

## НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 544.22 + 544.034

**ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ АКТИВАЦИОННЫХ  
ХАРАКТЕРИСТИК ИОННОЙ ДИФФУЗИИ В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ  
НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ****Алексей Вячеславович Рожков, Станислав Константинович Игнатов,  
Евгений Владимирович Сулейманов**Национальный исследовательский Нижегородский государственный универси-  
тет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия**Автор, ответственный за переписку:** Станислав Константинович Игнатов,  
ignatov@unn.ru

**Аннотация.** Значения энергии активации диффузии ионов кислорода в оксиде циркония, стабилизированном оксидом иттрия (один из перспективных твердых электролитов для технологий топливных элементов), оцениваемые в молекулярно-динамических исследованиях с классическим потенциалом Бакингема, оказываются значительно ниже экспериментальных. Возможной причиной является неправильная калибровка потенциала, параметры которого подобраны ранее по простым модельным системам. В настоящей работе разработаны три набора потенциальных параметров на основе калибровки межатомного потенциала по результатам периодического расчета DFT в расширенной системе. Результаты молекулярно-динамического моделирования с использованием разработанных наборов параметров значительно лучше воспроизводят экспериментальные значения энергий активации при варьировании содержания допанта в твердом электролите.

**Ключевые слова:** твердые электролиты, стабилизированный оксид циркония, диффузия в твердом теле, молекулярная динамика, потенциал Бакингема

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-4-332-342

**Благодарность.** Авторы благодарят ЦКП Приволжского научно-образовательного центра суперкомпьютерных технологий ИИТММ ННГУ им. Н.И. Лобачевского за предоставленные ресурсы СК «Лобачевский».

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Госзадание FSWR-2023-0024).

**Для цитирования:** Рожков А.В., Игнатов С.К., Сулейманов Е.В. Потенциальные параметры для оценки активационных характеристик ионной диффузии в твердых электролитах на основе стабилизированного оксида циркония // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 4. С. 332–342.

ORIGINAL ARTICLE

**POTENTIAL PARAMETERS FOR EVALUATING THE ACTIVATION CHARACTERISTICS OF ION DIFFUSION IN SOLID ELECTROLYTES BASED ON STABILIZED ZIRCONIUM OXIDE**

**Alexey V. Rozhkov, Stanislav K. Ignatov, Evgeny V. Suleimanov**

National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Russia

**Corresponding Author:** Stanislav K. Ignatov, ignatov@unn.ru

**Abstract.** The activation energy values of oxygen ion diffusion in yttria-stabilized zirconia (one of the most promising solid electrolytes for fuel cell technologies), estimated in molecular dynamics studies with the classical Buckingham potential, turn out to be significantly lower than experimental ones. A possible reason is the incorrect calibration of the potential, the parameters of which were selected earlier using simple model systems. In this paper, three sets of potential parameters have been developed based on the calibration of the interatomic potential based on the results of periodic DFT calculation in an extended system. The results of molecular dynamic modeling using the developed parameter sets reproduce much better the experimental values of activation energies with a variation of the molar fraction of the dopant in a solid electrolyte.

**Keywords:** solid electrolytes, stabilized zirconium oxide, diffusion in solids, molecular dynamics, Buckingham potential

**Acknowledgements.** The authors thank the shared use center of Volga Research and Education Center for Supercomputing Technologies at IITMM UNN for the provided resources of the Lobachevsky supercomputer.

**Financial Support.** This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (assignment FSWR-2023-0024).

**For citation:** Rozhkov A.V., Ignatov S.K., Suleimanov E.V. Potential Parameters for Evaluating the Activation Characteristics of Ion Diffusion in Solid Electrolytes Based on Stabilized Zirconium Oxide // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 4. S. 332–342.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) обеспечивают высокие значения мощности и КПД источников питания для многих областей техники. В этих устройствах электрическая энергия генерируется за счет взаимодействия топлива и окислителя (например, водорода и кислорода) внутри твердого оксида, в котором движение реагентов и зарядов осуществляется по принципу диффузии ионов или ионных вакансий. Оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ) – один из твердых электролитов, который удобен для использования в ТОТЭ благодаря химической и механической устойчивости, а также дешевизне производства. Однако этот материал требует довольно высокой рабочей температуры (800 °С) для обеспечения высокой ионной проводимости, что затрудняет его использование. В последние годы много работ было посвящено способам понижения рабо-

чей температуры ТОТЭ при сохранении эффективности топливного элемента.

Молекулярная динамика (МД) – один из наиболее популярных методов прогнозирования диффузии носителей заряда в YSZ, который позволяет рассчитать коэффициенты диффузии и энергии активации диффузии в зависимости от различных параметров, например температуры и содержания допанта. Коэффициент диффузии  $D$  носителей заряда (ионов  $O^{2-}$ ) и энергия активации  $E_a$  диффузии ионов связаны выражением:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель или частотный фактор,  $k_B$  – постоянная Больцманна,  $T$  – температура.

Для моделирования диффузии в твердом электролите часто используют комбинацию кулоновского потенциала, описывающего взаимодействие ионов на дальних расстояниях, и потенциала Бакингема, описывающего короткодействующие взаимодействия. Потенциал Бакингема [1] имеет вид:

$$U_{ij} = Ae^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} \left(-\frac{C}{r_{ij}^6}\right), \quad (2)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ;  $A$ ,  $\rho$ ,  $C$  – эмпирические параметры. Для моделирования YSZ необходимо задать параметры  $A$ ,  $\rho$ ,  $C$  для пар ионов  $Zr^{4+}-O^{2-}$ ,  $Y^{3+}-O^{2-}$  и  $O^{2-}-O^{2-}$ . Взаимодействие в парах ионов  $Zr^{4+}-Zr^{4+}$ ,  $Y^{3+}-Y^{3+}$ ,  $Zr^{4+}-Y^{3+}$  описывается только дальнедействующим неэкранированным кулоновским потенциалом с зарядами, соответствующими заряду ионов. Значения потенциальных параметров сильно влияют на результаты расчета как самого коэффициента диффузии, так и энергии активации. Это было отмечено в нескольких работах, где сравнивались значения, получаемые с разными наборами параметров [2, 3].

Анализ литературы показывает, что значения энергии активации ионов  $O^{2-}$  в YSZ, получаемые МД-моделированием, обычно ниже экспериментальных, иногда в 2–3 раза. При этом как в экспериментальных, так и в теоретических работах имеет место большой разброс оцениваемых величин. В теоретической работе [4] энергия активации возрастает с увеличением содержания оксида иттрия и при содержании 20%  $YO_{1.5}$  составляет 50 кДж/моль (0,518 эВ); в работе [5] энергия активации возрастает с 0,6 до 1,0 эВ при увеличении содержания  $Y_2O_3$  с 5 до 25% и не зависит от температуры; в работе [6] энергия активации диффузии возрастает с 0,3 до 0,6 эВ при увеличении содержания оксида иттрия с 2 до 20% и не зависит от температуры; в работе [7] в модели YSZ при содержании 8 мол.%  $Y_2O_3$  рассчитанная энергия активации равна 0,473 эВ. В работе [8] моделирование с НРТ-ансамблем показало, что энергия активации увеличивается с 0,34 до 0,63 эВ при увеличении содержания допанта с 2,5 до 15,7 мол.%.

В экспериментальной работе [9] показано, что в температурном интервале 400–1100 °С энергия активации растет с увеличением содержания допанта с 0,75 эВ при 6 мол.%  $Y_2O_3$  до 1,3 эВ при 16 мол.%  $Y_2O_3$  и не зависит от температуры. В работе [10] в температурном интервале

650–1173 К в поликристаллических образцах с содержанием  $Y_2O_3$  2,9 и 7,8 мол.%, а также в монокристаллах с 10 и 24 мол.% средняя энергия активации диффузии радиоактивной метки (изотопа  $^{18}O$ ) оказалась равной 0,95 эВ независимо от содержания оксида иттрия. В работе [11] экспериментальная энтальпия активации диффузии кислорода оказалась близка к 1 эВ независимо от содержания оксида иттрия. В некоторых экспериментальных работах значение энергии активации зависит от температуры. В работе [12] при содержании оксида иттрия 9,5 мол.% энергия активации составляла 0,89 эВ при  $T > 560$  °С и 1,11 эВ при  $T < 560$  °С, а при содержании оксида иттрия 12 мол.% энергия активации составила 1,08 эВ при  $T > 560$  °С и 1,26 эВ при  $T < 560$  °С. Если содержание оксида иттрия меньше 3% или больше 17,5%, то энергия активации остается постоянной независимо от температуры и составляет 0,9 и 1,42 эВ соответственно. В работе [13] с помощью метода импедансной спектроскопии были изучены образцы YSZ с содержанием  $Y_2O_3$  в интервале от 4 до 16 мол.%. При  $T = 380$  °С энергия активации возрастает с 0,88 до 1,23 эВ при увеличении содержания допанта в изученном интервале. При  $T = 770$  °С энергия активации становится меньше в интервале содержания  $Y_2O_3$  от 4 до 10 мол.% и увеличивается с 0,78 до 1,23 эВ в изученном интервале содержания оксида иттрия.

Общая энергия активации диффузии, очевидно, зависит от величин энергетических барьеров между ионами  $Zr^{4+}-Zr^{4+}$ ,  $Zr^{4+}-Y^{3+}$  и  $Y^{3+}-Y^{3+}$ , которые преодолеваются в ходе диффузии. В работе [5] для этих барьеров опубликованы значения  $E_{ZrZr} = 0,3$  эВ,  $E_{ZrY} = 0,85$  эВ,  $E_{YY} = 2,04$  эВ, в работе [14] из моделирования диффузии в YSZ методом Монте-Карло получили  $E_{ZrZr} = 0,58$  эВ,  $E_{ZrY} = 1,29$  эВ,  $E_{YY} = 1,86$  эВ, в работе [15] методом DFT рассчитали  $E_{ZrZr} = 0,67$  эВ,  $E_{ZrY} = 1,19$  эВ,  $E_{YY} = 1,23$  эВ.

Разброс экспериментальных и теоретических значений энергии активации в зависимости от содержания допанта, представленных во всех найденных нами публикациях, хорошо виден на рис. 1. Вероятно, расхождение между экспериментальными и теоретическими значениями энергии активации объясняется тем, что потенциальные параметры, описывающие взаимодействие между ионами твердого электролита подбирались по структурным характеристикам кристаллической ячейки для модельных систем небольшого размера или отдельных атомных

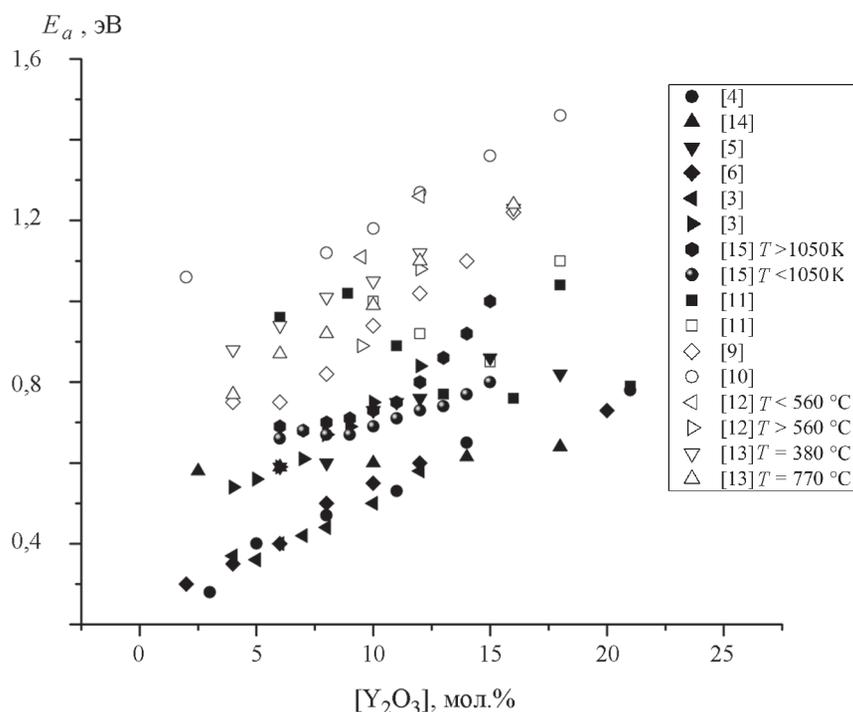


Рис. 1. Значения энергии активации, найденные в предыдущих экспериментальных (полые символы) и теоретических (заполненные символы) работах

пар. Возможность получать методом МД близкие к эксперименту значения энергии активации могла бы значительно улучшить точность модели, а использование при этом достаточно простого потенциала Бакингема позволило бы добиться этого без увеличения необходимых компьютерных ресурсов.

Цель настоящей работы состояла в калибровке параметров потенциала (2) по данным периодического расчета DFT на основе прямого моделирования ионной диффузии в системах такого размера, который используется для оценки активационных параметров и рабочей температуры твердого электролита.

### Методика расчета

Во всех МД-расчетах в качестве модельной системы использовали суперячейку YSZ  $5 \times 5 \times 5$  с трехмерными периодическими условиями. При моделировании идеальной структуры  $ZrO_2$  ячейка содержала 500 атомов Zr и 1000 атомов кислорода, образующих гранецентрированную кубическую решетку. Для моделирования допированного оксида часть атомов Zr замещалась на атомы Y. Число атомов Y варьировало в различных компьютерных экспериментах и составляло от 30 до 136. На каждые два атома Y один атом кислорода был удален для создания кислородной вакансии. Термодинамическая система представляла собой NPT-ансамбль, начальные скорости

атомов генерировались на основе случайного гауссова распределения для выбранной температуры. В течение первых 5–6 пс моделирования температура и давление достигали заданных величин. Для обеспечения термодинамического уравнивания участков траекторий длительностью 100 пс при расчете диффузионных параметров не учитывался. Был исследован диапазон температур от 873 до 1673 К. Давление во всех расчетах равнялось 1 бар. Для поддержания температуры использовали термостат Нозе – Гувера с характеристической постоянной 0,1 пс, а для поддержания давления применяли баростат Нозе – Гувера с характеристической постоянной 1 пс. Взаимодействие между атомами кислорода и металла допированного оксида описывалось суммой потенциала (2) и кулоновского потенциала. Кулоновское взаимодействие оценивали с помощью алгоритма PPPM [16]. Расчет среднеквадратического отклонения (*mean square displacement, MSD*) ионов  $O^{2-}$  в зависимости от времени проводили в программе LAMMPS [17]. После линейной аппроксимации зависимости MSD от  $t$  по величине угла наклона линии определяли коэффициент диффузии по формуле:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{MSD}{t}, \quad (3)$$

Следует отметить, что коэффициенты диффузии, рассчитанные в настоящей работе, ближе по своему определению к коэффициенту диффузии

метки, который связан с теоретическим коэффициентом самодиффузии как  $D_{sd} = D^*/f$ , где  $D^*$  – коэффициент диффузии метки,  $f$  – коэффициент корреляции метки, равный 0,78146 для идеальной решетки fcc [18]. В этом исследовании мы не рассматриваем такие тонкие различия, и оцененное здесь значение коэффициента диффузии  $D$  является эффективным значением. Энергию активации диффузии рассчитывали по уравнению Аррениуса (1) с использованием полученных значений коэффициентов диффузии при разных значениях температуры.

В настоящей работе, сравниваются результаты, полученные с использованием шести наборов (I–VI) параметров потенциала (2). Значения параметров из шести наборов представлены в таблице. Параметры I–III были взяты из литературы [7, 11, 19, 20]. Наборы I и II отличаются только параметром  $A$  для пары  $O^{2-}-O^{2-}$ . Наборы IV–VI калибровали по значениям барьеров активации диффузии кислородных ионов, рассчитан-

ных методом DFT. Для калибровки использовали алгоритм имитации отжига на основе алгоритма Монте-Карло с выборкой по значимости, аналогично описанному в статье [21].

Для получения референсных значений проводили периодический DFT-расчет энергии барьеров прохождения кислородных ионов через направления  $Zr^{4+}-Zr^{4+}$ ,  $Zr^{4+}-Y^{3+}$ ,  $Y^{3+}-Y^{3+}$ . Расчеты проводили в программе Quantum Espresso [22–24] с использованием метода NEB (nudged elastic band) [25–27]. Начальная и конечная реплики для NEB отличались положением одного иона, проходящего через соответствующий барьер. Путь реакции включал десять промежуточных реплик. Общую энергию каждой реплики рассчитывали методами DFT с функционалом PBE в базисе плоских волн (энергия отсечки 47 Ридберг) и “ultrasoft” псевдопотенциалами Zr, Y и O для моделирования из библиотеки PSlibrary [28]. Использовали «размытие» фронтальных орбиталей по схеме Гаусса с параметром раз-

#### Шесть наборов параметров потенциала Бакингема в парах элементов, использованных в настоящей работе

Номер набора	Пары ионов	Параметр		
		A, eV	rho, Å	C, eV·Å <sup>6</sup>
I	$Zr^{4+}-O^{2-}$	1024,6 <sup>a</sup>	0,376 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>
	$Y^{3+}-O^{2-}$	1325,6 <sup>a</sup>	0,3461 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>
	$O^{2-}-O^{2-}$	17428,9 <sup>b</sup>	0,149 <sup>b</sup>	27,89 <sup>b</sup>
II	$Zr^{4+}-O^{2-}$	1024,6 <sup>a</sup>	0,376 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>
	$Y^{3+}-O^{2-}$	1325,6 <sup>a</sup>	0,3461 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>
	$O^{2-}-O^{2-}$	22764,3 <sup>c</sup>	0,149 <sup>c</sup>	27,89 <sup>c</sup>
III	$Zr^{4+}-O^{2-}$	1502,11 <sup>d</sup>	0,345 <sup>d</sup>	5,1 <sup>d</sup>
	$Y^{3+}-O^{2-}$	1366,35 <sup>d</sup>	0,348 <sup>d</sup>	19,6 <sup>d</sup>
	$O^{2-}-O^{2-}$	9547,96 <sup>d</sup>	0,224 <sup>d</sup>	32 <sup>d</sup>
IV	$Zr^{4+}-O^{2-}$	1560,2263	0,3543	5,3395
	$Y^{3+}-O^{2-}$	881,9143	0,4221	74,7671
	$O^{2-}-O^{2-}$	18362,9077	0,1931	145,3184
V	$Zr^{4+}-O^{2-}$	1559,9994	0,3529	4,6863
	$Y^{3+}-O^{2-}$	882,7782	0,4216	75,1402
	$O^{2-}-O^{2-}$	18360,9969	0,1958	144,1823
VI	$Zr^{4+}-O^{2-}$	1558,7546	0,3541	5,703
	$Y^{3+}-O^{2-}$	882,4238	0,4243	73,4889
	$O^{2-}-O^{2-}$	18345,2191	0,1913	146,2959

Примечание: <sup>a</sup> – из работы [11]; <sup>b</sup> – из работы [19]; <sup>c</sup> – из работы [20]; <sup>d</sup> – из работы [7].

мытия, равным 0,03 Ридберга. Все DFT-расчеты проводили, используя суперячейку YSZ  $3 \times 1 \times 1$  с трехмерными периодическими условиями.

Найденные значения энергии барьеров и параметр решетки YSZ, корректируемый для разного содержания допанта аналогично [29], были использованы в качестве набора референсных значений для оптимизации потенциальных параметров методом имитации отжига. На каждом цикле оптимизации в программе LAMMPS методом NEB определяли энергию барьеров (рассчитанную на основе классического потенциала с оптимизируемыми параметрами), а также параметр решетки при содержании  $Y_2O_3$ , равном 4,6%, и температуре 1073 К, который рассчитывался в ходе короткого (2 пс) МД-моделирования. Оптимизируемая функция представляла собой взвешенную сумму квадратов отклонений между рассчитанными значениями и результатами DFT:

$$S = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\chi_{i,DFT} - \chi_{i,MD}}{\sigma_i} \right)^2, \quad (4)$$

где  $n$  – количество значений в наборе;  $\chi_i$  – значение из набора,  $\sigma_i$  – «вес» ошибки конкретного значения ( $\sigma_i = 0,01$  для параметра решетки;  $\sigma_i = 0,05$  для энергий). Вероятность принятия текущего набора потенциальных параметров соответствовала алгоритму Метрополиса:

$$P_a = \min(1, \exp(-\beta\Delta S)), \quad (5)$$

где  $\beta = 1/T$ ,  $T$  – температура. На первой итерации температура была равна 1000, а затем на каждой итерации уменьшалась на 0,1%. Новые потенциальные параметры на каждой итерации рассчитывали по формуле:

$$p_{i+1} = p_i + \delta p_{i,max} \cdot (2\text{rand}(0,1) - 1), \quad (6)$$

где  $\delta p_{i,max}$  – максимально возможное изменение параметра. В ходе расчета средняя величина  $P_a$  поддерживалась на уровне ~30% путем уменьшения или увеличения  $\delta p_{i,max}$  в пределах 3% на каждой итерации. В качестве стартовых значений параметров использовали либо разные варианты опубликованных параметров, либо случайные значения. Было выполнено несколько десятков оптимизаций с разными начальными точками, по результатам которых были выбраны три наиболее удачных набора параметров.

### Результаты и обсуждение

Рассчитанные методом DFT в программе Quantum Espresso [22–24] по алгоритму NEB величины энергетических барьеров составили

$E_{ZrZr} = 1,03$  эВ,  $E_{ZrY} = 1,41$  эВ,  $E_{YY} = 2,71$  эВ. Эти значения, а также значение параметра решетки  $a_{4,6} = 5,17$  Å (рассчитанное по формуле из [29] при содержании  $Y_2O_3$ , равном 4,6%, и температуре 1073 К) использовались как референсные.

Стартовой точкой алгоритма подбора параметров был набор параметров I. Значение ошибки для этого набора равняется 56,76, энергии барьеров составляли  $E_{ZrZr} = 0,19$  эВ,  $E_{ZrY} = 0,70$  эВ,  $E_{YY} = 1,43$  эВ,  $a_{4,6} = 5,186$  Å. Результаты моделирования с первым набором параметров в условиях NVT- и NPT-ансамблей, подробно представлены в работе [8]. Результаты расчетов с первыми тремя наборами параметров представлены на рис. 2, 3.

В расчетах с набором II значения коэффициентов диффузии и энергии активации диффузии ионов  $O^{2-}$  в среднем превышают те, что получались в расчетах с набором I [8], всего на 4%, т.е. практически идентичны. Таким образом, изменение одного параметра  $A$  для пары  $O^{2-} - O^{2-}$  слабо влияет на результаты моделирования.

Набор параметров III использовался авторами работы [7] для моделирования процесса фазового перехода кубического YSZ в тетрагональный. Значения энергии активации с использованием третьего набора получаются выше, чем с использованием первых двух, но ниже экспериментальных. Значения коэффициента диффузии при этом занижены более чем в два раза. Зависимость коэффициента диффузии от содержания допанта аналогична той, что получена с наборами I и II, но зависимость энергии активации от содержания  $Y_2O_3$  имеет максимум при его содержании 8,9 мол.%, что не согласуется с данными из теоретических [3–6, 14, 15, 30, 31] и экспериментальных [9, 32] работ.

Результаты расчетов с наборами параметров IV–VI, калиброванными по результатам DFT-расчета, представлены на рис. 4, 5. Оптимизированная величина целевой функции для набора IV равна 2,52, т.е. с его использованием измеряемые значения получаются гораздо ближе к референсным. Расчеты с этим набором параметров в LAMMPS приводят к величинам  $E_{ZrZr} = 0,83$  эВ,  $E_{ZrY} = 1,68$  эВ,  $E_{YY} = 2,6$  эВ,  $a_{4,6} = 5,169$  Å. Сравнение результатов с данными рис. 1 показывает, что значения энергии с параметрами IV получаются выше и ближе к экспериментальным. Однако на рис. 1 значения энергии возрастают с увеличением содержания допанта, что совпадает с данными из теоретических работ [3–6, 14, 15, 30, 31] и экспериментов [9, 32], в то

время как в расчетах с параметрами IV эта зависимость имеет слабовыраженный максимум при содержании 8,9 мол.%  $Y_2O_3$ , также как и в расчетах с набором III. Таким образом, зависимость энергии активации от содержания допанта, полученная с набором параметров IV сходна с полученной для набора III, однако значения энергии активации при содержании  $Y_2O_3$  ниже 8,9 мол.% значительно ближе к эксперименту.

Отметим, что в расчетах с четвертым набором интервал температур для определения энергий активации был смещен в область более высоких температур 1273–1673 К для улучшения статистики диффузионных прыжков.

При расчетах с набором параметров IV рассчитанные значения коэффициентов диффузии (рис. 5) понижаются примерно на порядок по сравнению с наборами I–III. Данные рис. 5 можно

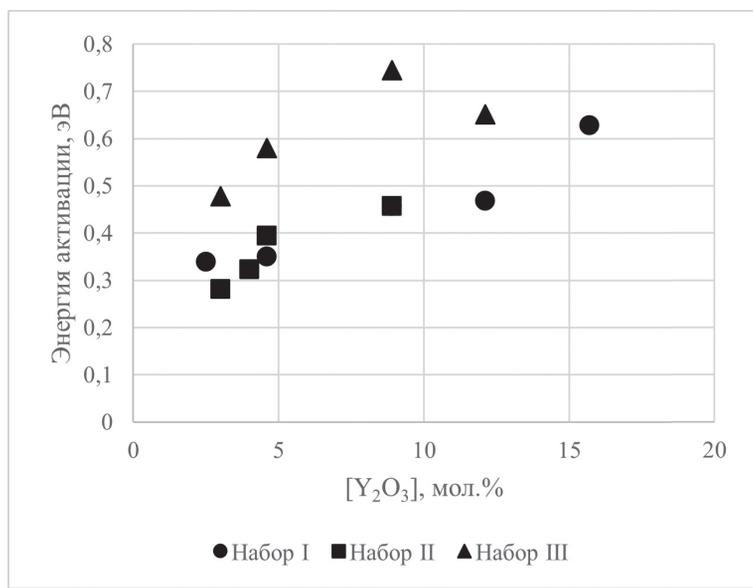


Рис. 2. Зависимости энергии активации от содержания оксида иттрия, рассчитанные с взятыми из литературы наборами параметров потенциала

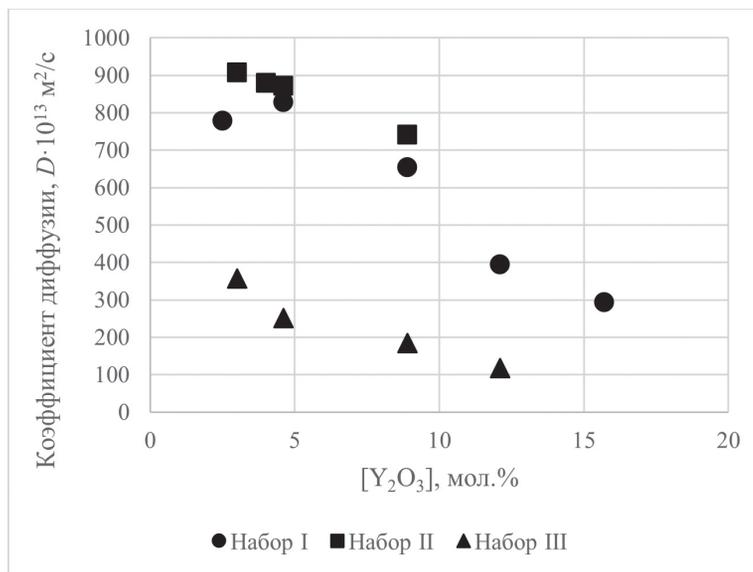


Рис. 3. Зависимости коэффициента диффузии ионов  $O^{2-}$  от содержания оксида иттрия, рассчитанные с взятыми из литературы наборами параметров потенциала

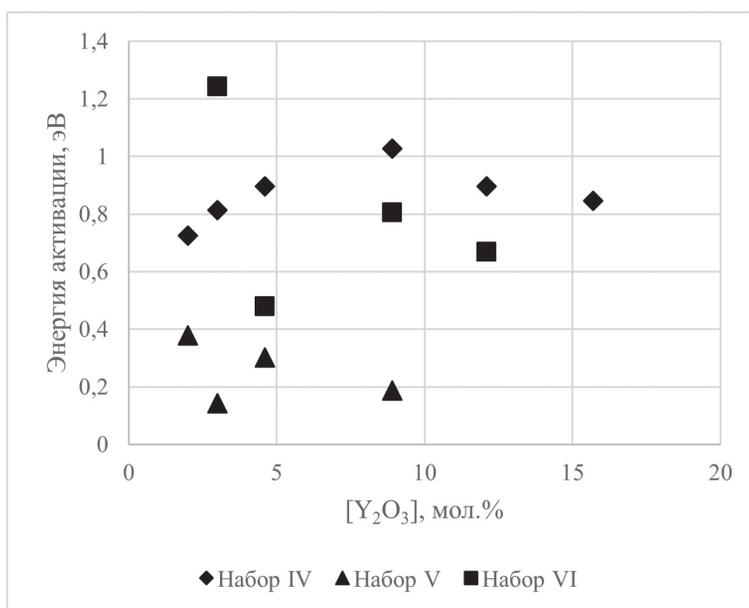


Рис. 4. Зависимости энергии активации от содержания оксида иттрия, рассчитанные с тремя подобранными наборами параметров потенциала

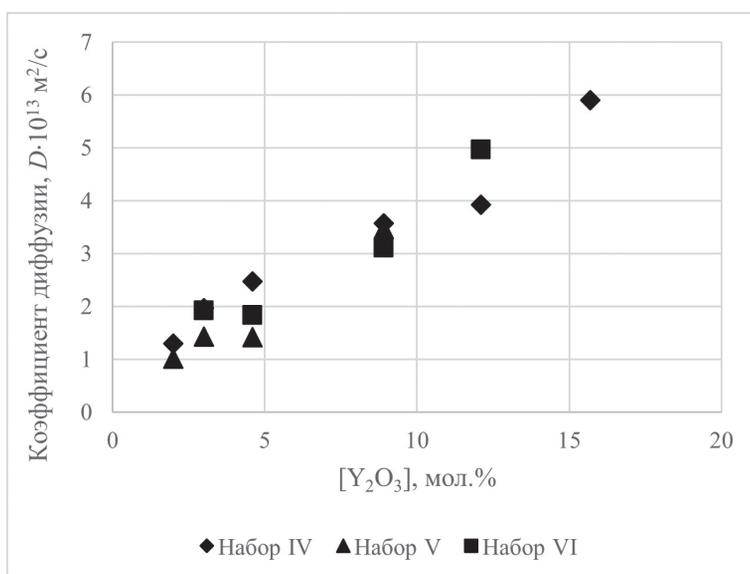


Рис. 5. Зависимости коэффициента диффузии от содержания оксида иттрия, рассчитанные с тремя подобранными наборами параметров потенциала

сравнить с данными рис. 3 и НРТ-расчетов работы [8]. На рис. 5 коэффициенты диффузии увеличиваются с ростом содержания оксида иттрия, в то время как на рис. 3 и по результатам расчетов из [8], а также данных из работ [2–6, 9–12, 14–15, 30, 32–33, 34], эта зависимость должна иметь максимум в интервале 3–10 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Понижение энергии активации и повышение коэффициента диффузии с увеличением содержания допанта более 9 мол.% свидетельствует

о том, что увеличение числа вакансий начинает иметь большее влияние на диффузию ионов кислорода, чем образование большего числа барьеров Zr<sup>4+</sup>–Y<sup>3+</sup> при моделировании с четвертым набором параметров.

При оптимизации набора параметров V была достигнуто значение целевой функции 2,49. Энергии барьеров и постоянная решетки равны  $E_{ZrZr} = 0,78$  эВ,  $E_{ZrY} = 1,65$  эВ,  $E_{YY} = 2,66$  эВ,  $a_{4,6} = 5,149$  Å. На рис. 4, 5 показано, что расчеты с

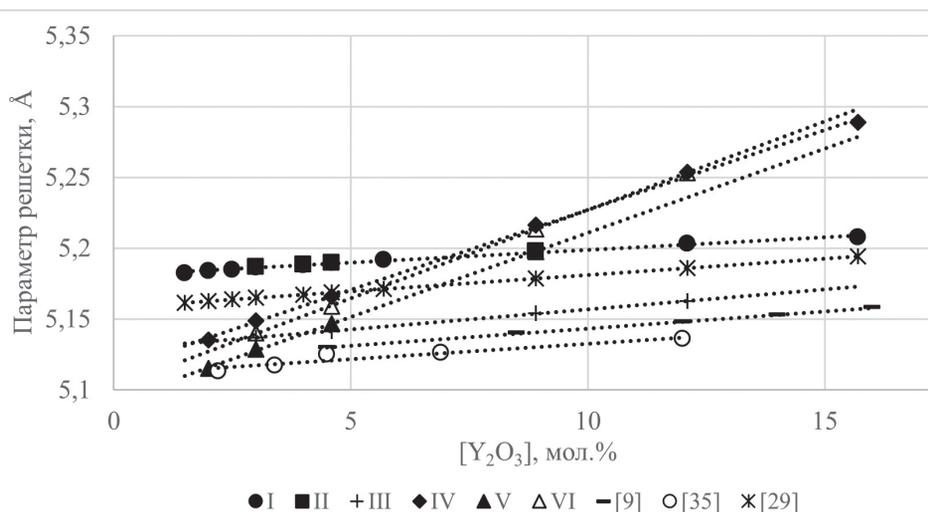


Рис. 6. Зависимость параметра решетки от содержания допанта в МД моделировании с шестью различными наборами параметров потенциала Бакингема. Приведены экспериментальные данные из [9, 35] и данные, рассчитанные по эмпирической формуле из [29]

набором параметров V отличаются от предыдущих параметров большим разбросом значений, менее выраженными тенденциями на увеличение коэффициентов диффузии при увеличенном содержании оксида иттрия и явной тенденцией на снижение энергии активации. Оцениваемые значения энергии активации заметно ниже экспериментальных данных [9, 32] и точность линейной аппроксимации аррениусовской зависимости  $\ln D - 1/T$  также заметно ниже (средний  $R^2 = 0,56$ ) по сравнению с набором IV (средний  $R^2 = 0,97$ ). При этом значения коэффициентов диффузии, полученные с наборами V и IV, близки по величине. Однако энергии активации, получаемые с параметрами V ниже, чем с наборами I и II.

Значение оптимизированной целевой функции в случае набора параметров VI является наименьшим среди всех исследованных (1,49). Значения целевых показателей составляют  $E_{ZrZr} = 0,83$  эВ,  $E_{ZrY} = 1,58$  эВ,  $E_{YY} = 2,76$  эВ,  $a_{4,6} = 5,16$  Å. Для расчетов с набором VI был выбран широкий температурный интервал от 873 до 1673 К. Полученные тенденции изменения коэффициента диффузии и энергии активации совпадают с теми, что получены с наборами IV и V. При этом энергии активации, полученные с набором VI, выше, чем полученные с набором V, и близки к полученным с набором IV, а также к экспериментальным значениям.

В наборе VI параметр  $C$  для пары  $Zr^{4+}-O^{2-}$  и параметр  $C$  для пары  $Y^{3+}-O^{2-}$  отличаются от таковых из набора IV на 7 и 2% соответственно.

Все остальные параметры отличаются менее чем на 1%. Различия между V и VI наборами сильнее: параметры  $C$  для пар  $Zr^{4+}-O^{2-}$ ,  $Y^{3+}-O^{2-}$  и  $O^{2-}-O^{2-}$  различаются на 22, 2, и 1,4% соответственно; параметры  $\rho$  для пары  $O^{2-}-O^{2-}$  различаются на 2,3%. Остальные параметры различаются менее чем на 1%. Видно, что даже при небольших изменениях параметров могут получаться разные результаты моделирования, как это уже было отмечено в [2, 3].

На основании результатов, полученных с наборами параметров IV–VI, можно сделать вывод, что чем выше содержание допанта в кристалле, тем легче протекает диффузия. В экспериментальных измерениях часто, хотя и не всегда, наблюдается обратная зависимость. Вероятно, это расхождение связано с различным поведением параметра решетки при увеличении содержания допанта. Как видно из рис. 6, зависимость параметра решетки от содержания допанта, получаемая с наборами I–III, близка к результатам работ [9, 35], хотя оптимизированные значения параметра решетки завышены. При расчетах с наборами IV–VI значение параметра решетки растет намного быстрее с ростом содержания оксида иттрия. Очевидно, что чем больше параметр решетки, тем меньше будут энергии барьеров, преодолеваемых ионами кислорода во время диффузии, и тем проще будет проходить диффузия.

Все вышеизложенное позволяет сделать вывод, что одновременное высокоточное воспроизведение методом МД энергии активации,

коэффициента диффузии и параметра решетки, а также зависимости этих величин от содержания оксида иттрия и внешних условий при описании короткодействующих взаимодействий на основе потенциала Бакингема осуществить невозможно. Однако это можно проводить раздельно с помощью различных наборов параметров, описанных выше. Как отмечалось ранее [36], относительно большая доля химических связей в оксиде циркония и YSZ имеет ковалентный характер, причем эта доля увеличивается с увеличением числа атомов допанта. Очевидно, что потенциал Бакингема не учитывает этого эффекта, и для правильного описания одновременно всех оцениваемых свойств YSZ требуется разработка нового, более гибкого потенциала. Тем не менее, при использовании

набора параметров IV оказывается возможной значительно более точная оценка энергии активации диффузии носителей заряда, чем это достигается с помощью известных наборов параметров. Это особенно заметно для YSZ с низким содержанием оксида иттрия (от 3 до 10 мол.%), которые наиболее интересны для исследования, так как именно в этом диапазоне, по разным оценкам, находятся системы с наибольшим значением ионной проводимости [2–6, 8–12, 14–15, 30, 32–33, 34]. Можно также отметить, что разработка более совершенного потенциала для описания короткодействующих взаимодействий в YSZ на основе более совершенных потенциалов, чем потенциал Бакингема, является важной задачей теоретических исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buckingham R.A. // Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1938. Vol. 168. P. 264 (DOI: 10.1098/rspa.1938.0173).
2. Li X., Hafskjold B. // J. Phys.: Condens. Matter. 1995. Vol. 7. P. 1255 (DOI: 10.1088/0953-8984/7/7/007).
3. Sizov V.V., Lampinen M.J., Laaksonen A. // Solid State Ionics. 2014. Vol. 266. P. 29 (DOI: 10.1016/j.ssi.2014.08.003).
4. Sawaguchi N., Ogawa H. // Solid State Ionics. 2000. Vol. 128. P. 183 (DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00339-2).
5. Devanathan R. et al. // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 1251 (DOI: 10.1016/j.ssi.2006.06.030).
6. Huang H.C. et al. // Fuel Cells. 2014. Vol. 14. P. 574 (DOI: 10.1002/fuce.201300227).
7. Schelling P.K., Phillpot S.R., Wolf D. // J. Am. Ceram. Soc. 2001. Vol. 84. P. 1609 (DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00885.x).
8. Rozhkov A.V., Ignatov S.K., Suleimanov E.V. // Solid State Ionics. 2021. Vol. 371. P. 115758 (DOI: 10.1016/j.ssi.2021.115758).
9. Ioffe A.I., Rutman D.S., Karpachov S.V. // Electrochim. Acta 1978. Vol. 23. P. 141 (DOI: 10.1016/0013-4686(78)80110-8).
10. Weller M. et al. // Solid State Ionics. 2004. Vol. 175. P. 409 (DOI: 10.1016/j.ssi.2003.12.044).
11. Kilo M. et al. // PCCP. 2003. Vol. 5. P. 2219 (DOI: 10.1039/B300151M).
12. Filal M. et al. // Solid State Ionics. 1995. Vol. 80. P. 27 (DOI: 10.1016/0167-2738(95)00137-U).
13. Токий Н.В. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 1732.
14. Krishnamurthy R. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. Vol. 87. P. 1821 (DOI: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb06325.x).
15. Pornprasertsuk R. et al. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 103513 (DOI: 10.1063/1.2135889).
16. Hockney R.W., Eastwood J.W. // Computer simulation using particles. Boca Raton: CRC Press, 1988. 540 p. (DOI: 10.1201/9780367806934).
17. Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. Vol. 117. P. 1 (DOI: 10.1006/jcph.1995.1039).
18. Murch G.E. // Solid State Ionics. 1982. Vol. 7. P. 177 (DOI: 10.1016/0167-2738(82)90050-9).
19. Gunn D.S.D. et al. // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 4675 (DOI: 10.1039/C2JM15264A).
20. Dwivedi A., Cormack A.N. // Philos. Mag. A. 1990. Vol. 61. P. 1 (DOI: 10.1080/01418619008235554).
21. Iype E. et al. // J. Comput. Chem. 2013. Vol. 34. P. 1143 (DOI: 10.1002/jcc.23246).
22. Giannozzi P. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 395502 (DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502).
23. Giannozzi P. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. Vol. 29. P. 465901 (DOI: 10.1088/1361-648X/aa8f79).
24. Giannozzi P. et al. // J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152. P. 154105 (DOI: 10.1063/5.0005082).
25. Mills G., Jónsson H. // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 72. P. 1124 (DOI: 10.1103/PhysRevLett.72.1124).
26. Mills G., Jónsson H., Schenter G.K. // Surf. Sci. 1995. Vol. 324. P. 305 (DOI: 10.1016/0039-6028(94)00731-4).
27. Jónsson H., Mills G., Jacobsen K.W. // Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations. WORLD SCIENTIFIC, 1998. P. 385 (DOI: 10.1142/9789812839664\_0016).
28. Dal Corso A. // Comput. Mater. Sci. 2014. Vol. 95. P. 337 (DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.07.043).
29. Terblanche S. // J. Appl. Crystallogr. 1989. Vol. 22. P. 283 (DOI: 10.1107/S0021889888013937).
30. Lau K.C., Dunlap B.I. // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. Vol. 23. P. 035401 (DOI: 10.1088/0953-8984/23/3/035401).
31. Lam L.T., Hung V.V. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. Vol. 1274. P. 012005 (DOI: 10.1088/1742-6596/1274/1/012005).
32. Casselton R.E.W. // pss (a). 1970. Vol. 2. P. 571 (DOI: 10.1002/pssa.19700020319).
33. Yamamura Y., Kawasaki S., Sakai H. // Solid State

- Ionics. 1999. Vol. 126. P. 181 (DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00227-1).
34. Araki W., Arai Y. // Solid State Ionics. 2010. Vol. 181. P. 1534 (DOI: 10.1016/j.ssi.2010.08.023).
35. Ingel R.P., Lewis III D. // J. Am. Ceram. Soc. 1986. Vol. 69. P. 325 (DOI: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb04741.x).
36. Ho S.-M. // Mater. Sci. Eng. 1982. Vol. 54. P. 23 (DOI: 10.1016/0025-5416(82)90026-X).

### **Информация об авторах**

Алексей Вячеславович Рожков – мл. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета ННГУ имени Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина 23, Нижний Новгород, 603022 (rozhkov@chem.unn.ru);

Станислав Константинович Игнатов – профессор кафедры физической химии химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского, профессор, докт. хим. наук, пр. Гагарина 23, Нижний Новгород, 603022 (ignatov@unn.ru);

Евгений Владимирович Сулейманов – директор НИИ Химии ННГУ имени Н.И. Лобачевского, профессор, докт. хим. наук, пр. Гагарина 23, Нижний Новгород, 603022 (suev@unn.ru).

### **Вклад авторов**

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### **Соблюдение этических стандартов**

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 10.03.2024;  
одобрена после рецензирования 16.03.2024;  
принята к публикации 25.03.2024.