрони будуть у своєму основному стані для цієї конкретної миттєвої іонної конфігурації. Тому можна розв'язати електронні рівняння зафіксувавши положення ядер. Далі є можливість переміщувати ядра як класичні частинки в потенціалі, створюваному електронами.

Якщо ядерні позиції фіксовані (нехтуємо кінетичною енергією ядер), то хвильову функцію можна відокремити. Тому в формулі для гамільтоніана (2.9) не буде члена $\sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2$, а члени $\sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$ і $\frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$ об'єднаються в один фіксований зовнішній потенціал $V^{ext}_{\{\vec{R}_\alpha\}}(\{\vec{r}_i\})$. І наше рівняння матиме вигляд:

$$\hat{H}^{el}_{\{\vec{R}_\alpha\}} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V^{ext}_{\{\vec{R}_\alpha\}}(\{\vec{r}_i\}), \qquad (2.10)$$

$$\hat{H}^{el}_{\{\vec{R}_\alpha\}}\Psi^{el}_{n,\{\vec{R}_\alpha\}} = E^{el}_{n}\Psi^{el}_{n,\{\vec{R}_\alpha\}}(\{\vec{r}_i\}). \quad (2.11)$$

Наступна проблема це розв'язок електронних рівнянь. Точний розв'язок можна отримати лише для атома водню. Основна складність це наявність електрон-електронної взаємодії. Хвильова функція багатьох електронів $\Psi(\vec{x}_1,...,\vec{x}_N)$ хоч і задовольняє багатоелектронному рівнянню Шредінгера, але вона містить величезну кількість інформації та має 3N ступенів свободи для N електронів.

Замість неї вводиться електронна густина $n(\vec{r})$. Це дає можливість розглядати усі властивості системи як унікальні функціонали від густини основного стану. Крім того, одне рівняння для густини є надзвичайно простим, ніж повне рівняння Шредінгера для багатьох тіл. Особливу роль можна відвести густині частинок в основному стані квантової системи багатьох частинок. Це і є з одна з головних апроксимацій у DFT теорії.

Звідси випливає перша теорема Гогенберга-Кона. Вона звучить так: «Для будь-якої системи взаємодіючих частинок існує зовнішній потенціал $V_{ext}(\vec{r})$, який визначається однозначно густиною частинок основного стану $n(\vec{r})$». Тобто, за рахунок цієї теореми, у формулі гамільтоніана (2.10) усі властивості системи повністю визначені лише за густиною основного стану $n(\vec{r})$.

Але в нас все ще не має можливості вирішити рівняння Шредінгера (2.11), так як необхідно, щоб усі властивості системи були повністю визначені лише за густиною стану $n(\vec{r})$. Тут у вирішенні допомагає друга теорема Гогенберга-Кона. Вона звучить так: «Можна визначити універсальний функціонал для енергії $E[n]$ через щільність $n(\vec{r})$, дійсну для будь-якого зовнішнього потенціалу $V_{ext}(\vec{r})$. Для будь-якого конкретного потенціалу $V_{ext}(\vec{r})$ точний основний стан системи є глобальним мінімальним значенням цього

функціоналу, а щільність $n(\vec{r})$, що мінімізує функціонал, це точна густина основного стану $n_0(\vec{r})$»

Звідси отримуємо функціонал енергії:

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_{\text{П}}, \quad (2.12)$$

де $T[n]$ - кінетична енергія, а $E_{\text{int}}[n]$ - енергія взаємодії.

Кінетична енергія та енергія взаємодії частинок є функціоналами лише від густини.

Мінімізація енергії $E_{HK}[n]$ відносно варіацій густини визначає точну густину та енергію основного стану. А збуджені стани електронів повинні бути визначені іншими способами. Для них використовується анзац Кона-Шема, який звучить так: «Усі властивості системи повністю визначені лише за густиною основного стану $n_0(\vec{r})$». Тобто, замість щільності основного стану взаємодіючої системи багатьох тіл розглядається щільність допоміжної невзаємодіючої незалежної системи частинок. Припускається, що кожен електрон рухається незалежно в потенціалі, створеному ядрами та рештою електронів.

Звідси отримуємо кінетичну енергія незалежної частинки, яка задана явно як функціонал орбіталей

$$T_s = -\frac{1}{2}\sum_{\sigma}\sum_{i=1}^{N_\sigma}\left\langle \psi_i^\sigma \mid \nabla^2 \mid \psi_i^\sigma \right\rangle = \frac{1}{2}\sum_{\sigma}\sum_{i=1}^{N_\sigma} \mid \nabla \mid \psi_i^\sigma \mid^2 . \quad (2.13)$$

І переписуємо функціонал енергії (1.12) як

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{xe}[n]. \quad (2.14)$$

2.3 Граничні умови у твердих тілах

Таким чином, за допомогою DFT теорії можна максимально спростити вирішення електрон-електронного рівняння. Проте для правильного вирішення рівняння Шредінгера необхідно правильно визначитись з граничними умовами для твердого тіла.

У природі немає точно періодичних систем, але існування границь не впливає на переважну більшість фізичних величин. Періодичні системи є ідеалізаціями реальних систем, але в них є ряд проблем, що заважають вирішити задачу. По-перше, це нескінченна кількість атомів, електронів та електронних функцій, які неможливо підрахувати. По-друге, хвильова функція буде поширена на усе тіло.

Ці проблеми можна обійти за допомогою рівняння Блоха, яке звучить так: «Власні стани одноелектронного гамільтоніана в періодичному потенціалі можна вибрати так, щоб мати форму плоскої хвилі, помноженої на функцію з періодичністю ґратки Браве.»

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n,k}(\vec{r}), \tag{2.15}$$

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,k}(\vec{r}). \tag{2.16}$$

Ці функції періодичні у зворотному просторі.

$$\psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \tag{2.17}$$

Хвильовий вектор k і індекс смуги n дозволяють позначити кожен електрон. Тобто, замість обчислення нескінченної кількості електронних хвильових функцій обчислюється скінченна кількість хвильових функцій у нескінченній кількості k-точок.

На практиці ж, електронні хвильові функції в k-точках, які знаходяться дуже близько одна до одної, будуть майже ідентичними. Електронні хвильові функції в області k-простору можна представити хвильовою функцією в одній k-точці:

$$\int d\vec{k} = \sum_{\vec{k}} \Delta\vec{k} \,. \qquad (2.18)$$

Отже, саме такі теореми та апроксимації дозволяють максимально спростити рівняння Шредінгера для твердого тіла, щоб мати можливість обчислити результати на комп'ютері.

2.4 Програмне середовище SIESTA

2.4.1 Основні відомості про SIESTA

SIESTA — це як метод, так і його комп'ютерна програмна реалізація для виконання ефективних розрахунків електронної структури та моделювання молекулярної динаміки молекул і твердих тіл. Ефективність SIESTA пояснюється використанням базового набору строго локалізованих атомних орбіталей. Дуже важливою особливістю коду є те, що його точність можна налаштувати в широкому діапазоні, від швидких дослідницьких обчислень до високоточних симуляцій, які відповідають якості інших підходів, таких як методи плоскої хвилі.

Можливість розглядати великі системи за допомогою деяких першоосновних методів електронної структури відкрила нові перспективи у багатьох дисциплінах. Програма SIESTA має відкритий код і стала досить популярною, її дедалі частіше використовують дослідники в галузі геофізики, біології та інженерії.

Щоб запустити SIESTA вам потрібно:

1. Доступ до виконуваного файлу

2. Вхідний файл, написаний у гнучкому форматі даних

3. Файли, де задані псевдопотенціали для кожного типу елемента у системі: які можуть бути у наступних форматах

а) Неформатований двійковий файл (.vps)

b) Відформатований ASCII (.psf) (більш транспортабельний і зручний для читання)

Основний вхідний файл повинен містити у собі фізичні дані системи і змінні для керування апроксимаціями. Він повинен бути написаний у Гнучкому Форматі Даних (**F**lexible **D**ata **F**ormat (fdf)).

У плюси використання програми SIESTA можна додати те, що дані можна надавати в будь-якому порядку та можна опустити їх на користь значень за замовчуванням.

2.4.2 Основний синтаксис SIESTA

Основні особливості синтаксису програмного середовища SIESTA:

1) Команди нечутливі до регістру, а символи -_. Ігноруються, так, наприклад команда LatticeConstant еквівалентна до lattice_constant.
2) Увесь текст у строчці після символу # є коментарем.
3) Логічні значення задаються символами:
   a. T, .true., true, yes
   b. F, .false., false, no
4) Складні структури даних задаються блоками:

```
%blocklabel

…

%endblocklabel
```

Щоб задати фізичні величини треба спочатку написати дійсне число, а потім його одиниці. Для кожної величини розпізнається багато фізичних одиниць (Length: m, cm, nm, Ang, bohr).

2.4.3 Загальні команди SIESTA

На прикладі вхідного файлу h2o.fdf розглянемо основні команди програмного середовища SIESTA, які необхідні для написання стандартного вхідного файлу:

1) SystemName : описова назва системи

```
SystemNameWatermolecule
```

Якщо дані оновлені до останньої версії, то ця змінна може містити дуже корисну інформацію, щоб знати, що було запущено.

2) SystemLabel: псевдонім системи для іменування вихідних файлів

```
SystemLabel         h2o
```

3) NumberOfAtoms: кількість атомів у вікні моделювання

```
NumberOfAtoms       3
```

4) NumberOfSpecies: кількість різних видів атомів

```
NumberOfSpecies     2
```

5) ChemicalSpeciesLabel: назва та опис хімічної структури

```
%blockChemicalSpeciesLabel
 1  8  O
 2  1  H
%endblockChemicalSpeciesLabel
```

Де перше число у строчці – кількість атомів цього елемента, а друге число – атомне число цього елементу

6) LatticeConstant: реальна довжина для визначення масштабу векторів ґратки

```
LatticeConstant        5.43 Ang
```

7) LatticeParameters: Кристалографічний спосіб задання векторів ґратки

```
%blockLatticeParameters
1.0 1.0 1.0 60. 60. 60.
%endblockLatticeParameters
```

8) LatticeVectors: Матричний спосіб задання векторів ґратки

```
%blockLatticeVectors
0.0 0.5 0.5
```

```
0.5 0.0 0.5

0.5 0.5 0.0

%endblockLatticeVectors
```

9) AtomicCoordinatesFormat: формат позицій атомів у вхідних даних:
   a. Бор: декартові координати, у боровських радіусах
   b. Ang: декартові координати в ангстремах
   c. Масштабована декартова система: декартові координати в одиницях постійної решітки
   d. Дробовий: відноситься до векторів решітки

```
AtomicCoordinatesFormatAng
```

10) AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies:

```
%blockAtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

 0.000  0.000  0.000  1

 0.757  0.586  0.000  2

-0.757  0.586  0.000  2

%endblockAtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
```

У цьому блоку задається стільки рядків, скільки атомів у нашому полі симуляції.

Отже, як бачимо, комп'ютерне середовище SIESTA дуже просте в освоєнні і гарно підходить для розрахунку енергій утворення дефектів, використовуючи DFT-метод Кон-Шама.

Результати досліджень

3.1 Енергія формування точкових дефектів в YAG

Кубічна елементарна комірка YAG містить 8 формульних одиниць (160 атомів). Атоми Y займають додекаедричні 24(c) позиції Вайкоффа, атоми Al - октаедричні 16(a) і тетраедричні 24(d) позиції Вайкоффа, атоми O - 96(h) позиції Вайкоффа.

У YAG основними власними точковими дефектами є вакансії кисню V_O, вакансії алюмінію V_{Al} і ітрію V_Y, атоми кисню в міжвузлях та антиструктурні дефекти Y_{Al} (ітрій на місці алюмінію) та Al_Y (алюміній на місці ітрію)

При проведенні розрахунків у повністю оптимізованій елементарній комірці створювався один ізольований або комплексний точковий дефект, задавався надлишковий заряд комірки (передбачалося, що заряд локалізований на дефекті) і знову проводилася оптимізація атомних позицій. Розраховувались повні енергії бездефектної комірки та комірки з дефектом.

Як приклад у додатку 1 наведені файли з вхідними даними для розрахунку енергії та інших характеристик комірки з вакансією кисню із зарядом +1.

Енергія формування точкових дефектів розраховувалася за формулою [6,7]

$$E_{F,i} = E_{def,i} - E_{perf} - \sum_X p_{X,i}\mu_X + q_i\mu_e + E_i^{(c)}, \quad (3.1)$$

де $E_{def,i}$ - енергія комірки з дефектом сорту *i*, E_{perf} - енергія комірки без дефекту, $p_{X,i}$ - число атомів типу X, які були додані ($p_{X,i} > 0$) або видалені з комірки ($p_{X,i} < 0$) для створення дефекту, μ_X - хімічний потенціал атома типу X, μ_e - хімічний потенціал електронів, q_i - електричний заряд дефекту в елементарних одиницях заряду, і $E_i^{(c)}$ - поправка, що дозволяє виключити у розрахунках електростатичну взаємодію, спричинену періодичним копіюванням заряджених дефектів.

Для знаходження хімічних потенціалів атомів були розраховані енергії утворення чистих сполук, що належать до фазової діаграми системи Y-Al-O (YAG, Al_2O_3, Y_2O_3 и YAl_3) і побудовано фазову діаграму (Рис.1)

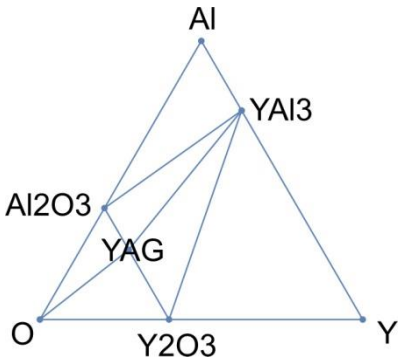

Рис 1. Фазова діаграма системи Y-Al-O

Згідно Рис. 1 точкам рівноваги з YAG відповідають трифазні системи (YAG, Al_2O_3, O_2), (YAG, Y_2O_3, O_2), (YAG, Al_2O_3, YAl_3) и (YAG, Y_2O_3, YAl_3). Перші дві відповідають окислювальній границі, а третя та четверта – відновлювальній границі. Системи с Al_2O_3 відповідають умовам вирощування з надлишком Al_2O_3, а системи с Y_2O_3 – умовам вирощування з надлишком Y_2O_3.

В окислювальній границі для умов вирощування з надлишком Al_2O_3 хімічні потенціали атомів обчислюються із системи рівнянь

$$\begin{aligned} &\mu_O = \frac{1}{2}E_{O_2} \\ &2\mu_{Al} + 3\mu_O = E_{Al_2O_3} \\ &3\mu_Y + 5\mu_{Al} + 12\mu_O = E_{YAG} \end{aligned}, \qquad (3.2)$$

де у правій частині стоїть повна енергія, розрахована за допомогою програми SIESTA, у перерахунку на одну формульну одиницю.

У відновлювальній границі для умов вирощування з надлишком Al_2O_3 хімічні потенціали атомів визначаються рівняннями

$$\begin{aligned} &\mu_Y + 3\mu_{Al} = E_{YAl_3} \\ &2\mu_{Al} + 3\mu_O = E_{Al_2O_3} \\ &3\mu_Y + 5\mu_{Al} + 12\mu_O = E_{YAG} \end{aligned}. \qquad (3.3)$$

Аналогічні рівняння використовуються для умов вирощування з надлишком Y_2O_3.

Для поправки $E_i^{(c)}$ використовується вираз для енергії Маделунга для кубічної комірки $E_i^{(c)} \approx 1.4 q_i^2 e^2 / \varepsilon a$, (де $\varepsilon = 12$ діелектрична проникність YAG, a - параметр гратки). Енергія Маделунга, взята зі знаком «мінус», дорівнює енергії

періодичної структури точкових електричних зарядів у зарядово-компенсуючому однорідно зарядженому середовищі.

Для обчислення хімічного потенціалу електронів використовується рівняння зарядової нейтральності

$$\sum_i q_i c_i + c_h - c_e = 0\,, \tag{3.4}$$

де c_i - рівноважна концентрація заряджених дефектів сорту i, c_e и c_h - концентрації вільних носіїв заряду (електронів та дірок).

Рівноважні концентрації дефектів розраховуються із умови мінімуму вільної енергії

$$F = F_0 + \sum_i E_i n_i - k_B T \ln W\,, \tag{3.5}$$

де F_0 - вільна енергія ідеального кристала, n_i - число дефектів сорту i, W – число способів розміщення дефектів у кристалі. Якщо рівноважна концентрація дефектів досить низька, для величини W можна використовувати простий комбінаторний вираз $W = \sum_i \frac{N_i!}{n_i!(N_i - n_i)!}$, де N_i - кількість способів розмістити дефект сорту i в кристалі. З умови мінімуму вільної енергії випливає, що

$$\frac{n_i}{N_i} = \tilde{n}_i = \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right). \tag{3.6}$$

Для вирощених зразків температура даному рівнянні – є температурою, коли відбувається активна дифузія дефектів, тобто, температура синтезу чи відпалу.

Концентрація дефектів обчислюється за такою формулою

$$c_i = \Omega_0^{-1} N_{cell,i} \tilde{n}_i\,, \tag{3.7}$$

де Ω_0 - обсяг елементарної ґратки та $N_{cell,i}$ - кількість способів розмістити дефект сорту i в цій ґратці.

У невиродженому випадку концентрації вільних носіїв даються рівняннями

$$c_h = \Omega_0^{-1} f_h(T) \exp\left(-\frac{\mu_e - E_{VBM}}{k_B T}\right), \tag{3.8}$$

$$c_e = \Omega_0^{-1} f_e(T) \exp\left(\frac{\mu_e - E_{CBM}}{k_B T}\right), \tag{3.9}$$

де E_{VBM} - максимум валентної зони, E_{CBM} - мінімум зони провідності, і функції $f_{h/e}(T)$ задані виразами

$$f_h(T) = \Omega_0 \sum_{E_j \le E_{VBM}} \int_{BZ} d^3k \exp\left(\frac{E_j(k) - E_{VBM}}{k_B T}\right), \tag{3.10}$$

$$f_e(T) = \Omega_0 \sum_{E_j \ge E_{CBM}} \int_{BZ} d^3k \exp\left(-\frac{E_j(k) - E_{CBM}}{k_B T}\right). \tag{3.11}$$

У формулах (3.8), (3.9) за знак інтеграла та суми було винесено множник, який залежить від μ_e. Вирази (3.10), (3.11) були розраховані за допомогою електронного спектра, отриманого за допомогою SIESTA.

Розраховані енергії формування вакансій кисню та антиструктурних дефектів наведено у табл. 1. Під час розрахунків використовувалося значення температури T=2023 K.

	Надлишок Al_2O_3		Надлишок Y_2O_3	
	Окислювальні умови синтезу	Відновлювальні умови синтезу	Окислювальні умови синтезу	Відновлювальні умови синтезу
V_O^{2+}	5.38	3.28	5.35	3.25
V_O^{+}	6.46	2.64	6.44	2.62
V_O^{0}	7.01	1.47	7.01	1.47
V_O^{-}	9.87	2.62	9.89	2.61
$Y_{Al(a)}$	1.46	1.46	0.97	0.97
$Y_{Al(d)}$	2.47	2.47	1.99	1.99
Al_Y	2.21	2.21	2.70	2.70

Таблиця 1. Розраховані енергії формування (в еВ) власних дефектів у YAG

Як очевидно з табл. 1, енергії формування антиструктурних дефектів однакові в окислювальних та відновлювальних умовах, але при цьому вони суттєво різняться в умовах з надлишком Al_2O_3 і з надлишком Y_2O_3. Енергії формування кисневих вакансій істотно нижчі у відновлювальній межі, ніж у окислювальній межі, тоді як надлишок Al_2O_3 або надлишок Y_2O_3 практично не впливає на їх енергію формування.

Оскільки іонний радіус ітрію більший за іонний радіус алюмінію, можна припустити, що утворення комплексів, що складаються з антиструктурного дефекту Y_{Al} і вакансії на місці найближчого іона (іон кисню) буде енергетично вигідно, тобто, енергія зв'язку такого комплексу буде позитивною величиною.

Енергія зв'язку комплексів V_O-Y_{Al} визначається виразом

$$E_{b,Y_{Al}-V_O} = E_{def,Y_{Al}} + E_{def,V_O} - E_{def,Y_{Al}-V_O} - E_{perf} . \quad (3.12)$$

В (3.12) величина $E_{def,Y_{Al}-V_O}$ є енергією комірки, в якій вміщено антиструктурний дефект і поруч із ним знаходиться вакансія кисню. Енергія зв'язку комплексу не залежить від хімічних потенціалів атомів і хімічного потенціалу електронів. Енергія формування комплексного дефекту визначається виразом

$$E_{F,Y_{Al}-V_O} = E_{F,Y_{Al}} + E_{F,V_O} - E_{b,Y_{Al}-V_O} . \quad (3.13)$$

Енергія зв'язку та енергія формування комплексу залежить від того, яку кристалографічну позицію (a або d) займав атом Al, заміщений атомом Y

Відносна рівноважна концентрація дефектів сорту i, $\tilde{n}_i$ (3.6), тим більше, чим менше енергія формування $E_{F,i}$.

Рівноважну концентрацію комплексного дефекту можна виразити через рівноважні концентрації ізольованих дефектів. Зокрема

$$\tilde{n}_{Y_{Al}-V_O^q} = \tilde{n}_{Y_{Al}} \tilde{n}_{V_O^q} \exp\left(\frac{E_{b,Y_{Al}-V_O^q}}{k_B T}\right). \quad (3.14)$$

Згідно Табл. 1, величина $\tilde{n}_{Y_{Al}}$ буде значно більше для антиструктурних дефектів в октаедричних (а) позиціях. Тому в цій роботі розглядалися лише комплекси $Y_{Al(a)} - V_O$.

У Таблиці 2 наведено розраховані енергії зв'язку комплексу $Y_{Al(a)} - V_O$ у різних зарядових станах.

	$E_{b,Y_{Al}-V_O^q}$ (eB)
$Y_{Al(a)} - V_O^{2+}$	-0.30
$Y_{Al(a)} - V_O^{+}$	-.03
$Y_{Al(a)} - V_O^{0}$	0.16
$Y_{Al(a)} - V_O^{-}$	0.18

Таблиця 2 - Енергії зв'язку комплексу $Y_{Al(a)} - V_O$ у різних зарядових станах

Негативне значення енергії зв'язку в Табл. 2 означає, що точкові дефекти, що утворюють такий комплекс, відштовхуються. Згідно з Табл. 2, до виграшу енергії призводить утворення комплексів $Y_{Al(a)} - V_O^0$ і $Y_{Al(a)} - V_O^-$ у той час як кисневі вакансії із зарядом +1 та +2 комплекси з таким антиструктурним дефектом не утворюють. Зазначимо, що енергія зв'язку комплексів $Y_{Al(a)} - V_O^0$ і $Y_{Al(a)} - V_O^-$ невелика, і концентрація таких комплексів буде досить малою.

Мінімальна енергія формування комплексних дефектів $Y_{Al(a)} - V_O^0$ і $Y_{Al(a)} - V_O^-$ досягається у відновлювальній границі в умовах з надлишком Y_2O_3. Розраховані рівноважні концентрації таких дефектів та ізольованих дефектів, що становлять такі комплекси, у зазначених умовах за температури T=2023K наведені в Таблиці 3.

	$Y_{Al(a)}$	V_O^0	V_O^-	$Y_{Al(a)} - V_O^0$	$Y_{Al(a)} - V_O^-$
c_i, см$^{-3}$	$3.55 \cdot 10^{19}$	$1.21 \cdot 10^{19}$	$1.74 \cdot 10^{16}$	$1.16 \cdot 10^{17}$	$1.86 \cdot 10^{14}$

Таблиця 3 – Рівноважні концентрації комплексних дефектів $Y_{Al(a)} - V_O$ і ізольованих дефектів, що становлять такі комплекси, у відновлювальній границі в умовах із надлишком Y_2O_3 при температурі T=2023 K

Отриманий результат не зовсім відповідає очікуванням, що наявність вакансії полегшить впровадження Y на місце Al.

Цікавить подивитися, як змінюються відстані між іонами при такому заміщенні. Для цього можна також скористатися результатами DFT-розрахунків.

3.2 Зміна координат позицій атомів поблизу точкового дефекту

У вихідному файлі xxx.BONDS_FINAL (xxx – ім'я завдання) програма надає розраховані відстані (в ангстремах) до найближчих сусідів. Для атома 1 (див. додаток 1) маємо такі результати

```
Neighborsof:     1 Alat:  -0.0000 -0.0000  0.0000
   48 O                     1.9609  Ang. Reallyat:   3.4377 -0.6944  1.1962
  129 O                     1.9609  Ang. Reallyat:  -3.4377  0.6944 -1.1962
  124 O                     1.9609  Ang. Reallyat:   0.6944 -1.1962 -3.4377
   56 O                     1.9609  Ang. Reallyat:  -0.6944  1.1962  3.4377
   44 O                     1.9609  Ang. Reallyat:  -1.1962 -3.4377  0.6944
  133 O                     1.9609  Ang. Reallyat:   1.1962  3.4377 -0.6944
```

(програма виводить координати атомів у радіусах Бора $a_B \approx 0.53$ ангстрема)

Заміна Al на Y призводить до таких змін

```
Neighborsof:     1 Y at:  -0.0000 -0.0000 -0.0000
  133 O                     2.2276  Ang. Reallyat:   1.4911  3.8775 -0.6795
   44 O                     2.2276  Ang. Reallyat:  -1.4911 -3.8775  0.6795
  129 O                     2.2276  Ang. Reallyat:  -3.8775  0.6796 -1.4911
   48 O                     2.2276  Ang. Reallyat:   3.8776 -0.6796  1.4911
   56 O                     2.2276  Ang. Reallyat:  -0.6796  1.4912  3.8776
  124 O                     2.2276  Ang. Reallyat:   0.6796 -1.4912 -3.8776
```

Як видно, симетрія не змінилася, але відстані від дефектного вузла до іонів кисню більше, ніж для ідеальної ґратки.

Створення вакансії кисню із зарядом 0 (прибирається атом із номером 48) призводить до наступних змін

```
Neighborsof:     1 Y at:   0.0839 -0.0661  0.0023
   44 O                     2.2125  Ang. Reallyat:  -1.4820 -3.8834  0.6786
  123 O                     2.2188  Ang. Reallyat:   0.6769 -1.5038 -3.8915
   55 O                     2.2199  Ang. Reallyat:  -0.5741  1.4070  3.8747
  132 O                     2.2220  Ang. Reallyat:   1.5221  3.8223 -0.6630
  128 O                     2.2352  Ang. Reallyat:  -3.8095  0.6707 -1.4605
```

Оскільки добавлена вакансія (видалено атом 48), нумерація атомів починаючи номера починаючи з номера 49 зсунулась на 1.

Як видно, відбулося зміщення іона Y у напрямку, що є близьким до (але не збігається з) напрямком на вакансію. Також зменшилися відстані до чотирьох найближчих іонів O і збільшилася відстань до п'ятого, що стоїть в опозиції до вакансії, іона O. Таким чином, антиструктурний дефект дійсно притягується до вакансії. Відстань до точки, де розташовувався видалений з ґрати іон O становить 2.1809 Ang, тобто. зменшення порівняно з 2.2276 дорівнює 2%.

Створення вакансії кисню із зарядом -1 дає

```
Neighborsof:     1 Y at:   0.1671 -0.0387  0.0363
  132 O                     2.2115  Ang. Reallyat:   1.5050  3.8388 -0.7634
   55 O                     2.2172  Ang. Reallyat:  -0.6913  1.4006  3.8765
   44 O                     2.2293  Ang. Reallyat:  -1.4714 -3.8668  0.6749
  123 O                     2.2348  Ang. Reallyat:   0.6683 -1.5087 -3.8909
  128 O                     2.2623  Ang. Reallyat:  -3.7780  0.6677 -1.4515
```

Тут відстані до точки, де розташовувався видалений з ґратки іон O становить 2.1361 Ang, тобто, зменшення порівняно з 2.2276 дорівнює 4%, що узгоджується з тим, що енергія зв'язку комплексу $Y_{Al(a)} - V_O^-$ більше, ніж комплексу $Y_{Al(a)} - V_O^0$

Створення вакансії кисню із зарядом +1 дає

```
Neighborsof:     1 Y at:  -0.0553 -0.0445  0.0042
  128 O                     2.1752  Ang. Reallyat:  -3.8348  0.6669 -1.4469
   44 O                     2.1999  Ang. Reallyat:  -1.4698 -3.8967  0.6697
  123 O                     2.2124  Ang. Reallyat:   0.7170 -1.4918 -3.8415
```

```
   55 O                    2.2134  Ang. Reallyat:  -0.5202  1.3778  3.9101
  132 O                    2.2231  Ang. Reallyat:   1.5484  3.7840 -0.6434
```

У цьому випадку відстань до точки, де розташовувався видалений з ґратки іон O становить 2.2502 (збільшення на 1%), тобто, дійсно, має місце слабке відштовхування.

Нарешті, вакансія кисню із зарядом +2 призводить до наступних змін

```
Neighborsof:     1 Y at:  -0.2395 -0.0159 -0.0216
  128 O                    2.1192  Ang. Reallyat:  -3.9134  0.6663 -1.4622
   44 O                    2.1886  Ang. Reallyat:  -1.4743 -3.9030  0.6648
  123 O                    2.2013  Ang. Reallyat:   0.7289 -1.4686 -3.7974
   55 O                    2.2100  Ang. Reallyat:  -0.4694  1.3444  3.9202
  132 O                    2.2245  Ang. Reallyat:   1.5872  3.7240 -0.6114
```

І тут збільшення відстані становить 5 %, тобто. відштовхування сильніше, ніж у попередньому випадку.

3.3 Рівні енергії, пов’язані з точковими дефектами

Перейдемо тепер до аналізу рівнів енергії у забороненій зоні, які виникають завдяки точковим дефектам. На Рис. 2 показано електронний спектр чистого YAG

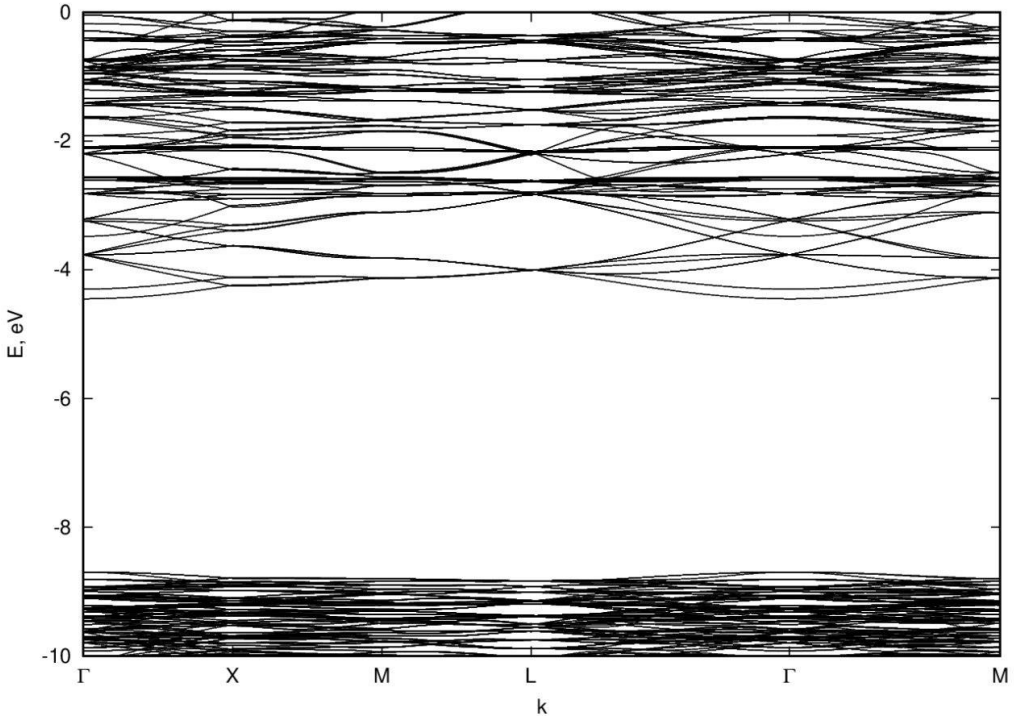

Рис. 2. Зонна структура чистого YAG

Зазначимо відомий факт, що без використання гібридних потенціалів (а в даному випадку вони не використовуються), DFT-розрахунки дають занижене значення ширини забороненої зони..

На рис. 3 та 4 наведено результати розрахунку зонної структури для комірки з антиструктурним дефектом $Y_{Al(a)}$ та з вакансією кисню V_O^0, відповідно.

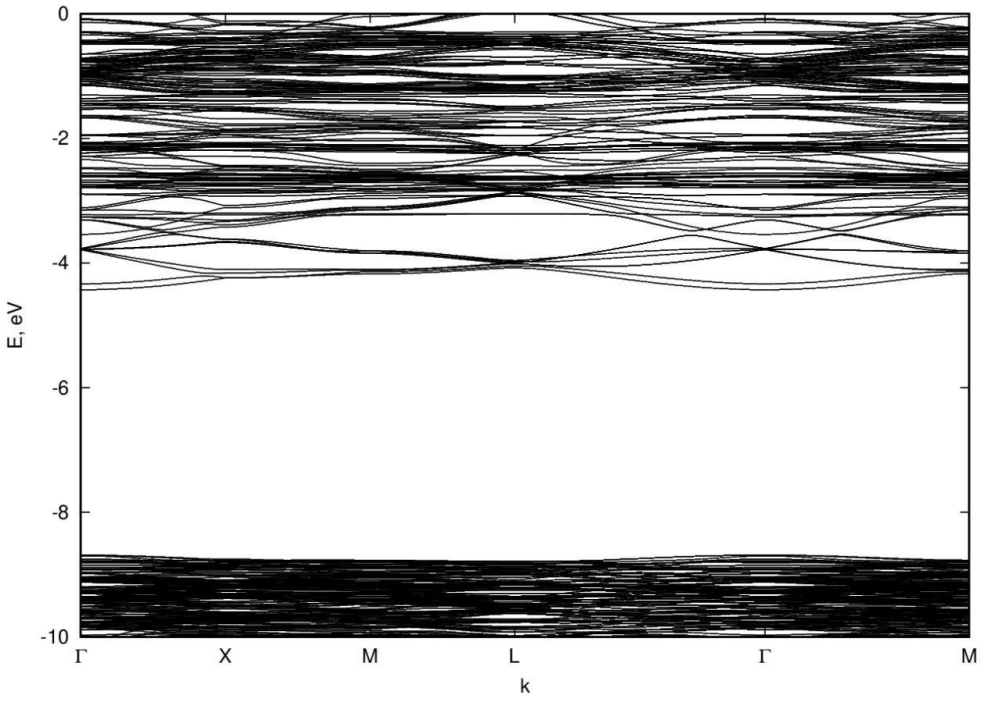

Рис. 3. Зонна структура YAG з антиструктурним дефектом $Y_{Al(a)}$

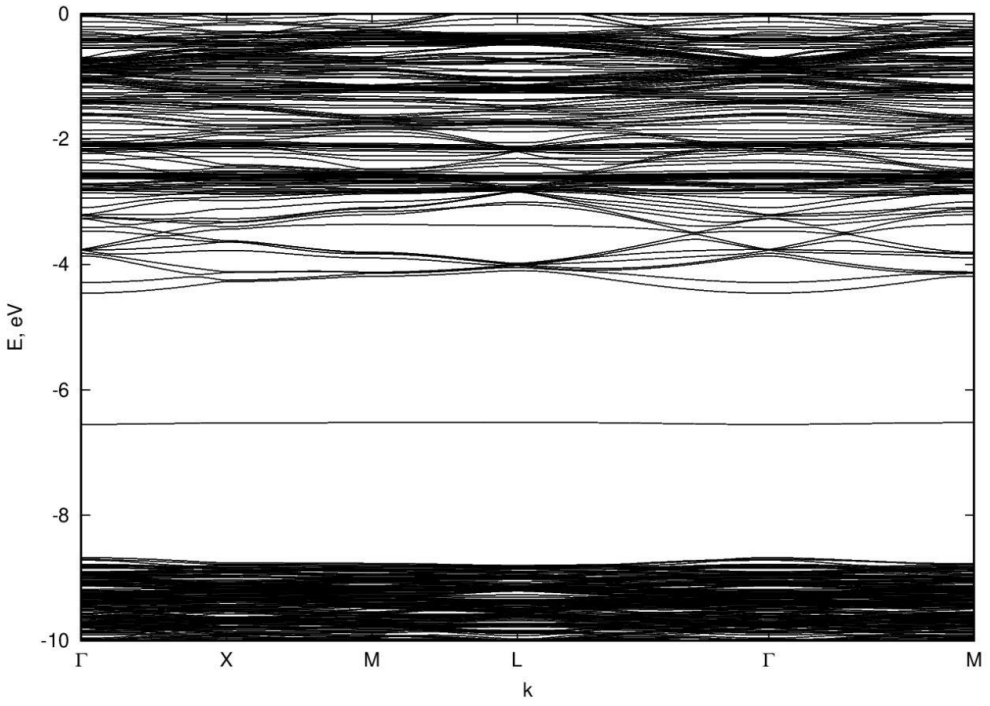

Рис. 4. Зонна структура YAG з вакансією кисню V_O^0

Як можна бачити, наявність антиструктурного дефекту не призводить до появи рівнів енергії у забороненій зоні, а у присутності вакансії кисню домішковий рівень у забороненій зоні виникає. Дуже слабка дисперсія цього рівня на рис.3 пов'язана з тим, що спектр розраховується не для ізольованого дефекту, а періодично розташованих дефектів (один дефект на елементарну комірку). Ігноруючи цей факт, можна визначити енергію додаткового рівня відносно стелі валентної зони, обчислюючи відстань між лініями спектру Г-точки. Результати обчислень наведено у табл. 4.

Дефект	V_O^0	V_O^-	$Y_{Al(a)} - V_O^0$	$Y_{Al(a)} - V_O^-$
$E_{def.lev}$.(eB)	2.10	2.12	2.10	2.11

Таблиця 4 – Положення рівнів енергії, пов’язаних з точковим дефектом, відраховане від максимуму валентної зони.

Як випливає з результатів, наведених у Табл.4, утворення комплексів практично не впливає на положення додаткових рівнів, пов'язаних з вакансіями кисню і не призводить до появи нових рівнів.

При подальших дослідженнях представляє інтерес також розглянути комплексні дефекти. $Y_{Al(d)} - V_O^0$. В цьому випадку антиструктурний дефект оточений чотирма іонами кисню, і наявність такого дефекту біля кисневої вакансії може сильніше позначитися на положенні додаткового рівня. Можливо також, що енергія зв'язку комплексів $Y_{Al(d)} - V_O^0$ буде більше. Такі дослідження планується провести вже за рамками даної дипломної роботи, коли буде відновлена робота кластера, на якому виконувались розрахунки (робота була зупинена у зв’язку з лімітами використання електроенергії).

Висновки.

1. З використанням програми з відкритим кодом SIESTA була перевірена гіпотеза про сильний вплив на оптичні властивості YAG комплексів вакансія кисню – антиструктурний дефект Y_{Al}

2. Було розглянуто антиструктурний дефект, де Y, що стоїть на місці Al, який знаходиться в октаедричному оточенні.
3. Було встановлено, що зазначені комплекси утворюються (енергія зв'язку позитивна) у разі, коли вакансія кисню знаходиться в зарядовому стані 0 (F-центр) або -1 (F^--центр), і не утворюються, коли вакансія кисню знаходиться в зарядовому стані +1 (F^+ -центр) або +2 (F^{++} -центр).
4. Встановлена властивість підтверджується розрахунками структури, а саме, у разі позитивної енергії зв'язку між антиструктурним дефектом та вакансією є тяжіння, у разі негативної енергії зв'язку є відштовхування.
5. Енергія зв'язку таких комплексів досить мала і їх концентрація значно менша за концентрацію ізольованих вакансій.
6. Утворення комплексів не призводить до будь-якого помітного зміщення енергетичних рівнів, пов'язаних з дефектами, в забороненій зоні..
7. Отримані результати свідчать, що антиструкутурні дефекти Y_{Al}, що знаходяться на октаедричних (a) позиціях Вайкоффа швидше за все не можуть суттєво впливати на оптичні спектри.

Список джерел

1. Ji. Kvapil, Jos. Kvapil, B. Perner, B. Manek, K. Blazek, Z. Hendrich. Nonstoichiometric
Defectsin YAG and YAP // Cryst. Res. Technol. 20(4) (1985) 473-478.
2. Ji. Kvapil, Jos. Kvapil, B. Perner, B. Manek. O- CentreFormat'ionin YAG CrystalsDoped
withIronGroupIons // Cryst. Res. Technol, 10(5) (1975) 529-534.
3. L.B. Pasternak, B.K. Sevastyanov, V.P. Orechova, Yu.L. Remiailo, Ji. Kvapil, Jos. Kvapil, B.

Manek, B. Perner. Growthandlight - inducedcolourcentresincrystalsofyttriumaluminium garnetdopedCr-ions // JournalofCrystalGrowth 52 (1981) 546-551.
4. V. Laguta , M. Buryi, P. Arhipov , O. Sidletskiy, O. Laguta, M. G. Brik, M. Nikl. Oxygenvacancy donor-electroncenterin Y3Al5O12 garnetcrystals: Electronparamagneticresonanceand dielectricspectroscopystudy // PHYSICAL REVIEW B 101, 024106 (2020).
5. A. Pujats, M. Springis. The F-typecentresin YAG crystals, RadiationEffectsandDefectsin Solids: Vol. 155. pp. 65-69 (2001).

6. S. B. Zhang, J. E. Northrup, Chemicalpotentialdependence ofdefectformationenergiesinGaAs: ApplicationtoGaself-diffusion, Phys. Rev. Lett. \textbf{67}, 2339 (1991).
7. C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, and C. G. VandeWalle, First-principlescalculationsforpointdefectsinsolids, Rev. Mod. Phys. \textbf{86}, 253 (2014
8. Kohn W andSham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133

9. Perdew J P, Burke K andErnzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

10. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, The SIESTA methodforabinitioorder-N materialssimulation, J. Phys.: Condens. Matter \textbf{14}, 2745 (2002).

Додаток 1.

Вхідні файли для розрахунку осередку з вакансією кисню із зарядом +2

Файл yag-vO2.fdf

```
SystemName  yag-vO2
SystemLabel yag-vO2
NumberOfAtoms     159
NumberOfSpecies   3
%blockChemicalSpeciesLabel
      1     13    Al
      2     8     O
      3     39    Y
%endblockChemicalSpeciesLabel
# PAO.SplitNorm   0.18132
PAO.BasisType     split
PAO.BasisSize     DZP
PAO.EnergyShift   100 meV
MeshCutoff  950.0 Ry
XC.Functional     GGA
XC.Authors  PBE
MaxSCFIterations  100
SCF.Mixer.Weight  0.25
SCF.Mixer.History 5
SCF.DM.Tolerance  0.00001
SolutionMethod    diagon
Diag.ProcessorY   4
UseStructFiletrue
MD.TypeOfRun      CG
MD.VariableCell   true
MD.MaxDispl 0.2 Ang
MD.Steps    500
MD.MaxForceTol    0.005 eV/Ang
MD.MaxStressTol   0.05 GPa
NetCharge   2
```

Файл yag-vO2.STRUCT_IN

```
         12.215988570       0.000000000      -0.000000004
          0.000000000      12.215988738       0.000000001
         -0.000000004       0.000000001      12.215988533
         159
  1    13      -0.000000000      -0.000000000       0.000000000
  1    13       0.500000000      -0.000000000      -0.000000000
```

1	13	0.750000000	0.125000000	-0.000000000
1	13	0.250000000	0.375000000	0.000000000
1	13	-0.000000000	0.500000000	0.000000000
1	13	0.500000000	0.500000000	-0.000000000
1	13	0.750000000	0.625000000	0.000000000
1	13	0.250000000	0.875000000	0.000000000
1	13	0.500000000	0.250000000	0.125000000
1	13	0.000000000	0.750000000	0.125000000
1	13	0.375000000	-0.000000000	0.250000000
1	13	0.875000000	-0.000000000	0.250000000
1	13	0.250000000	0.250000000	0.250000000
1	13	0.750000000	0.250000000	0.250000000
1	13	0.125000000	0.500000000	0.250000000
1	13	0.625000000	0.500000000	0.250000000
1	13	0.250000000	0.750000000	0.250000000
1	13	0.750000000	0.750000000	0.250000000
1	13	-0.000000000	0.250000000	0.375000000
1	13	0.500000000	0.750000000	0.375000000
1	13	0.000000000	0.000000000	0.500000000
1	13	0.500000000	0.000000000	0.500000000
1	13	0.250000000	0.125000000	0.500000000
1	13	0.750000000	0.375000000	0.500000000
1	13	-0.000000000	0.500000000	0.500000000
1	13	0.500000000	0.500000000	0.500000000
1	13	0.250000000	0.625000000	0.500000000
1	13	0.750000000	0.875000000	0.500000000
1	13	0.500000000	0.250000000	0.625000000
1	13	0.000000000	0.750000000	0.625000000
1	13	0.125000000	-0.000000000	0.750000000
1	13	0.625000000	-0.000000000	0.750000000
1	13	0.250000000	0.250000000	0.750000000
1	13	0.750000000	0.250000000	0.750000000
1	13	0.375000000	0.500000000	0.750000000
1	13	0.875000000	0.500000000	0.750000000
1	13	0.250000000	0.750000000	0.750000000
1	13	0.750000000	0.750000000	0.750000000
1	13	-0.000000000	0.250000000	0.875000000
1	13	0.500000000	0.750000000	0.875000000
2	8	0.448184333	0.148914477	0.030079415
2	8	0.551815667	0.351085523	0.030079415
2	8	0.051815667	0.648914477	0.030079415
2	8	0.948184333	0.851085523	0.030079415

2	8	0.648914478	0.030079415	0.051815667
2	8	0.351085522	0.469920585	0.051815668
2	8	0.851085522	0.530079415	0.051815668
2	8	0.801815668	0.219920585	0.101085522
2	8	0.198184333	0.280079415	0.101085522
2	8	0.698184333	0.719920585	0.101085522
2	8	0.301815668	0.780079415	0.101085522
2	8	0.030079415	0.448184332	0.148914478
2	8	0.530079415	0.551815668	0.148914478
2	8	0.469920585	0.948184333	0.148914478
2	8	0.969920585	0.051815668	0.148914478
2	8	0.280079415	0.101085523	0.198184332
2	8	0.719920585	0.398914477	0.198184333
2	8	0.219920585	0.601085523	0.198184332
2	8	0.780079415	0.898914477	0.198184333
2	8	0.601085523	0.198184333	0.219920585
2	8	0.398914477	0.301815667	0.219920585
2	8	0.898914478	0.698184333	0.219920585
2	8	0.101085523	0.801815667	0.219920585
2	8	0.101085523	0.198184332	0.280079415
2	8	0.898914478	0.301815667	0.280079415
2	8	0.398914478	0.698184332	0.280079415
2	8	0.601085523	0.801815667	0.280079415
2	8	0.219920585	0.398914477	0.301815667
2	8	0.719920585	0.601085523	0.301815668
2	8	0.280079415	0.898914477	0.301815667
2	8	0.780079415	0.101085523	0.301815668
2	8	0.469920585	0.051815667	0.351085522
2	8	0.030079415	0.551815668	0.351085522
2	8	0.969920585	0.948184333	0.351085522
2	8	0.530079415	0.448184333	0.351085522
2	8	0.301815668	0.219920585	0.398914478
2	8	0.198184333	0.719920585	0.398914478
2	8	0.801815668	0.780079415	0.398914478
2	8	0.698184332	0.280079415	0.398914478
2	8	0.148914478	0.030079415	0.448184333
2	8	0.851085522	0.469920585	0.448184332
2	8	0.648914478	0.969920585	0.448184332
2	8	0.351085522	0.530079415	0.448184332
2	8	0.948184333	0.148914477	0.469920585
2	8	0.051815667	0.351085523	0.469920585

2	8	0.551815667	0.648914477	0.469920585
2	8	0.448184333	0.851085523	0.469920585
2	8	0.551815667	0.148914477	0.530079415
2	8	0.448184333	0.351085523	0.530079415
2	8	0.948184333	0.648914477	0.530079415
2	8	0.051815667	0.851085523	0.530079415
2	8	0.351085522	0.030079415	0.551815668
2	8	0.648914478	0.469920585	0.551815668
2	8	0.148914478	0.530079415	0.551815668
2	8	0.851085522	0.969920585	0.551815668
2	8	0.198184332	0.219920585	0.601085522
2	8	0.801815668	0.280079415	0.601085522
2	8	0.301815668	0.719920585	0.601085522
2	8	0.698184332	0.780079415	0.601085522
2	8	0.030079415	0.051815668	0.648914478
2	8	0.969920585	0.448184332	0.648914478
2	8	0.469920585	0.551815668	0.648914478
2	8	0.530079415	0.948184332	0.648914478
2	8	0.719920585	0.101085523	0.698184333
2	8	0.280079415	0.398914477	0.698184333
2	8	0.780079415	0.601085523	0.698184333
2	8	0.219920585	0.898914477	0.698184332
2	8	0.398914478	0.198184333	0.719920585
2	8	0.601085523	0.301815667	0.719920585
2	8	0.101085523	0.698184333	0.719920585
2	8	0.898914477	0.801815667	0.719920585
2	8	0.898914478	0.198184333	0.780079415
2	8	0.101085523	0.301815667	0.780079415
2	8	0.601085522	0.698184333	0.780079415
2	8	0.398914478	0.801815667	0.780079415
2	8	0.219920585	0.101085523	0.801815667
2	8	0.780079415	0.398914477	0.801815668
2	8	0.280079415	0.601085523	0.801815667
2	8	0.719920585	0.898914477	0.801815667
2	8	0.530079415	0.051815668	0.851085522
2	8	0.469920585	0.448184333	0.851085522
2	8	0.969920585	0.551815668	0.851085522
2	8	0.030079415	0.948184332	0.851085522
2	8	0.698184332	0.219920585	0.898914478
2	8	0.301815668	0.280079415	0.898914478
2	8	0.801815667	0.719920585	0.898914478
2	8	0.198184332	0.780079415	0.898914478

2	8	0.851085522	0.030079415	0.948184333
2	8	0.148914478	0.469920585	0.948184332
2	8	0.648914478	0.530079415	0.948184332
2	8	0.351085523	0.969920585	0.948184332
2	8	0.051815667	0.148914477	0.969920585
2	8	0.948184333	0.351085523	0.969920585
2	8	0.448184333	0.648914477	0.969920585
2	8	0.551815667	0.851085523	0.969920585
3	39	0.250000000	0.125000000	0.000000000
3	39	0.750000000	0.375000000	-0.000000000
3	39	0.250000000	0.625000000	-0.000000000
3	39	0.750000000	0.875000000	-0.000000000
3	39	-0.000000000	0.250000000	0.125000000
3	39	0.500000000	0.750000000	0.125000000
3	39	0.125000000	0.000000000	0.250000000
3	39	0.625000000	-0.000000000	0.250000000
3	39	0.375000000	0.500000000	0.250000000
3	39	0.875000000	0.500000000	0.250000000
3	39	0.500000000	0.250000000	0.375000000
3	39	0.000000000	0.750000000	0.375000000
3	39	0.750000000	0.125000000	0.500000000
3	39	0.250000000	0.375000000	0.500000000
3	39	0.750000000	0.625000000	0.500000000
3	39	0.250000000	0.875000000	0.500000000
3	39	0.000000000	0.250000000	0.625000000
3	39	0.500000000	0.750000000	0.625000000
3	39	0.375000000	-0.000000000	0.750000000
3	39	0.875000000	-0.000000000	0.750000000
3	39	0.125000000	0.500000000	0.750000000
3	39	0.625000000	0.500000000	0.750000000
3	39	0.500000000	0.250000000	0.875000000
3	39	-0.000000000	0.750000000	0.875000000