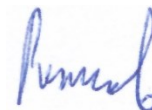


**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.  
Н.И. Лобачевского»  
(ННГУ)**

*На правах рукописи*



**РОЖКОВ АЛЕКСЕЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ**

**Влияние состава, температуры и внешнего электрического поля на  
диффузию ионов кислорода в твердых электролитах на основе  
стабилизированного оксида циркония**

1.4.4 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
**Игнатов Станислав Константинович**

**Нижегород – 2024**

## Содержание

Введение .....	4
1. Литературный обзор .....	9
1.1. Топливные элементы.....	9
1.2. Электролиты, используемые в ТОТЭ.....	14
1.3. Диффузия ионов кислорода в YSZ .....	17
1.4. Факторы, влияющие на диффузию $O^{2-}$ в YSZ.....	25
2. Методика исследования.....	40
2.1. Молекулярная динамика.....	40
2.2. Инициализация .....	41
2.2.1. Задание структуры .....	41
2.2.2. Термодинамические ансамбли, термостаты и баростаты.....	42
2.3. Расчет сил между частицами .....	47
2.4. Интегрирование уравнений движения .....	51
2.5. Анализ траекторий .....	52
2.6. Метод NEB.....	56
2.7. Теория функционала плотности .....	64
3. Результаты и обсуждение .....	73
3.1. Параметризация потенциала Бакингема.....	73
3.2. Результаты моделирования в модели NVT ансамбля .....	88
3.2.1. Влияние примесного состава на диффузию .....	88
3.2.2. Влияние температуры на диффузию .....	96
3.2.3. Влияние постоянного электрического поля на диффузию .....	102
3.3. Результаты моделирования в модели NPT ансамбля .....	109

3.3.1. Сравнение результатов, полученных в моделях с NPT и NVT ансамблями .....	109
3.3.2. Влияние переменного электрического поля на диффузию .....	111
3.3.3. Влияние электрического поля на ассоциацию вакансий с ионами $Y^{3+}$ .....	119
Основные результаты и выводы .....	128
Список сокращений .....	130
Список литературы .....	132

## **Введение**

Актуальность. Потребности человечества в электроэнергии возрастают с каждым годом [1]. Все большая потребность ощущается в применении мощных, экологичных и портативных источников питания, позволяющих запасать и использовать электроэнергию в транспортных средствах. Одно из перспективных решений проблемы – твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Их преимуществами являются небольшой размер, экологичность, возможность использования с разными видами топлив [2]. Среди топливных элементов выделяются ТОТЭ на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), которые особенно устойчивы и долговечны. Их серьезным недостатком является высокая рабочая температура электролита. Она обусловлена тем, что только при высокой температуре оксид циркония YSZ проявляет высокую ионную проводимость. Увеличение ионной проводимости YSZ при более низких температурах позволило бы снизить рабочую температуру, удешевить использование ТОТЭ, расширить возможности их применения. Один из возможных способов добиться этого – воздействовать на YSZ внешним электрическим полем. Исследовать влияние электрического поля на диффузию ионов кислорода и кислородных вакансий в YSZ, что не было выполнено ранее, можно методом молекулярно-динамического (МД) моделирования.

Степень разработанности темы. Решение проблемы понижения рабочей температуры ТОТЭ является актуальной и частой темой научных исследований, о чем подробно рассказывается в главе 1 данной работы. Были предложены различные способы модификации YSZ путем изменения состава и концентрации допантов, а также разработаны другие, подобные YSZ, материалы, проявляющие высокую ионную проводимость при более низких температурах. Однако предложенные варианты сложнее и дороже в производстве, и к тому же менее устойчивы, так что YSZ продолжает оставаться актуальным и популярным электролитом для использования в ТОТЭ, благодаря своей дешевизне и надежности. Было проведено множество экспериментальных измерений ионной

проводимости и теоретических расчетов диффузионных характеристик в YSZ, таких как коэффициент диффузии ионов – носителей заряда и энергия активации диффузии. Представленные в литературе данные отличаются несогласованностью и большим разбросом численных результатов.

Целью работы является исследование возможности влияния на ионопроводящие свойства YSZ с помощью внешнего электрического поля. В работе в рамках достижения этой цели выполняются задачи:

1. Параметризация межатомного потенциала для максимального согласия теоретических значений энергий активации и других характеристик диффузии с экспериментальными данными;
2. Исследование влияния содержания допанта ( $Y_2O_3$ ) и температуры на диффузию ионов  $O^{2-}$  и кислородных вакансий в YSZ;
3. Установление зависимости кинетических параметров диффузии ионов  $O^{2-}$  и кислородных вакансий в YSZ от напряженности наложенного внешнего постоянного электрического поля;
4. Установление зависимости кинетических параметров диффузии ионов  $O^{2-}$  в YSZ от частоты наложенного внешнего переменного электрического поля.

Научная новизна. Проведено исследование влияния содержания допанта и температуры на диффузию кислородных вакансий в YSZ. Впервые проведено исследование влияния внешнего электрического поля на диффузию в YSZ методом классической молекулярной динамики. Обнаружено, что постоянное поле напряженностью от  $0.02 \text{ В/Å}$  и более изменяет направление диффузии ионов  $O^{2-}$  и значительно увеличивает коэффициент диффузии. Обнаружено существование резонансной частоты переменного поля, при которой коэффициент диффузии ионов  $O^{2-}$  также значительно возрастает. Получен новый набор параметров для классического потенциала Бакингема, при использовании которого в МД

моделировании можно получать близкие к эксперименту значения энергии активации ионов  $O^{2-}$  в YSZ.

Практическая и теоретическая ценность. Полученные результаты о влиянии внешнего электрического поля на диффузию в YSZ могут быть полезными при конструировании новых типов ТОТЭ. Данные о резонансном характере зависимости коэффициента диффузии ионов  $O^{2-}$  от частоты переменного поля в YSZ расширяют теоретические знания об этом материале.

Методология и методы исследования. Основным методом, применяемым в работе, является классическая молекулярная динамика. Этим методом были получены данные о коэффициентах диффузии и энергиях активации диффузии ионов кислорода и кислородных вакансий в кубическом монокристалле оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, при варьировании таких внешних и внутренних факторов как состав кристалла, температура, напряженность постоянного электрического поля и частота переменного электрического поля.

Для расчета величин энергетических барьеров, ограничивающих диффузию в исследованном материале, применялась комбинация методов теории функционала плотности с методом упругой нити с подталкиванием (nudged elastic band, NEB). Полученные значения использовались для подбора параметров молекулярно-динамического потенциала методом Монте-Карло.

Достоверность результатов обеспечивается применением современных методов вычислительной химии и подтверждается согласием полученных значений и зависимостей с экспериментальными данными, представленными в литературе, а также публикацией результатов в специализированных международных рецензируемых научных журналах.

Личный вклад автора состоит в постановке задач, изучении литературы по теме работы, проведении молекулярно-динамических и квантово-химических исследований, обработке и анализе полученных данных с помощью написанных автором компьютерных программ, написании научных статей.

Основные положения, выдвигаемые на защиту:

1. Данные о влиянии содержания допанта и температуры на диффузию ионов кислорода и кислородных вакансий в YSZ;
2. Данные об улучшении ионопроводящих свойств YSZ при воздействии внешнего постоянного электрического поля;
3. Данные о резонансном характере зависимости коэффициента диффузии ионов кислорода от частоты внешнего переменного электрического поля.

Соответствие специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, в частности, п. 5 «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях», п. 10 «Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства», п. 11 «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении».

Апробация работы и публикации. Работа была представлена и обсуждена на следующих международных и всероссийских конференциях: XXIII Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2020), XXIV Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2021), Mendeleev 2021 The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists (Санкт-Петербург, 2021),

XXVI Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2023), Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых "Наука, инновации и технологии: от идей к внедрению", (Комсомольск-на-Амуре, 2023).

По результатам работы были опубликованы две статьи в журналах, входящих в список ВАК и базы данных WoS и Scopus, статья в сборнике, а также 4 тезисов докладов. Еще одна статья принята к публикации в журнале из списка ВАК. Получена государственная регистрация программы для ЭВМ VacancyDiffusion (Свидетельство № 2023684719).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методологической части, основной части, выводов, списка сокращений и списка литературы (137 источников). Работа изложена на 144 страницах, включает в себя 46 рисунков и 12 таблиц.

Благодарности. Автор благодарит ЦКП Приволжского научно-образовательного центра суперкомпьютерных технологий ИИТММ ННГУ им. Н.И. Лобачевского за предоставленные ресурсы СК «Лобачевский».

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (проект ННГУ Н-473-99), а также при поддержке Министерства образования и науки РФ (Госзадание FSWR-2023-0024).



## **1. Литературный обзор**

### **1.1. Топливные элементы**

Топливный элемент – это гальванический элемент, в котором химическая энергия топлива преобразуется электрохимическим путем в электрическую энергию. Топливо и окислитель при этом непрерывно и отдельно подводятся к ячейке, в которой они реагируют на двух электродах [3].

История топливных элементов началась еще в XIX веке. Самым первым примером использования топливного элемента можно считать эксперимент У. Р. Грове 1839 года [4], в котором он проводил разложение воды на кислород и водород с помощью электричества, и выяснил, что при обратном процессе (то есть сжигании водорода), вырабатывается электрический ток. Однако развитие эта технология получила только в 1894 г., во многом благодаря В. Оствальду – первому лауреату Нобелевской премии по химии. Именно он на собрании Немецкого электрохимического общества поставил перед электрохимией задачу – научиться получать дешевую энергию и описал принципиальное строение топливного элемента [5-7].

Топливные элементы обладают рядом преимуществ. Исходя из расчетов по теоретической формуле Нернста максимальный КПД топливного элемента мог достигать 99.75 %, что намного выше КПД паровых машин и тепловых электростанций, работающих по циклу Карно. В качестве преимуществ топливных элементов также можно отметить: относительно компактную конструкцию, низкий вес, бесшумность, экологичность (например, в водородно-кислородном топливном элементе единственным побочным продуктом является обычная вода), стабильность работы при перегрузках, долговечность благодаря отсутствию движущихся частей и многое другое. Благодаря такому большому количеству преимуществ топливные элементы могут быть применены в самых разных отраслях, например, как переносимый или стационарный источник энергии или для экономии энергии в техническом электролизе [3, 6].

Однако технология топливных элементов долго не получала большого распространения из-за присущих ей недостатков: недолговечности материалов, использовавшихся в первых топливных элементах (электролитов, электродов) а также, в необходимости очистки топлива для получения хорошего выхода электроэнергии. Таким образом, топливные элементы были экономически невыгодными по сравнению с двигателями внутреннего сгорания [2].

Во многом данные недостатки сохраняются и в современных моделях топливных элементов.

Топливные элементы прямого действия электрохимическим путем преобразуют химическую энергию топлива непосредственно в электрическую. Различные промежуточные звенья, связанные с тепловой или механической энергией, исключены. ЭДС топливного элемента определяется из свободной энергии реакции окисления топлива:

$$E^0 = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1.1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.2)$$

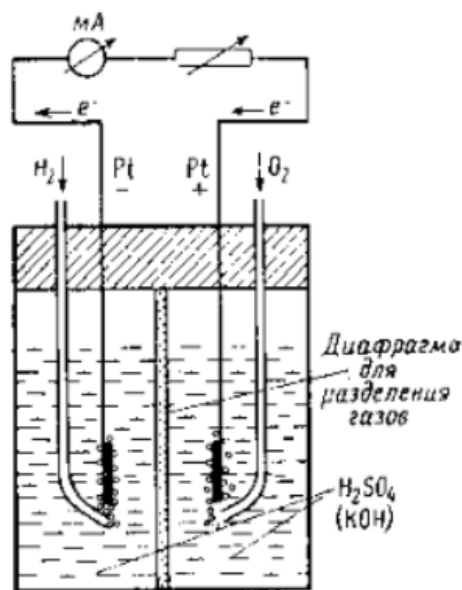


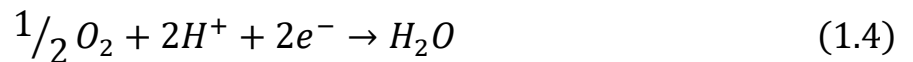
Рис. 1. Устройство H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> элемента [3].

Рассмотрим принцип работы топливного элемента на примере водородно-кислородного топливного элемента (Рис. 1). Два электрода (например, платиновых) погружены в ионопроводящий жидкий электролит (например,  $H_2SO_4$  или  $KOH$ ). Топливо (водород) подаётся на анод, кислород – на катод. Между двумя электродами возникает стационарное напряжение 0.9-1.2 В. Два электрода соединены внешней электрической цепью. Молекулы водорода на аноде электрохимически распадаются под действием электрода-катализатора, оставляя два протона, переходящих в электролит и 2 электрона, по внешней цепи переходящих на катод. Там они реагируют с молекулами кислорода, образуя воду [3].

Реакция на аноде:



Реакция на катоде:



В ходе процесса образуются также побочные продукты, такие как  $H_2O_2$  и окислы металлов катода. Суммарная реакция такова:



Водородно-кислородные топливные элементы были первым типом топливных элементов, который применялся на практике, но большого распространения они не получили из-за низкой эффективности и дороговизны материалов (требуют применения платины). Для устранения этих недостатков было проведено большое количество разных модернизаций этого топливного элемента. В то же время было изобретено несколько новых типов топливных элементов, которые можно было бы классифицировать таким образом: с расплавленным электролитом; с твёрдым электролитом; со смешанным (полутвёрдым) электролитом.

В настоящее время наиболее распространённые типы топливных элементов это:

1. топливные элементы с протонообменной мембраной;
2. щелочные топливные элементы;
3. фосфорно-кислотные топливные элементы;
4. расплавные карбонатные топливные элементы;
5. твердооксидные топливные элементы.

Наиболее перспективным типом топливных элементов являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Их преимуществами являются отсутствие в конструкции дорогих катализаторов, устойчивость к отравлению монооксидом углерода, возможность использования с различными видами топлив при высоком КПД (вплоть до 65%), а также низкая токсичность продуктов [2, 8]. Кроме того, конструкция системы ТОТЭ очень проста. Тепло выхлопных газов может быть использовано в качестве источника тепла для других процессов. Это, вкупе с возможностью использования оставшейся энергии в производственном цикле для выработки электроэнергии, приводит к дальнейшему повышению общей эффективности. ТОТЭ под давлением может использоваться вместо камер сгорания в газовых и паровых турбинах. Такие интегрированные энергосистемы с турбинами внутреннего сгорания, работающие на ТОТЭ, могут достигать КПД приближающегося к 70%. Высокоэффективность будет способствовать и сокращению выбросов  $\text{CO}_2$  [8].

Принципиальная схема ТОТЭ представлена на Рис. 2. Топливо (например,  $\text{CH}_4$  или  $\text{H}_2$ ) подается на анод, а кислород (воздух) на катод. Молекула кислорода на катоде принимает четыре электрона и распадается на ионы  $\text{O}^{2-}$ , которые диффундируют в твердом электролите к аноду. На аноде ионы кислорода реагируют с молекулами топлива, в результате чего образуются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и свободные электроны, которые по внешней электрической цепи отправляются к катоду, создавая электрический ток.

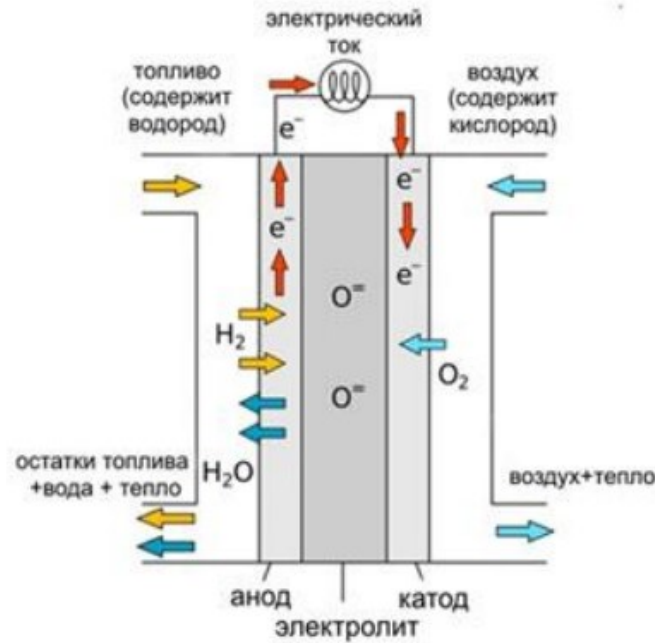
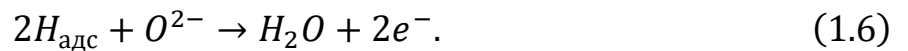


Рис. 2. Принципиальная схема ТОТЭ [2].

Реакции, проходящие на аноде и катоде в ТОТЭ отличаются от тех, что проходят в  $H_2-O_2$  элементе, так как носителями заряда в этом случае являются ионы  $O^{2-}$ , а не протоны.

Реакция на аноде:



Реакция на катоде:



Суммарная реакция, тем не менее, повторяет таковую в  $H_2-O_2$  элементе:



Если в качестве топлива используется не водород, а углеводороды, тогда кроме водяного пара будет образовываться еще и углекислый газ  $CO_2$ .

Основными недостатками современных ТОТЭ являются высокая стоимость, медленный запуск и нетерпимость к топливу с высоким содержанием серы.

Исследователи со всего мира пытаются решить эти проблемы путем улучшения свойств электролита и разработки наиболее рациональных конструкций ТОТЭ.

Высокая стоимость использования ТОТЭ во многом является следствием высокой рабочей температуры (800-1000°C), которая требуется для повышения подвижности ионов  $O^{2-}$  в твердом электролите. При такой температуре материалы, из которых сделан топливный элемент постепенно деградируют, появляется диффузия между электролитом и электродами, спекание электродов, отравление катализатора. В зависимости от концепции ТОТЭ рабочая температура ТОТЭ ограничивается различными термоактивируемыми процессами, такими как проводимость ионов кислорода в твердом электролите и различные стадии химических и электрохимических реакций в электродах или на границе раздела электрод/электролит. Снижение рабочей температуры, с одной стороны, приведёт к повышению внутреннего сопротивления и, следовательно, к снижению удельной мощности. С другой стороны, повысится долгосрочная стабильность системы и снизится стоимость системы за счет использования менее дорогостоящих металлических сплавов в качестве соединительных элементов и внешних компонентов. Поэтому необходима разработка альтернативных материалов и компонентов для систем ТОТЭ, способных работать при температурах от 600 до 800°C или даже ниже [9, 10].

## **1.2. Электролиты, используемые в ТОТЭ**

В настоящее время наиболее часто используемым электролитом в ТОТЭ является оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (yttria-stabilized zirconia, YSZ). Этот материал обладает высокой химической устойчивостью, высокой механической прочностью, коррозионной стойкостью, высоким тепловым барьером, низкой теплопроводностью и, самое главное, высокой ионной проводимостью, которое, однако, достигается только при температурах 800-1000°C [9-11].

Исследователи пытаются добиться снижения рабочей температуры двумя путями: модифицировать YSZ, увеличив его ионную проводимость при температурах 600-800°C или подобрать другой электролит с необходимыми свойствами. Один из распространённых видов модификации – уменьшение толщины слоя электролита, получение YSZ-пленки [12]. Это поможет снизить сопротивление материала и уменьшить размер топливного элемента в целом. В работе [13] методом импульсного лазерного напыления были получены кристаллизованные тонкие пленки YSZ, ионная проводимость которых превышала таковую в объеме YSZ. Значение энергии активации диффузии ионов  $O^{2-}$  при этом при этом была примерно равна значению в объеме. В работе [14] были получены ультратонкие 15 нм пленки YSZ, с увеличением электропроводности по сравнению с поликристаллом на порядок, до 0.6 См/см при 800°C и энергией активации 0.62 эВ.

Другой способ улучшить электропроводность YSZ – приложение механического напряжения к кристаллической решетке. Например, в работе [15] расчетными методами теории функционала плотности (DFT) и nudged elastic band (NEB) было установлено, что диффузия ионов  $O^{2-}$  в кристалле содержащем 9% оксида иттрия вырастает в 6800 раз при температуре 400 К и приложении 4% напряжения. В работе [16] расчет показал ускорение диффузии ионов  $O^{2-}$  в направлении растяжения и замедления в направлении сжатия в результате одноосного приложения напряжения вдоль направления (100).

Еще один метод – создание двухслойных электролитов, где один слой – YSZ, а второй – допированный гадолинием  $CeO_2$  (GDC) [17, 18] или смешанного электролита при спекании перемешанных порошков YSZ и оксида висмута, допированного оксидом эрбия (ESB) [19]. В одиночном элементе с двухслойным электролитом (YSZ-GDC) была достигнута значительно более высокая максимальная плотность мощности по сравнению с элементами с одним слоем электролита. Это означает, что тонкая пленка YSZ служит блокирующим слоем для предотвращения утечки электрического тока в слое GDC, что приводит к общему

повышению производительности [18]. Ионная проводимость 20% ESB-YSZ ( $4.6 \cdot 10^{-2}$  См/см при  $700^\circ\text{C}$ ) больше в 5 раз по сравнению с обычным YSZ ( $9.3 \cdot 10^{-3}$  См/см при  $700^\circ\text{C}$ ) из-за быстрого переноса ионов  $\text{O}^{2-}$  вдоль фазы ESB [19].

Среди других видов электролитов, предлагающихся на замену YSZ для использования в ТОТЭ, чаще всего выделяют следующие:

1. Допированный гадолинием  $\text{CeO}_2$  (GDC). Главное преимущество этого материала – большая ионная проводимость в диапазоне температур  $500\text{-}700^\circ\text{C}$ , по сравнению с YSZ, а главный недостаток – химическая неустойчивость: при низком парциальном давлении кислорода  $\text{Ce}^{4+}$  восстанавливается до  $\text{Ce}^{3+}$ , в материале появляется электронная проводимость, что может приводить к внутреннему замыканию в ТОТЭ и снижению напряжения разомкнутой цепи и мощности элемента [20].

2. Оксид висмута, допированный оксидом эрбия (ESB). Также как и GDC, этот материал проявляет высокую ионную проводимость при температурах  $500\text{-}700^\circ\text{C}$ . К сожалению, и недостатки ESB повторяют таковые у GDC:  $\text{Bi}^{3+}$  восстанавливается до металлического висмута, материал начинает проявлять электронную проводимость [21].

3. Перовскито-подобные оксиды. Они интересны тем, что в их кристаллической структуре есть две катионные позиции, в которые можно поместить катионы с более низкой валентностью, что приведет к гораздо более широкому спектру материалов, проводящих ионы кислорода [22]. Эти материалы могут быть использованы при температурах  $650\text{-}800^\circ\text{C}$ . Известны исследования таких соединений, как галлат лантана, допированный стронцием и магнием  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$  (LSGM) [17, 23], кобальтит лантана  $\text{LaCoO}_3$  [24-26],  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  [27],  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2.5}$  [28],  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  [29],  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.625}$  [30].

4.  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и его производные (LAMOХ). Этот материал показывает ионную проводимость  $0.03$  См/см при  $720^\circ\text{C}$ , благодаря фазовому переходу из высокотемпературной кубической фазы  $\beta$  в низкотемпературную



моноклинную фазу  $\alpha$  при температуре  $580^\circ\text{C}$ . Этот фазовый переход в то же время приводит к резкому изменению объема кристаллической решетки, который снижает механическую и термическую стабильность ТОТЭ [22, 31].

5.  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и его производные (BIMEVOX). Как и в семействе LAMOX, в серии BIMEVOX происходит фазовый переход, и многие исследования по легированию были связаны со стабилизацией быстро проводящей ионы высокотемпературной  $\gamma$ -фазы [22]. Ионная проводимость высокоэнтропийных BIMEVOX (в которых ионы ванадия частично заменены на ионы других металлов) сравнима с таковыми для однопериодных молекул, они обладают повышенной стабильностью и самыми высокими показателями переноса ионов [32].

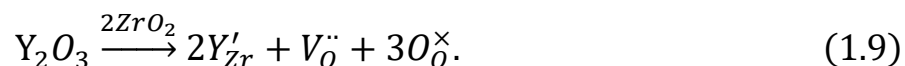
Несмотря на интенсивные поиски новых электролитов, YSZ остается очень перспективным материалом в первую очередь по причине своей химической и механической устойчивости, а также дешевизны по сравнению с другими электролитами.

### 1.3. Диффузия ионов кислорода в YSZ

Диоксид циркония существует в трёх кристаллических формах. При комнатной температуре имеет моноклинную структуру, при нагревании до температуры около  $1173^\circ\text{C}$  переходит в метастабильную тетрагональную, а при температуре выше  $2370^\circ\text{C}$  – в нестабильную кубическую. Однако при допировании  $\text{ZrO}_2$ , например, оксидами иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , кальция  $\text{CaO}$ , магния  $\text{MgO}$  и др. кубическая форма стабилизируется при комнатной температуре. Структура кубического  $\text{ZrO}_2$  повторяет структуру флюорита с кубической гранцентрированной (fcc) кристаллической решеткой, кристаллографическая точечная группа симметрии  $m\bar{3}m$  в международной символике или  $O_h$  в символике Шёнфлиса (Рис. 3). Катионы низшей валентности занимают места  $\text{Zr}^{4+}$  в кристаллической решетке, при этом для сохранения электронейтральности образуются кислородные вакансии. Эти

вакансии позволяют ионам кислорода мигрировать по кристаллу и являются причиной высокой ионной проводимости таких кристаллов.

Процесс образования кислородных вакансий можно описать в виде уравнения квазихимической реакции:



Ион иттрия имеет отрицательный эффективный заряд, так как у него меньше валентных электронов, чем у замещенного им иона циркония. В соответствии с принципом электронейтральности кристалла, вакансии имеют положительный эффективный заряд. Прибавившиеся к кристаллу ионы кислорода не имеют эффективного заряда. Обозначения эффективных зарядов приведены в соответствии с [33].

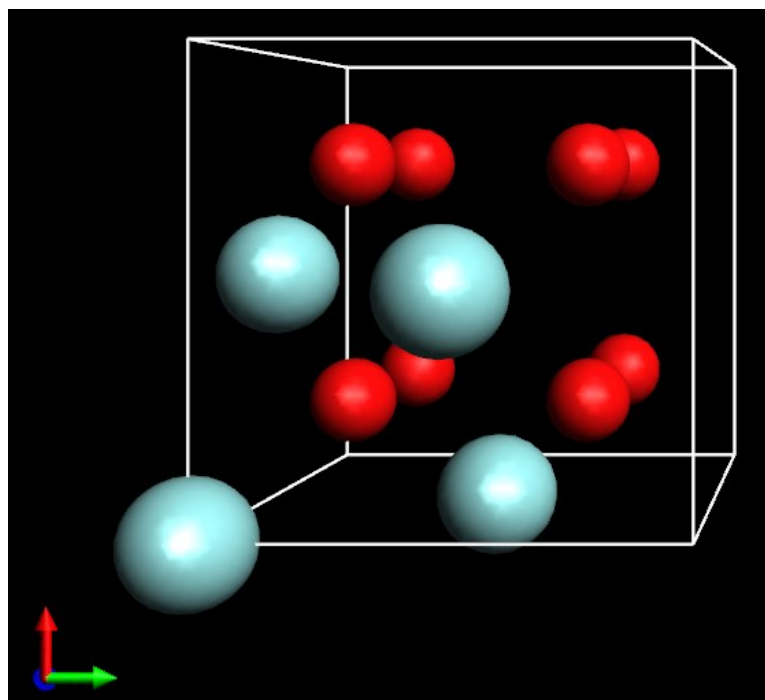


Рис. 3. Структура  $ZrO_2$  в кубической форме (красным отмечены ионы  $O^{2-}$ , голубым – ионы  $Zr^{4+}$ ).

Диффузия - перенос частиц разной природы, обусловленный хаотическим тепловым движением молекул (атомов) в одно- или многокомпонентных газовых либо конденсированных средах. Самодиффузией называется процесс диффузии собственных частиц однокомпонентного вещества в объеме этого вещества.

Авторы [34] выделяют следующие три экспериментально установленных (например, в исследованиях с помощью меченых атомов) основных способов диффузии в твердых телах (Рис. 4):

1. Соседние атомы в решетке обмениваются местами в решетке, например, вследствие поворота участвующей в обмене пары атомов вокруг средней точки.
2. Атом, находящийся на “своем” месте в узле решетки, покидает его и располагается в междоузлии, а затем мигрирует в междоузлиях.
3. Атомы из узлов решетки переходят в незанятые узлы, так называемые вакансии, которые являются дефектами кристалла.

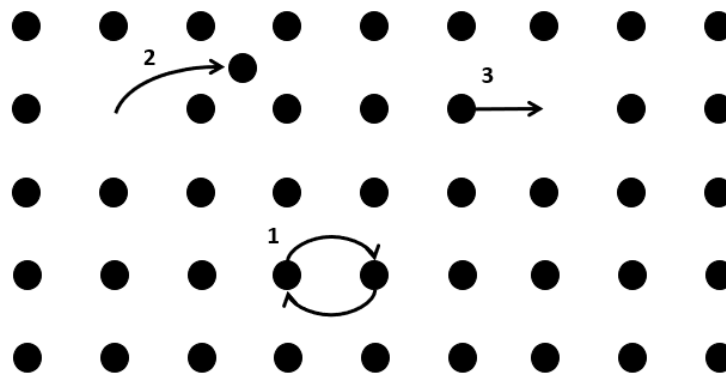


Рис. 4. Механизмы диффузии в твердых телах.

Последний механизм диффузии играет наиболее важную роль в YSZ.

Основной закон диффузии – закон Фика – формулируется так: «диффузионный поток какого-либо компонента пропорционален градиенту концентрации этого компонента, взятого с обратным знаком» [34].

$$I = -D \frac{dq}{dx}, \quad (1.10)$$

где:

$I$  – диффузионный поток интересующего компонента в направлении оси  $X$ ;

$\frac{dq}{dx}$  – градиент концентрации в направлении оси  $X$ ;

$D$  – коэффициент диффузии.

Из уравнения понятен физический смысл коэффициента диффузии: он равен абсолютной величине диффузионного потока, если градиент концентрации равен единице. Знак минус в правой части уравнения означает, что диффузионный поток направлен в сторону уменьшения концентрации.

Коэффициент диффузии для случая одномерного движения можно рассчитать следующим образом. Расстояние, пройденное частицей за определенное время, будет равно сумме расстояний всех смещений  $d_i$  по отдельности. Среднее расстояние  $\bar{X}$  будет равно нулю, так как нулю равно вероятное значение суммы смещений всех частиц, потому что смещения с равной вероятностью могут иметь и положительный, и отрицательный знак. Среднее значение квадрата расстояния  $\overline{X^2}$  не будет равно нулю, так как  $d^2$  не изменяет своего знака при изменении знака  $d$ . Именно поэтому в формулу входит среднее значение квадрата  $\overline{X^2}$ , а не квадрат среднего значения  $(\bar{X})^2$  [34].

$$X^2 = (d_1 + d_2 + d_3 + \dots + d_n)^2, \quad (1.11)$$

где  $X$  – пройденное расстояние,  $d_1, \dots, d_n$  – длины отдельных смещений, отличающиеся только знаком.

При возведении в квадрат образуются слагаемые типа  $d_1^2, \dots, d_n^2$  и слагаемые типа  $2d_1d_2, \dots, 2d_{n-1}d_n$ . Сумма слагаемых второго типа после усреднения по множеству частиц будет равна нулю, так как каждое значение  $d$  может быть как положительным, так и отрицательным. Таким образом, после усреднения по множеству частиц мы получаем:

$$\overline{X^2} = \bar{n}d^2, \quad (1.12)$$

где  $d$  – абсолютное значение смещения.

Среднее количество прыжков  $\bar{n}$  можно представить как произведение частоты прыжков  $\Gamma$  на координационное число  $Z$  и на время  $t$ , необходимое для совершения всех  $\bar{n}$  прыжков:

$$\bar{n} = \Gamma Z t. \quad (1.13)$$

$$D = \frac{\Gamma Z d^2}{2}, \quad (1.14)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии.

Объединяя уравнения 1.12 и 1.13 получим:

$$D = \frac{\overline{X^2}}{2t} \quad (1.15)$$

В случае трехмерного движения

$$D = \frac{\Gamma Z d^2}{6} = \frac{\overline{R^2}}{6t}, \quad (1.16)$$

так как в трехмерном кристалле у частицы есть шесть возможных направлений для смещения (в положительных и отрицательных направлениях осей координат) [35].

Для кубических решеток Браве

$$D = a^2 \Gamma, \quad (1.17)$$

где  $a$  – параметр решетки [36].

При тепловом равновесии в одноатомном кристалле частота прыжков будет

$$\Gamma = \omega C_V^{eq}, \quad (1.18)$$

где  $\omega$  – частота прыжка в конкретную соседнюю позицию,  $C_V^{eq}$  – равновесная мольная доля вакансий.

Диффузия за счет перемещения вакансий происходит в тех случаях, когда вакансии решетки обмениваются местами с соседними ионами. Такому обмену препятствуют соседние ионы. На рис. 5 изображено расположение атомов в гранецентрированной решетке YSZ. Каждый ион  $O^{2-}$  и каждая кислородная вакансия находятся в центре тетраэдра, вершинами которого являются ионы  $Zr^{4+}$  или  $Y^{3+}$ . Для обмена вакансии (она отмечена красным квадратом) с ионом  $O^{2-}$  находящимся в соседнем тетраэдре, необходимо, чтобы диффундирующий атом преодолел энергетический барьер между атомами, образующими общее для двух тетраэдров ребро. Во время этого продвижения диффундирующий атом оказывает давление на атомы, образующими ребро, изменяя расстояние между ними. График зависимости потенциальной энергии от смещения атома показан на рис. 6., высота барьера (энергия миграции) обозначена символом  $E_m$ .

Атомы, обладающие необходимой энергией для преодоления барьера, есть при любой температуре, но при нагреве их количество увеличивается. Диффузия в твердом теле протекает медленнее, чем в жидкостях или газе, так как выше энергетические барьеры миграции. При температуре много ниже температуры плавления, атомов, имеющих такую энергию, всегда мало.

При продвижении атома к точке перевала, меняется свободная энергия области:

$$G_M = H_M - TS_M, \quad (1.19)$$

где  $G_M$  – свободная энергия миграции Гиббса,  $H_M$  – энтальпия миграции,  $S_M$  – энтропия миграции.

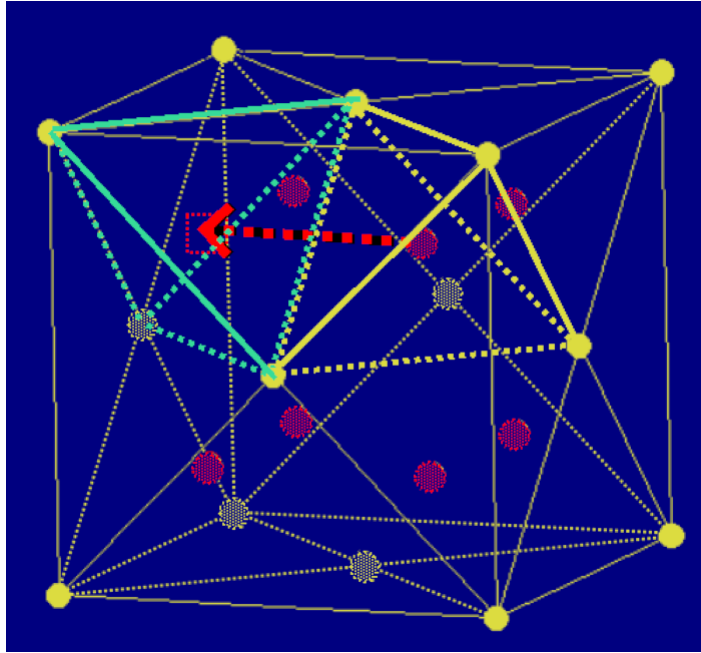


Рис. 5. Обмен местами между вакансией и ионом  $O^{2-}$  в YSZ



Рис. 6. Зависимость потенциальной энергии диффундирующего атома от его расположения [35]

Методами статистической механики можно показать [37], что частота преодоления барьера атомами:

$$\omega = v^0 \exp\left(-\frac{G_M}{k_B T}\right) = v^0 \exp\left(\frac{S_M}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_M}{k_B T}\right), \quad (1.20)$$

где  $k_B$  – константа Больцмана,  $\nu^0$  – частота попыток или частота, с которой атомы в перевальной точке переходят в новую позицию. Она имеет порядок Дебаевской частоты.

Свободная энергия Гиббса меняется при образовании вакансий [36]:

$$\Delta G = n_V G_V - T S_{conf}, \quad (1.21)$$

где  $G_V$  – свободная энергия Гиббса образования вакансии,  $n_V$  – количество вакансий,  $S_{conf}$  – конфигурационная энтропия, которую можно выразить с помощью уравнения Больцмана:

$$S_{conf} = k_B \ln W_V, \quad (1.22)$$

где  $W_V$  – число различных способов размещения  $n_V$  вакансий на узлах решетки.

Его можно аппроксимировать формулой Стирлинга:

$$\ln W_V \approx (N + n_V) \ln(N + n_V) - n_V \ln n_V - N \ln N, \quad (1.23)$$

где  $N$  – количество занятых узлов решетки.

Совмещая уравнения (1.21), (1.22) и (1.23), и приводя систему к равновесию, то есть минимизируя  $\Delta G$  по отношению к  $n_V$  получим [36]:

$$H_V - T S_V + k_B T \ln \frac{n_V^{eq}}{N + n_V^{eq}} = 0. \quad (1.24)$$

Равновесная концентрация вакансий будет равна:

$$C_V^{eq} = \frac{n_V^{eq}}{N + n_V^{eq}} = \exp\left(-\frac{G_V}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{S_V}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_V}{k_B T}\right). \quad (1.25)$$

Таким образом, совмещая уравнения (1.17), (1.18), (1.20) и (1.25) получим выражение для коэффициента диффузии:

$$D = a^2 \nu^0 \exp\left(-\frac{G_M}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{G_V}{k_B T}\right) = \left[ a^2 \nu^0 \exp\left(\frac{S_M + S_V}{k_B}\right) \right] \exp\left(-\frac{H_M + H_V}{k_B T}\right). \quad (1.26)$$

Сомножитель в квадратных скобках обозначают коэффициентом  $D_0$ .



Время, в течение которого атом обладает энергией, достаточной для преодоления барьера, пропорционально  $\exp(\frac{-H_M}{k_B T})$ , а время, в течение которого существует ближайшая к атому вакансия, пропорционально  $\exp(\frac{-H_V}{k_B T})$ .

Суммарную энергию  $H_V + H_M$  будем обозначать  $E_a$ . Тогда уравнение принимает вид

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (1.27)$$

Величина  $D_0$  часто называется частотным фактором, а  $E_a$  принято называть энергией активации процесса диффузии [35].

#### 1.4. Факторы, влияющие на диффузию $O^{2-}$ в YSZ

На диффузию ионов  $O^{2-}$  в YSZ влияют как внутренние, так и внешние факторы. Считается, что основными факторами, влияющими на ионную проводимость YSZ, являются структура твердого электролита, являющаяся функцией состава и способа формирования, и температура, при которой функционирует ТОТЭ [2, 38].

Механизм влияния примеси на подвижность носителей обычно объясняется изменением взаиморасположение вакансий и ионов допанта в кристалле. Действительно, в работе [39] с помощью метода EXAFS-спектроскопии было обнаружено, что кислородные вакансии располагаются к ионам циркония ближе, чем к ионам иттрия. Это согласуется с результатами [40-42], где также обнаружено, что ионы иттрия часто оказываются в положении соседей второго порядка относительно кислородных вакансий. В то же время в работе [43] МД моделирование показало, что координационные числа  $Y^{3+}$  меньше, чем  $Zr^{4+}$ , то есть вакансии предпочтительно располагаются вблизи ионов иттрия. В статьях [42, 44-46] было показано, что расстояние  $Zr^{4+}-O^{2-}$  меньше, чем  $Y^{3+}-O^{2-}$ , если они являются

соседями первого порядка, то есть координационные окружения первого порядка для ионов циркония и иттрия в кристалле неодинаковые.

Повышение содержания допанта увеличивает ионную проводимость электролита немонотонно. В большинстве экспериментальных исследований наблюдается повышение проводимости только при низких уровнях содержания  $Y_2O_3$  (до нескольких мол.%) [16, 41-48], после чего наступает снижение проводимости. Наличие максимума проводимости обычно объясняется тем, что с увеличением содержания допанта, с одной стороны, увеличивается количество кислородных вакансий, что способствует диффузии ионов  $O^{2-}$ . В то же время, как показано в [42, 49, 50], величина энергетического барьера при диффузии иона кислорода через ребро  $Zr^{4+}-Zr^{4+}$ , меньше, чем при диффузии через ребра  $Zr^{4+}-Y^{3+}$ , и гораздо меньше, чем через ребра  $Y^{3+}-Y^{3+}$ .

Большая величина энергетических барьеров с участием иона иттрия связана, во-первых, с немного большим размером иона  $Y^{3+}$ , по сравнению с  $Zr^{4+}$ , а во-вторых, с образованием ассоциатов ионов с вакансиями. Так как вакансии и атомы допанта обладают разными по знаку эффективными зарядами, они должны притягиваться друг к другу под действием кулоновской силы и образовывать ассоциаты, тормозящие диффузию ионов кислорода:



В работах [42, 50] авторы рассчитали энергию связывания такого ассоциата, и показали, что значения энергии ниже нуля, то есть кислородные вакансии и ионы допанта действительно притягиваются к друг к другу. Связывание с наибольшим значением энергии возникает, когда вакансия и ион иттрия находятся в позиции соседей второго порядка и равна  $-0.35$  эВ по данным из [50] и  $-0.45$  эВ по данным из [42]. Если два иона иттрия являются соседями второго порядка к одной вакансии, то образуется нейтральный комплекс  $Y'_{Zr}V_{O}''Y'_{Zr}$ .



Энергия связывания вакансии в таком комплексе равна  $-0.85$  эВ по оценке из [42]. Такое высокое значение энергии связывания означает, что кислородная вакансия в таком комплексе попадает в «ловушку» и на некоторое время перестает диффундировать. С увеличением содержания допанта, таких комплексов в реальном кристалле будет появляться все больше, что должно отражаться в понижении коэффициента диффузии как ионов кислорода, так и кислородных вакансий.

В работе [51] авторы рассчитали свободную энергию пар «ион  $O^{2-}$  - вакансия» в 42 различных локальных окружениях и сделали вывод, что диффузию ионов ограничивают не только высокие барьеры миграции и удерживание вакансий в ассоциатах с ионами допанта, но и дестабилизация пар (ион кислорода – кислородная вакансия) под воздействием локального окружения, которая приводит к высоким значениям свободной энергии таких пар. Таким образом, диффузия кислородных вакансий, очевидно, должна влиять или быть связанной с общей проводимостью твердого электролита и следует изучать движение и динамику не только ионов, но и вакансий.

В экспериментальной работе [52] в температурном интервале  $400-1100$  °С были измерены значения электрического сопротивления нескольких образцов кубического YSZ с содержанием допанта от 4 до 16 мол. %, и обнаружено, что при  $T=1000$ °С максимальную проводимость демонстрирует образец с содержанием  $Y_2O_3$  7 мол. %. Энергия активации растет с увеличением содержания допанта с  $0.75$  эВ при 6 мол.%  $Y_2O_3$  до  $1.3$  эВ при 16 мол.% [52].

В работе [53] измеряли электрическую проводимость методом импедансной спектроскопии. В исследовании принимали участие 4 образца: с содержанием  $Y_2O_3$  3 мол.%, 9.5 мол.%, 12 мол.% и 17.5 мол.%. Максимальной проводимостью обладает образец с 9.5 мол. % оксида иттрия (Рис. 7). Было обнаружено, что энергия активации зависит не только от содержания допанта, но и от температуры. При содержании оксида иттрия 9.5 мол.% энергия активации составляет  $0.89$  эВ при  $T > 560$  °С и  $1.11$  эВ при  $T < 560$  °С, а при содержании оксида иттрия 12 мол.% энергия

активации 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 эВ и 1.42 эВ соответственно. Авторы предположили, что ионную проводимость при низком значении допанта контролируют свободные кислородные вакансии, а при высоком – ассоциаты вакансии с атомами допанта. Зависимость энергии активации от изменении температуры они объяснили тем же эффектом: при высоких температурах вакансии свободны, а при низких – связаны в ассоциатах [53].

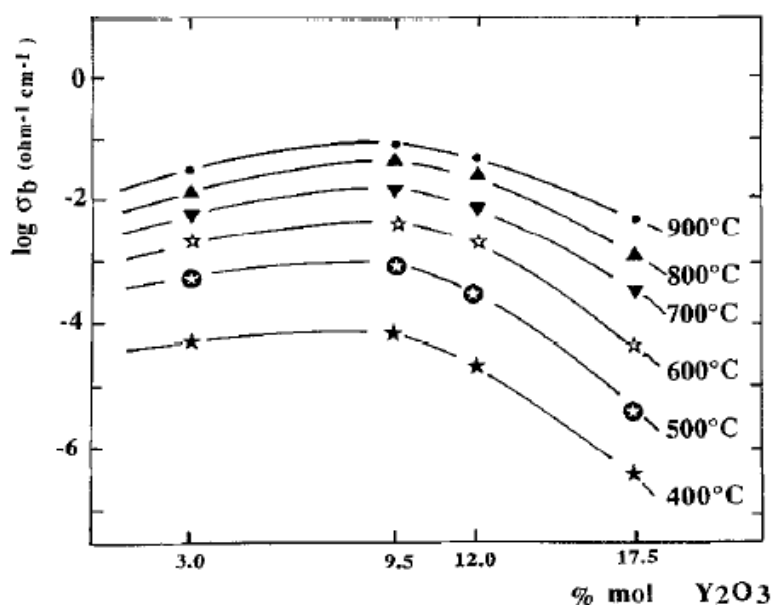


Рис. 7. Влияние количества оксида иттрия на ионную проводимость [53].

В статье [54] измеряли электрическую проводимость в температурном интервале 650-1173К и использовали поликристаллические образцы с содержанием  $Y_2O_3$  2.9 мол.% и 7.8 мол.%, а также монокристаллы с 10 мол. % и 24 мол.%, используя метод трейсера (изотопной метки). Трейсером являлся изотоп  $^{18}O$ . При температуре выше 1300 К наибольшая проводимость наблюдается для образцов с 8-10 % оксида иттрия, а при температуре меньше 1300 К наибольшей проводимостью обладает образец с 3 % оксида иттрия. Также они обнаружили, что коэффициент диффузии  $^{18}O$  на порядок больше в YSZ-10 (образец с 10 % оксида

иттрия), чем в YSZ-18 (18 % оксида иттрия). Средняя энергия активации диффузии равна 0.95 эВ, независимо от содержания оксида иттрия [54].

В работе [44] коэффициент диффузии ионов кислорода и энтальпию активации диффузии определили как экспериментально, так и компьютерным моделированием. Использовались метод трейсера с изотопом  $^{18}\text{O}$  и молекулярная динамика. И эксперимент, и моделирование показали, что из шести образцов с содержанием допанта от 8 до 25 мол. % максимум проводимости приходится на образец с 10 мол.%. Энтальпия активации самодиффузии кислорода примерно равна 1 эВ, независимо от содержания оксида иттрия. Авторы заметили, что вероятность прыжка иона кислорода через барьер  $\text{Zr}^{4+}-\text{Y}^{3+}$  или  $\text{Y}^{3+}-\text{Y}^{3+}$  значительно ниже, чем через  $\text{Zr}^{4+}-\text{Zr}^{4+}$ . Авторы делают вывод, что повышенное содержание иттрия в оксиде циркония подавляет диффузию ионов кислорода, и это может быть связано с образованием ассоциатов иттрия и кислородных вакансий [44].

В работе 2007 г. исследовали ионную проводимость YSZ с содержанием допанта 8 мол.% и 4.5 мол.% полученного атмосферным плазменным напылением (APS) [55]. Проводимость полученных образцов изучали методом импедансной спектроскопии. Было обнаружено, что ионная проводимость увеличивается с увеличением температуры. Проводимость образцов, полученных с помощью APS, оказалась в 4 раза меньше, чем в объемных образцах. Энергия активации различается при температурах меньше и больше 700 °С, при этом при температурах более 700 °С оба образца имеют примерно одинаковую энергию активации: 0.85 эВ в образце с 8 мол.% и 0.89 эВ – в образце с 4.5 мол.%. Энергия активации складывается из энергии миграции и энергии распада ассоциата вакансии и атома допанта. При низких температурах энергия диссоциации этих ассоциатов равна 0.29 эВ для YSZ-8 и 0.16 эВ для YSZ-4.5. Энергия активации 4.5 % YSZ при температуре меньше 700 °С равна 1.05 эВ, больше 700 °С – 0.89 эВ. [55].

В работе 2004 г. [56] сравниваются результаты моделирования кубического  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного оксидом иттрия и оксидом магния методом DFT. При содержании  $\text{Y}_2\text{O}_3$  12.5 мол.% энергия формирования вакансии равна 0.6 эВ, энергия

миграции равна 0.7 эВ. При допировании оксида циркония оксидом магния энергия миграции при диффузии вакансии рядом с одним и тем же ионом магния понижалась с увеличением содержания допанта. При содержании MgO 6.25 мол.% энергия формирования вакансии равна 0.5 эВ, энергия миграции равна 0.5 эВ, что меньше, чем в YSZ. Автор также делает вывод, что кислородные вакансии, образовавшиеся вблизи примесных ионов, не принимают участия в диффузии, так как переход ионов кислорода на их место вызывает увеличение полной энергии кристалла.

В работе [57] методом импедансной спектроскопии были изучены образцы YSZ с содержанием  $Y_2O_3$  в интервале от 4 мол. % до 16 мол. %. Было отмечено, что энергия активации зависит от температуры. В частности, при  $T=380^\circ C$  энергия активации возрастает с 0.88 эВ до 1.23 эВ при увеличении содержания допанта в изученном интервале. При  $T=770^\circ C$  энергия активации становится меньше в интервале содержания  $Y_2O_3$  от 4 до 10 мол.% и увеличивается с 0.78 эВ до 1.23 эВ в изученном интервале содержания оксида иттрия. Величины миграционных барьеров зависят от близости к ним ионов допанта, чем они ближе – тем выше барьер. Таким образом, вакансии, находящиеся рядом с ионами  $Y^{3+}$  попадают в «ловушку», и для их освобождения требуется большая энергия.

В работе [58] взамен ранее принятой модели образования ассоциатов вакансий с ионами иттрия, которая применялась для объяснения возникающей нелинейности аррениусовской зависимости и разной энергии активации при разных температурах, была предложена более сложная модель – модель двух барьеров. В процессе миграции по кристаллу ионы кислорода преодолевают разные по величине энергетические барьеры. Их величина зависит от многих факторов: расположения вакансий, расположения ионов иттрия, которые могут воздействовать друг на друга даже на больших расстояниях. Усредняя величины энергетических барьеров, авторы предлагают рассматривать два барьера: с меньшей и с большей энергиями. Авторы пишут, что при случайном распределении ионов иттрия, более 92% вакансий будут иметь ион иттрия хотя бы соседом второго

порядка. Из этого следует, что при высоком содержании ионов иттрия в оксиде циркония свободные вакансии вряд ли вообще будут существовать. Австрийские ученые провели собственные эксперименты, используя метод импедансной спектроскопии. Самую высокую проводимость показал образец с 8% оксида иттрия. Авторы предположили, что все вакансии в образце свободны, и в процессе диффузии преодолевают два барьера. Полученные в ходе эксперимента температурные зависимости авторы описали на основе своей модели двух барьеров.

В модели двух барьеров проводимость описывается выражением:

$$\sigma T = \left( \frac{1}{\gamma_1 e^{-\frac{E_{a,1}}{k_B T}}} + \frac{1}{\gamma_2 e^{-\frac{E_{a,2}}{k_B T}}} \right)^{-1}, \quad (1.30)$$

где

$$\gamma_i = \frac{z^2 e_0^2 a_0^2 n_{V,tot} v_i^0}{k_B \beta_i}, \quad (1.31)$$

где  $\sigma$  - проводимость,  $a_0$  - средняя длина прыжка,  $n_V$  - концентрация вакансий,  $\beta_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i \tau_i} = \frac{\sum_i N_i}{\sum_i v_i}$   $N_i$  - количество прыжков через барьер  $i$ ,  $\tau_i$  - время нахождения

частицы на одном месте,  $v_i$  - частота прыжков.

В модели с образованием ассоциатов вакансии образуют ассоциаты с ионами иттрия, что приводит к уменьшению проводимости, так как для разрушения этих ассоциатов требуется дополнительная энергия.

$$\sigma T = 4e_0^2 \frac{D_0}{k_B} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \left( -\frac{1}{2} \left( \frac{n_{Y,tot}}{2} + \frac{1}{K} \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\left( \frac{n_{Y,tot}}{2} + \frac{1}{K} \right)^2 + \frac{2n_{Y,tot}}{K}} \right), \quad (1.32)$$

где  $K = \frac{n_{Y-V}}{n_{Y,free} n_{V,free}}$ ,  $n_{Y-V}, n_{Y,free}, n_{V,free}, n_{Y,tot}$  - концентрация ассоциатов, свободных ионов иттрия, свободных вакансий и всех ионов иттрия.

Авторы модели предположили, что высокие барьеры относятся к переходам между ионами Zr и Y, а маленькие - к переходам между двумя ионами циркония.

Вдобавок к этому, вакансии оказывают влияние друг на друга. Они отталкивают друг друга, и все прыжки, ведущие к уменьшению расстояния между двумя вакансиями, имеют повышенную энергию миграции, на 0.5 эВ больше, чем без такого взаимодействия. По подсчетам авторов, для YSZ-8 низкие барьеры имеют энергию 0.6 эВ, а высокие – 1.0-1.1 эВ. Оба барьера немного увеличиваются при увеличении содержания оксида иттрия [58].

Молекулярно-динамическое моделирование стабилизированного иттрием оксида циркония было проведено в работе [43]. Авторы использовали две модели YSZ: со случайным распределением ионов иттрия и с таким распределением, чтобы в структуре было как можно больше ионов иттрия, находящихся по соседству друг с другом. Так же они использовали три разных набора параметров для потенциала. Как оказалось, параметры сильно влияют на результаты расчета. По результатам получилось, что ионная проводимость падает при увеличении содержания оксида иттрия с 8% до 20%. Максимальная проводимость при одном наборе параметров у модели с 8% оксида иттрия, при другом наборе – при 11% оксида иттрия. Энергия активации при одном наборе параметров близка к 0.2 эВ, при другом – к 0.8 эВ. Также у модели со случайным распределением ионов иттрия проводимость выше, чем у модели с парами ионов иттрия. Координационные числа ионов иттрия меньше, чем циркония, что говорит о нахождении большего числа кислородных вакансий около ионов иттрия. Было показано, что чем больше ионов иттрия в системе находятся рядом друг с другом, тем меньше проводимость [43].

В исследовании [47] методом молекулярной динамики моделировали фазовый переход кубического YSZ в тетрагональный путем нагревания тетрагональных моделей. Было обнаружено, что фазовый переход происходит только у моделей с содержанием  $Y_{O_{1.5}}$  меньше 0.018, также был обнаружен гистерезис между нагреванием и остыванием. Максимальное значение коэффициента самодиффузии в зависимости от содержания допанта приходится на модель с содержанием  $Y_{O_{1.5}}$  равным 0.2. Энергия активации возрастает с



увеличением содержания оксида иттрия и при содержании  $Y_{0.2}O_{1.5}$  составляет 50 кДж/моль, т.е. 0.518 эВ [47].

В работе [59] авторы подобрали набор параметров к потенциалу Бакингема для моделирования фазового перехода кубического YSZ в тетрагональный и наоборот методом молекулярной динамики. С этим набором параметров они также рассчитали коэффициенты диффузии при вариации температуры в модели YSZ с содержанием  $Y_2O_3$  8 мол.%. Энергия активации в их модели равна 0.473 эВ. Авторы отмечают, что модель на основе потенциала Бакингема-Кулона имеет ограничения при моделировании структуры и динамики YSZ, в частности, значение энергии активации получается заниженным по сравнению с экспериментальным примерно в 2 раза. Тем не менее, авторы отмечают, что фазовый переход при изменении температуры при низком (1-2 мол.%) содержании допанта происходит путем небольшого смещения атомов со своих позиций, то есть бездиффузного или мартенситного превращения. Этот процесс является фазовым переходом первого рода. Авторы определили, что фазовый переход при изменении содержания допанта также является переходом первого рода. При переходе может образовываться двухфазная (кубическая с вкраплениями тетрагональной) система. По данным, полученным авторами, кубическая структура стабильна при комнатной температуре при содержании  $Y_2O_3$  4 мол.%, а при  $T=800$  К стабильна при содержании  $Y_2O_3 \approx 1.5$  мол.%.

В статье [49], методами DFT и кинетического Монте-Карло исследовали диффузию кислорода в YSZ. Молекулярная динамика Кара-Паринелло и DFT были использованы для нахождения миграционных барьеров диффузии через  $Zr^{4+}$ - $Zr^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ - $Y^{3+}$  и  $Y^{3+}$ - $Y^{3+}$ . Они получились равными 0.58, 1.29 и 1.86 эВ соответственно. Эти барьеры использовались в расчетах методом кинетического Монте-Карло для нахождения коэффициентов диффузии при разном содержании оксида иттрия. Кинетический метод Монте-Карло (КМС) здесь реализован так: на каждом шаге рассчитываются вероятности всех возможных прыжков, используя полученные в DFT данные о величинах энергетических барьеров. Далее с помощью

случайного выбора с учетом рассчитанных вероятностей определяется направление прыжка на данном шаге.

Максимум проводимости при  $T=1200\text{K}$  пришелся на модель с содержанием оксида иттрия 10 %, а при  $T=1000\text{ K}$  обнаружен при содержании  $\text{Y}_2\text{O}_3$  9 мол.%. Авторы также вывели формулу для зависимости коэффициента диффузии от содержания оксида иттрия.

$$D_O = \left( \frac{C_V}{1 - C_V} \right) \left\{ ((1 - x)^2 u_{ZrZr} + 2x(1 - x)u_{ZrY} + x^2 u_{YY}) \cdot 6 \cdot \frac{a^2}{6} \right\}, \quad (1.33)$$

где  $C_V$  - концентрация вакансий,  $x$  – концентрация ионов иттрия,  $a$  – длина прыжка иона кислорода,  $u_{ZrZr}, u_{ZrY}, u_{YY}$  - частоты прыжков через соответствующие барьеры.

Энергия активации самодиффузии возрастает при увеличении содержания допанта. Соотношение количества прыжков через барьер  $\text{Y}^{3+}-\text{Y}^{3+}$  к количеству прыжков через барьер  $\text{Zr}^{4+}-\text{Zr}^{4+}$  возрастает с увеличением содержания  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . При этом при высоком содержании допанта возрастает количество недиффузионных прыжков, то есть обратных прыжков, не приводящих к увеличению коэффициента диффузии [49].

Как говорилось ранее, структуру YSZ можно представить в виде тетраэдров, в которых вершины – ионы циркония или иттрия, а в центре – ионы кислорода или вакансии. В работе [50] методом DFT рассчитали энергетические барьеры  $\text{Zr}^{4+}-\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}-\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}-\text{Y}^{3+}$  с учетом влияния атомов, составляющих два, имеющих общее ребро соседних тетраэдра, а затем, исходя из этих данных, по тому же алгоритму, что и в [49], методом кинетического Монте-Карло изучили зависимость коэффициентов диффузии от содержания оксида иттрия. При температурах от 750 до 1200 К максимальное значение показали модели с содержанием  $\text{Y}_2\text{O}_3$  7-8 мол.%, а при  $T$  равной от 1350 до 1500 К модели с содержанием  $\text{Y}_2\text{O}_3$  8-9 мол.%. Энергия активации возрастает с увеличением содержания  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , и при этом зависит от температуры, равняясь 0.8 эВ при  $T < 1050\text{ K}$ , и 1 эВ при  $T > 1050\text{ K}$ . Также авторы

рассчитали энергию связывания иона иттрия с вакансией и другим ионом иттрия. Наибольшая энергия была найдена в случае, когда ион иттрия и вакансия – соседи второго порядка [50].

В работе [42] диффузия ионов кислорода в YSZ исследовалась методом молекулярной динамики, используя потенциал Бакингема с кулоновским взаимодействием. Использовалась модель NPT ансамбля. Из графика зависимости координационных чисел Zr и Y от содержания оксида иттрия оказалось, что вакансии предпочитают находиться рядом с ионами циркония и имеют высокую энергию связывания с ионами иттрия, находящимися на позиции второго соседа. Энергия активации возрастает с 0.6 эВ до 1.0 эВ при увеличении содержания  $Y_2O_3$  с 5 до 25 % и не зависит от температуры. Максимальное значение коэффициента диффузии – у модели с 8 мол.% допанта. Авторы сосчитали величины энергетических барьеров при разных наборах соседей первого порядка у иона кислорода. На рис. 8а энергия миграции 0.3 эВ, 8b – 0.2 эВ, 8с – 0.4 эВ, 8d – 0.85 эВ, 8е – 2.04 эВ [42].

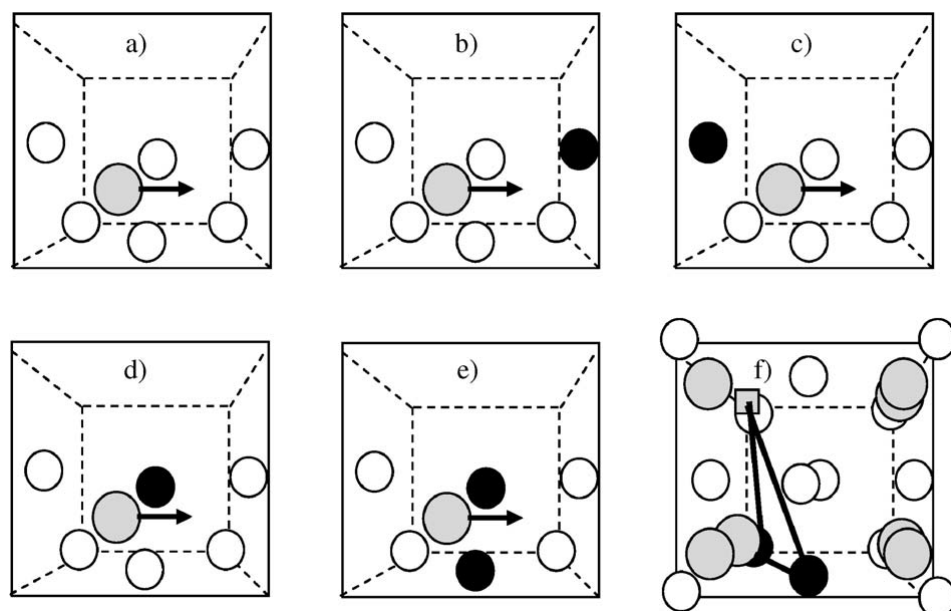


Рис. 8. Ион кислорода (серый) мигрирует через различные барьеры  $Zr^{4+}$  (белый) и  $Y^{3+}$  (черный) [42].

В работе [45] авторы подобрали новый набор параметров для потенциала Бакингема. В качестве целевых значений они использовали параметр решетки, характеристики упругости решетки, диэлектрическую проницаемость и фононные частоты кубического  $ZrO_2$ , тетрагонального  $ZrO_2$  и кубического YSZ. С этими параметрами авторы моделировали кубический и аморфный YSZ. В обоих случаях максимальная проводимость показывала модель с 8%  $Y_2O_3$ . Предэкспоненциальный множитель  $D_0$  в кубической модели равен  $5.83 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ , а энергия активации 0.59 эВ. В аморфном YSZ эти показатели равны  $3.56 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  и 0.45 эВ соответственно [45].

В работе [48] методом молекулярной динамики с потенциалом Бакингема-Кулона исследовали диффузию ионов кислорода в монокристаллах и бикристаллах YSZ. Использовалась модель NPT ансамбля. Монокристалл исследовался при температурах от 1000 до 2000 К. Максимум проводимости при разных температурах показывали разные модели. При  $T = 1000\text{-}1200$  К оптимальное содержание  $Y_2O_3$  4%, при 1400-1800 К – 6%, при 2000 К – 8%. Энергия активации диффузии возрастает с 0.3 эВ до 0.6 эВ при увеличении содержания оксида иттрия с 2 до 20% и не зависит от температуры [48].

В статье [46] методом молекулярной динамики, используя потенциал Бакингема с кулоновским взаимодействием, исследовали влияние состава и температуры на ионную проводимость YSZ. Авторы сравнивали результаты, полученные с тремя разными наборами параметров потенциала, взятыми из литературы. Модель с одним из них, а именно с подобранным в [45], оказалась нестабильной при высоких температурах. Использовалась модель NVT ансамбля. Расчет координационных чисел показал, что вакансии чаще находятся рядом с ионами циркония. Максимальная проводимость с обоими наборами параметров пришлась на модель с 5 мол.%  $Y_2O_3$ , при этом с первым набором параметров значения коэффициентов диффузии примерно в 2 раза меньше, чем со вторым. Энергия активации с первым набором увеличивается с 0.5 до 0.8 эВ при изменении содержания  $Y_2O_3$  с 4 до 12 мол.%, а со вторым растет с 0.37 до 0.53 эВ. Таким

образом, один из наборов дает низкие коэффициенты диффузии и высокую энергию активации, а другой – наоборот [46].

Еще одним фактором, влияющим на подвижность носителей заряда в ТОТЭ, является внешнее электрическое поле. Электрическое поле, действуя по-разному на ионы различных типов, может искажать структуру диэлектрика и изменять как структурные, так и энергетические параметры переходных состояний активируемой диффузии или даже деформировать локальные структуры, возникающие вблизи кислородных вакансий и/или ионов допанта, изменяя частоту диффузионных скачков. Таким образом, помещение электролита в статическое или переменное электрическое поле также может влиять на подвижность носителей и, таким образом, являться дополнительным фактором, позволяющим влиять на рабочую температуру.

Влияние электрического поля на YSZ было исследовано в нескольких экспериментальных работах. В работе [60] было показано, что при воздействии на YSZ постоянного напряжения 1-15 В, кристалл начинает проявлять свойства электронной проводимости. В работе [61] было исследована зависимость проводимости YSZ от частоты переменного тока в диапазоне 1-10<sup>5</sup> Гц. Проводимость зависит от частоты по степенному закону, причем степень равняется 0.85 при низких частотах и 0.64 при высоких. Частота перехода от одной степени к другой, в свою очередь, зависит от температуры и имеет энергию активации, равную энергии активации электропроводности.

В экспериментальной работе [62] не было обнаружено заметного влияния электрического поля на диффузное рассеяние в дифракционной картине образца YSZ размерами 7x7x7 мм<sup>3</sup>, однако напряженность поля не превышала 20 В/см, что, возможно слишком мало для проявления эффекта. В работах [63, 64] был показан метод быстрого получения образцов YSZ с помощью электрического поля (flash sintering), а также было отмечено резкое повышение проводимости в ходе спекания.

Измерения электрической проводимости методом импедансной спектроскопии показали, что при воздействии постоянного поля 30-70 В/см, образец начинает проявлять электропроводность р-типа из-за образования ионов  $O^-$ , которые можно рассматривать как «дырки». Число переноса ионов кислорода понижается с увеличением напряженности поля, в то время как число переноса «дырок» увеличивается [65].

Резонансный отклик проводимости на воздействие переменного тока в СВЧ-диапазоне во внешнем магнитном поле был обнаружен в работе [66] в кристаллах  $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ .

Из литературного обзора видно, что результаты, полученные в разных работах, различаются. Нет согласия по расположению максимума на зависимости коэффициента диффузии от содержания допанта, нет согласия по зависимости энергии активации от содержания допанта, причем в МД работах значения получаются ниже экспериментальных примерно в 2 раза. Разница значений энергии активации диффузии  $O^{2-}$  в разных работах хорошо видна на Рис. 9.

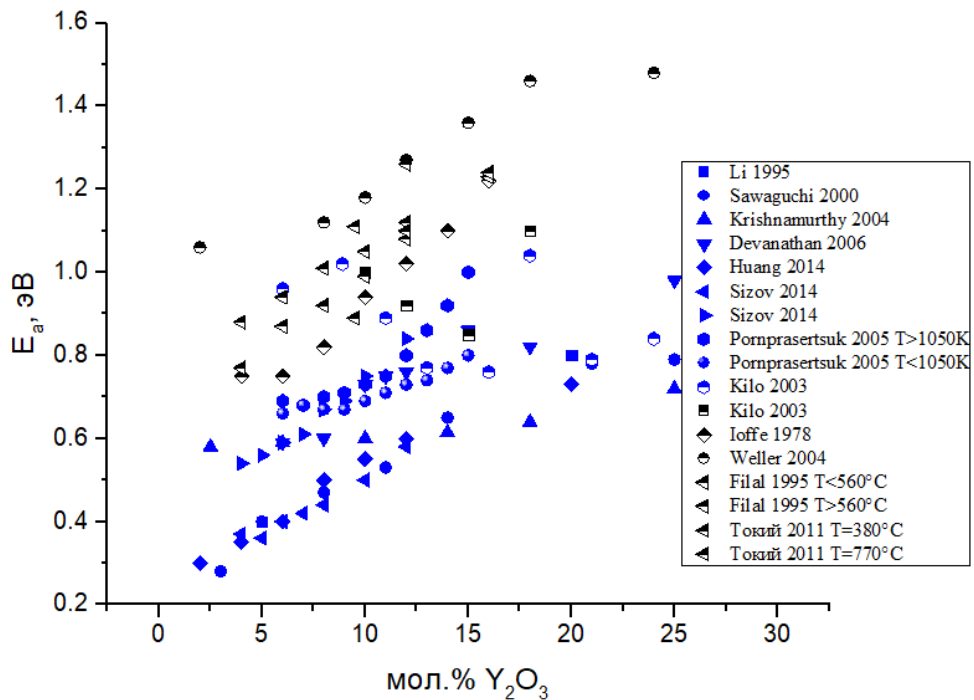


Рис. 9. Значения энергий активации, найденные в предыдущих экспериментальных (черные символы) и теоретических (синие символы) работах.

В некоторых работах энергия активации менялась при изменении температуры, в других такого эффекта не было обнаружено. Все, кто исследовал YSZ методом молекулярной динамики использовали классический потенциал Бакингема. В разделе 3.1. будет показано, что потенциал Бакингема не может одновременно точно определять зависимости параметра решетки, коэффициента диффузии, энергии активации от содержания допанта. Также в статье [67] отмечалось, что относительно большая доля химических связей в оксиде циркония и YSZ имеет ковалентный характер, причем эта доля увеличивается с увеличением числа атомов допанта. Как было отмечено в работе [59], потенциал Бакингема не учитывает этого.

Влияние электрического поля на диффузию в YSZ не изучено, нами не было найдено ни одного МД исследования на эту тему.

Данная работа посвящена исследованию влияния электрического поля, как постоянного, так и переменного, на ионную проводимость YSZ. Целью работы является, во-первых, установление активационных параметров ионной подвижности в зависимости от состава и температуры и, в частности, существования экстремальных зависимостей этих величин. Во-вторых, мы изучаем детали механизма движения ионов, образующих кислородные вакансии и координационную сферу ионов допанта. В частности, в отличие от предшествующих работ, исследуется собственный коэффициент диффузии вакансий, и диффузионное поведение вакансий сопоставляется с влиянием допанта на температурные зависимости ионной подвижности. В-третьих, мы исследуем влияние внешнего электрического поля на механизм движения кислородных вакансий при вариации температуры и состава ТОТЭ.

Результаты, представленные в разделе 3.1 были частично опубликованы в статье [68], результаты из раздела 3.2 были опубликованы в статье [69], а результаты из раздела 3.3 – в статье [70]. Программа, использовавшаяся для анализа молекулярно-динамических траекторий (подробнее в разделе 2.5), была зарегистрирована [71].

## 2. Методика исследования

### 2.1. Молекулярная динамика

Метод молекулярной динамики основан на расчете траекторий движения атомов и молекул исходя из классических уравнений движения Ньютона. Из анализа получаемых траекторий можно рассчитывать различные физико-химические свойства моделируемого вещества. Лучше всего молекулярная динамика подходит для больших систем, в которых квантовыми эффектами можно пренебречь.

Обычно молекулярно-динамическое (МД) моделирование разделяется на этапы:

1. Минимизация энергии системы для устранения высокоэнергетических структур, препятствующих МД расчету;
2. Уравновешивание системы, т.е. приведение ее к состоянию, в котором распределения свойств близки к термодинамическим средним или медленно изменяются во времени в соответствии с кинетикой протекающих процессов;
3. Молекулярно-динамическая эволюция системы с накоплением мгновенных значений изучаемых свойств.

Frenkel и Smit в своей книге [72] сравнивали процесс молекулярно-динамического моделирования с проведением реального эксперимента. Процесс подготовки к непосредственно эксперименту очень важен, многие ошибки совершаются на этом этапе. Также и в МД моделировании основному расчету, из которого будут извлекать необходимые данные, предшествует важный процесс подготовки к нему.

Алгоритм молекулярно-динамической программы выглядит так:

1. Инициализация (задание структуры, термодинамического ансамбля);



2. Расчет сил между частицами;
3. Интегрирование уравнений движения;
4. Шаг по времени;
5. Расчет физико-химических величин в данный момент времени;
6. Назад к шагу 2, до тех пор, пока не будет достигнуто требуемое время моделирования.

Ниже каждый шаг будет рассмотрен подробнее.

Моделирование проводилось в программе LAMMPS [73]. LAMMPS — это известный программный код молекулярной динамики, которая моделирует ансамбль частиц в жидком, твердом или газообразном состоянии. Программа может моделировать атомные, полимерные, биологические, металлические, зернистые и крупнозернистые системы, используя различные силовые поля и граничные условия.

## 2.2. Инициализация

### 2.2.1. Задание структуры

Модельной системой являлась кубическая суперячейка  $5 \times 5 \times 5$  с трехмерными периодическими условиями. Это означает, что заданная ячейка бесконечно повторяется в направлениях  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . Учитываются взаимодействия атомов только с ближайшей ячейкой в каждом направлении, такой подход называют приближением минимального отображения. Параметр решетки, зависящий от температуры и содержания допанта, во всех NVT расчетах определялся по формуле, предложенной в работе [74]:

$$a = 0.2 * X_{Y_2O_3} + 5.1063, \quad (2.1)$$

где  $a$  – параметр решетки,  $X_{Y_2O_3}$  – мольная доля  $Y_2O_3$ .

При моделировании идеальной структуры  $ZrO_2$  ячейка содержала 500 атомов  $Zr$  и 1000 атомов кислорода, образующих кубическую ГЦК решетку. Для

моделирования допированного оксида часть атомов Zr замещалась на атомы Y. Количество атомов Y варьировалось в различных компьютерных экспериментах и составляло от 30 до 136. Начальные положения ионов выбирались случайно при условии, что два иона  $Y^{3+}$  не были ближайшими соседями. Вблизи каждого второго атома Y один из атомов кислорода, выбранный случайно, удалялся для моделирования кислородной вакансии. Перед началом МД моделирования координаты всех атомов и вакансий соответствовали координатам идеальной ГЦК решетки (Рис. 10).

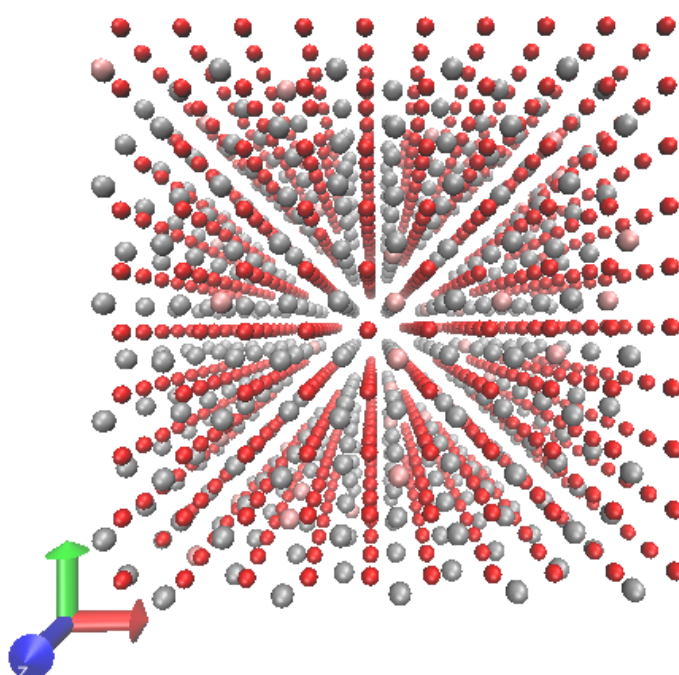


Рис. 10. Структура YSZ, использованная в моделировании (серым цветом обозначены  $Zr^{4+}$ , розовым –  $Y^{3+}$ , красным  $O^{2-}$ ).

### 2.2.2. Термодинамические ансамбли, термостаты и баростаты

Термодинамические условия, в которых проводится МД моделирование системы, принято называть термодинамическим ансамблем. В число стандартных термодинамических ансамблей входят:

1. NVE-ансамбль (система с постоянным числом частиц  $N$  в постоянном объеме  $V$  при постоянной полной энергии  $E$ ). Этот ансамбль называют микроканоническим. Применяется он редко, поскольку подразумевает полную изоляцию системы от окружающей среды.

2. NVT-ансамбль (система с постоянным числом частиц  $N$  в постоянном объеме  $V$  при постоянной температуре  $T$ ). Этот ансамбль называют каноническим. Давление в системе с таким ансамблем не зафиксировано, и может меняться в ходе моделирования.

3. NPT-ансамбль (система с постоянным числом частиц  $N$  при постоянном давлении  $P$  и постоянной температуре  $T$ ). Этот ансамбль называют изобарно-изотермическим. Объем системы с таким ансамблем меняется так, чтобы давление оставалось неизменным.

Алгоритмы для поддержания постоянной температуры называют термостатами, а постоянного давления – баростатами.

Температура системы рассчитывается по формуле:

$$T = \frac{E_k}{Nk_B} \frac{2}{dim}, \quad (2.2)$$

$$E_k = \sum_1^N mv^2, \quad (2.3)$$

где  $E_k$  – общая кинетическая энергия системы;  $N$  – количество атомов;  $k_B$  – константа Больцмана;  $dim$  – размерность системы ( $dim = 3$  во всех проведенных расчетах);  $m$  – масса атома;  $v$  – скорость атома.

Таким образом, температура напрямую зависит от скоростей частиц в системе. Идея одного из самых популярных термостатов – термостата Берендсена [75] – основана именно на этом. Состоит она в том, чтобы масштабировать скорости на каждом шаге таким образом, чтобы общая температура  $T$  системы снижалась с помощью процесса первого порядка до желаемой температуры  $T_0$ :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau}. \quad (2.4)$$

Это уравнение скорости приводит к экспоненциальному уменьшению отклонения температуры от  $T_0$  до нуля с постоянной времени  $\tau$ . Масштабирующий коэффициент  $\lambda$  для скоростей задается формулой:

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right), \quad (2.5)$$

где  $T$  определяется кинетической энергией, найденной после обновления скоростей на обычном динамическом этапе. При наименьшем возможном значении постоянной времени  $\tau = \Delta t$  масштабирование завершено, и поддерживается необходимая температура. Это соответствует изокинетическому термостату Гаусса, который создает канонический ансамбль в конфигурационном пространстве. В нем  $\lambda^2 = \frac{T_0}{T}$ , это самый простой и грубый вид термостата. Для  $\tau$ , намного превышающего время внутренней корреляции для внутреннего обмена энергией, масштабирование не имеет эффекта, и получается микроканонический ансамбль. Это подтверждается колебаниями кинетической и потенциальной энергии: при малом  $\tau$  кинетическая энергия не колеблется, но колеблется потенциальная энергия; по мере увеличения  $\tau$  колебания кинетической энергии возникают за счет снижения колебаний потенциальной энергии, становясь равными и противоположными при большом  $\tau$ . Таким образом, при  $\tau \rightarrow \infty$  генерируемые распределения физических величин не точно соответствуют каноническому ансамблю [76].

Еще один популярный вид термостата – термостат Нозе-Гувера [77-79]. Его используют при необходимости точных расчетов, так как он правильно воспроизводит канонический ансамбль. Вводится дополнительная переменная  $\eta$ , которая является коэффициентом, масштабирующим скорости. Она имеет связанный с ним “импульс”  $p_\eta = Q\dot{\eta}$ , где  $Q$  - это “масса” дополнительной степени свободы. Уравнения движения таковы:

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \quad (2.6)$$

$$\dot{p}_i = F_i - p_i \frac{\dot{p}_\eta}{Q}, \quad (2.7)$$

$$\dot{p}_\eta = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} - nk_B T. \quad (2.8)$$

Отклонение температуры от желаемой определяет производную от коэффициента масштабирования скорости по времени, а не сам коэффициент масштабирования, как в случае термостата Берендсена. Это делает уравнения движения обратимыми во времени и позволяет вычислить распределение в фазовом пространстве. С другой стороны, практический недостаток заключается в том, что регулирование температуры теперь представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка во времени, что приводит к осцилляциям температуры при приближении к равновесию. Гувер показывает, что равновесное распределение в фазовом пространстве задается формулой

$$f(r, p, \eta, p_\eta) \propto \exp \left\{ -\beta \left( V(r) + \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} Q \eta^2 \right) \right\}, \quad (2.9)$$

которая является канонической [79]. Дополнительная переменная статистически не зависит от положений и скоростей.

Термостат Нозе-Гувера требует больших вычислительных ресурсов, чем термостат Берендсена и требует больше времени для уравнивания системы. Однако, он позволяет получить правильный канонический ансамбль и поэтому именно он был выбран для расчетов в этой работе.

Баростаты Берендсена и Нозе-Гувера работают по сходным алгоритмам. Баростат Берендсена основан на регулировании давления путем масштабирования объема.

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau_p} (P_0 - P), \quad (2.10)$$

где  $\tau_p$  - постоянная времени,  $P_0$  – желаемое давление. Предполагая, что известна изотермическая сжимаемость  $\beta_T = -(1/V)\partial V/\partial P$ , масштабируем координаты и объем,

$$\mathbf{r}' = \chi \mathbf{r}, \quad (2.11)$$

$$V' = \chi^3 V, \quad (2.12)$$

на каждом шагу по времени с коэффициентом масштабирования  $\chi$ , который равен:

$$\chi^3 = 1 - \beta_T \frac{\Delta t}{\tau_p} (P_0 - P). \quad (2.13)$$

Поскольку сжимаемость вводится в алгоритм только в сочетании с постоянной времени, ее значение не обязательно должно быть точно известно [76]. Как и термостат Берендсена, баростат не генерирует правильного NPT ансамбля, но достаточно прост в реализации и не требует больших вычислительных мощностей.

Уравнения движения для координат и импульса в баростате Нозе-Гувера предложены Martyna и соавторами [80].

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{r}_i, \quad (2.14)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \left(1 + \frac{d}{dN}\right) \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{p}_i - \frac{p_\eta}{Q} \mathbf{p}_i, \quad (2.15)$$

где  $N$  – количество частиц, переменные  $\eta, p_\eta, Q$  взяты из уравнений термостата. Баростат задается переменными  $\epsilon, p_\epsilon, W$ .  $\epsilon$  определено как логарифм объема системы

$$\epsilon = \ln\left(\frac{V}{V(0)}\right), \quad (2.16)$$

где  $V(0)$  это объем при  $t=0$ ,  $W$  – это «масса», связанная с  $\epsilon$ ,  $p_\epsilon$  это «импульс», связанный с  $\epsilon$ .

В этой работе термодинамическая система представляла собой NVT или 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 участок траекторий длительностью 100 пс при расчете диффузионных параметров не учитывался. Был исследован диапазон температур от 873 до 1273 К в расчетах из разделов 3.2 и 3.3 и от 1273 до 1673 К в расчетах из раздела 3.1. Давление во всех NPT расчетах равнялось 1 бар. Для поддержания температуры использовался термостат Нозе-Гувера с характеристической постоянной 0.01 пс, а для поддержания давления – баростат Нозе-Гувера с характеристической постоянной 0.1 пс.

### 2.3. Расчет сил между частицами

Взаимодействие между атомами кислорода и металла допированного оксида описывалось суммой классического парного потенциала Бакингема и кулоновского потенциала:

$$U_{ij} = A e^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} - \frac{C}{r_{ij}^6} + k \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}, \quad (2.17)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ,  $Q_i$  заряды атомов;  $A, \rho, C$  - эмпирические параметры,  $k$  – кулоновская постоянная.

Потенциал Бакингема - это формула, предложенная Ричардом Бакингом [81], которая описывает обменное отталкивание и энергию Ван-дер-Ваальса атомов как функцию межатомного расстояния. Бакингом предложен ее как упрощение потенциала Леннарда-Джонса в теоретическом исследовании уравнения состояния для газообразного гелия, неона и аргона. Как объяснено в оригинальной статье Бакингема, отталкивание происходит из-за взаимопроникновения замкнутых электронных оболочек. Таким образом, существует некоторое обоснование выбора

отталкивающей части потенциала в качестве экспоненциальной функции. Потенциал Бакингема широко используется при моделировании диффузии в твердых телах методом молекулярной динамики.

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 этих параметров сильно влияют на результаты расчета. Это было отмечено в нескольких работах, в которых сравнивались значения, получаемые с разными наборами параметров [43, 46].

Как было показано в литературном обзоре энергия активации диффузии в теоретических работах получается значительно ниже, чем в экспериментах. Возможно, что расхождение между экспериментальными и теоретическими значениями энергии активации объясняется тем, что потенциальные параметры, описывающие взаимодействие между ионами и атомами твердого электролита подбирались по структурным характеристикам кристаллической ячейки для модельных систем небольшого размера или отдельных атомных пар. Возможность получать методом МД близкие к эксперименту значения энергии активации значительно улучшила бы точность модели, а использование при этом достаточно простого потенциала Бакингема позволило бы добиться этого без увеличения необходимых компьютерных ресурсов. Было решено подобрать такой набор потенциальных параметров потенциала Бакингема, чтобы получить близкую к эксперименту энергию активации в МД моделировании.

Для этого мы воспользовались алгоритмом Монте-Карло, аналогично описанным в статье [82]. Для получения референсных значений проводился периодический DFT расчет энергии барьеров прохождения кислородных ионов через направления  $Zr^{4+}-Zr^{4+}$ ,  $Zr^{4+}-Y^{3+}$ ,  $Y^{3+}-Y^{3+}$ . Расчеты проводились в программе *Quantum Espresso* [83-85] с использованием метода NEB (nudged elastic band) [86-88]. Начальная и конечная реплики для NEB отличались положением одного



прыгающего через соответственный барьер иона. Помимо них, программа автоматически генерировала десять промежуточных реплик. Общая энергия каждой реплики рассчитывалась методом DFT с функционалом PBE. Использовалось «размытие» по схеме Гаусса с параметром 0.03 Ридберга. Параметры “ultrasoft” псевдопотенциалов Zr, Y и O для моделирования взяты из библиотеки PSlibrary [89].

Найденные значения энергий барьеров и параметр решетки YSZ, рассчитанный по формуле из [90] затем были использованы в качестве набора целевых значений. Для оптимизации потенциальных параметров использовался метод имитации отжига. На каждом цикле оптимизации в программе LAMMPS методом NEB определялись энергии барьеров (рассчитанные на основе оптимизируемых потенциалов), а также коротким (2 пс) МД моделированием определялся параметр решетки при содержании  $Y_2O_3$ , равном 4.6% и температуре 1073К. Оптимизируемая функция представляла собой взвешенную сумму квадратов отклонений между рассчитанными значениями и результатами DFT:

$$S = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\chi_{i,DFT} - \chi_{i,MD}}{\sigma_i} \right)^2, \quad (2.18)$$

где  $n$  – количество значений в наборе;  $\chi_i$  – значение из набора,  $\sigma_i$  – «вес» ошибки конкретного значения ( $\sigma_i = 0.01 \text{ \AA}$  для параметра решетки, 0.05 эВ для энергий). Вероятность принятия текущего набора потенциальных параметров соответствовало алгоритму Метрополиса:

$$P_\alpha = \min(1, \exp(-\beta\Delta S)), \quad (2.19)$$

где  $\beta = 1/T$ ,  $T$  – температура. На первой итерации она была равна 1000, а затем на каждой итерации уменьшалась на 0.1%.

Новые потенциальные параметры на каждой итерации рассчитывались на основе равномерно распределенного случайного отклонения от действующего значения:

$$p_{i+1} = p_i + \delta p_{i,max} * (2 * rand(0, 1) - 1), \quad (2.20)$$

где  $\delta p_{i,max}$  – это максимально возможное изменение параметра.

Следуя работе [82], в ходе расчета средняя величина  $P_\alpha$  поддерживалась на уровне 30%, путем уменьшения или увеличения  $\delta p_{i,max}$  в пределах 3% на каждой итерации. В качестве стартовых значений параметров использовались различные варианты опубликованных параметров либо случайные значения. Было выполнено несколько десятков оптимизаций с различными начальными точками, по результатам которых было выбрано несколько наиболее удачных наборов параметров. Подробнее об этом написано в разделе 3.1.

Радиус отсечки короткодействующей части потенциала выбирался так, чтобы обеспечить выполнение приближение минимального отображения (то есть, чтобы учитывать взаимодействие только с одной ближайшей ячейкой) и был равен 12 Å или более. Использовались стандартные алгоритмы учета трехмерных периодических условий.

Кулоновское взаимодействие оценивалось с помощью алгоритма PPPM. Particle-Particle-Particle-Mesh (PPPM) [91] — это метод суммирования Эвальда на основе преобразования Фурье для расчета потенциалов в моделировании  $N$  тел. Потенциал может быть электростатическим потенциалом среди  $N$  точечных зарядов, то есть молекулярной динамикой, гравитационным потенциалом среди  $N$  частиц газа в гидродинамике сглаженных частиц или любой другой полезной функцией. Он основан на методе сетки частиц, где заряды частиц интерполируются на узлы сетки, и рассчитывается потенциал между узлами этой сетки. Эта интерполяция вносит ошибки в расчет силы, особенно для частиц, которые находятся близко друг к другу. По существу, частицы вынуждены иметь более низкое пространственное разрешение во время расчета силы. Алгоритм PPPM пытается исправить это, вычисляя потенциал путем прямого суммирования для частиц, которые находятся близко, и через метод сетки частиц для частиц, которые разделены некоторым расстоянием.

## 2.4. Интегрирование уравнений движения

Стандартный алгоритм интегрирования уравнений движения – алгоритм Верле. Этот алгоритм выводится из следующих соображений. Сначала разложим в ряд Тейлора координату  $r$  относительно изменения времени  $\Delta t$ :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4), \quad (2.21)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4). \quad (2.22)$$

Суммируя два уравнения, получаем:

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4), \quad (2.23)$$

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2. \quad (2.24)$$

Алгоритм Верле не использует скорость для расчета новой позиции.

Скорость может быть рассчитана из траектории по формуле:

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t)\Delta t + O(\Delta t^3), \quad (2.25)$$

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2). \quad (2.26)$$

Это выражение для скорости является точным только для порядка  $\Delta t^2$ . Однако можно получить более точные оценки скорости (и, следовательно, кинетической энергии), используя алгоритмы, подобные алгоритму Верле.

Теперь, когда мы вычислили новые позиции, мы можем отбросить позиции в момент времени  $t - \Delta t$ . Текущие позиции становятся старыми позициями, а новые позиции становятся текущими позициями.

Алгоритм Leap Frog [91], эквивалентный алгоритму Верле, рассчитывает скорости на середине шага времени ( $\Delta t/2$ ) и использует их для расчета новой позиции. Определим скорости на середине шага:

$$v(t - \Delta t/2) \equiv \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t}, \quad (2.27)$$

$$v(t + \Delta t/2) \equiv \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t}, \quad (2.28)$$

Из последнего уравнения сразу получаем выражение для новой позиции, основанное на старой позиции и скоростях:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t + \Delta t/2). \quad (2.29)$$

Недостаток этого алгоритма состоит в том, что скорости и координаты определены в разном времени. В результате этого, кинетическая и потенциальная энергия тоже определены в разном времени, и посчитать полную энергию напрямую из алгоритма Leap Frog нельзя.

Можно представить алгоритм Верле в форме, использующей координаты и скорости в одном и том же времени. Алгоритм velocity Verlet [92] выглядит так:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2, \quad (2.30)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m}\Delta t. \quad (2.31)$$

В этом алгоритме мы рассчитываем новые скорости только после того, как рассчитаны новые позиции и новые силы. Этот алгоритм тоже эквивалентен алгоритму Верле.

В этой работе использовался алгоритм интегрирования Velocity Verlet с шагом интегрирования 0.1 фс. Время интегрирования составляло 2 нс (разделы 3.2 и 3.3) и от 4 до 6 нс (раздел 3.1) с шагом записи МД траекторий 5 фс.

## 2.5. Анализ траекторий

Расчет среднеквадратического отклонения (mean square displacement, MSD) ионов  $O^{2-}$  в зависимости от времени проводился внутренними командами

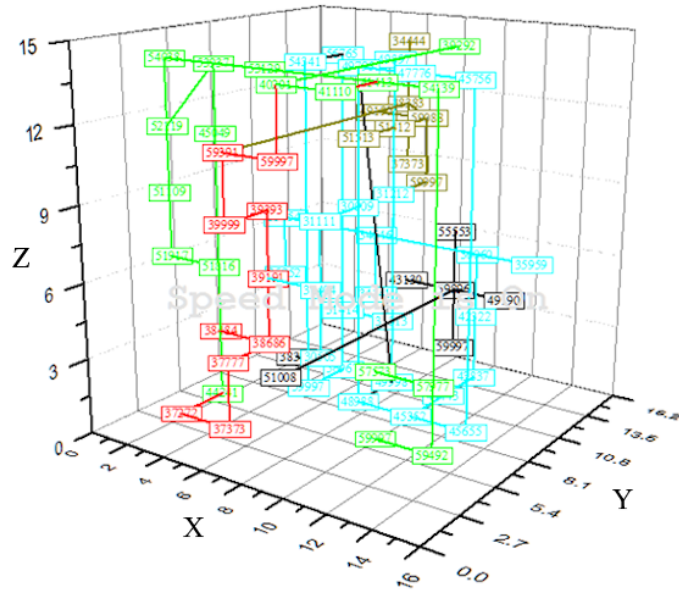
LAMMPS. После линейной аппроксимации зависимости MSD-t по величине угла наклона линии определялся коэффициент диффузии по формуле:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{MSD}{t}. \quad (2.32)$$

Следует отметить, что коэффициенты диффузии, определенные в этой работе, ближе (хотя и не полностью идентичны из-за наложенного электрического поля) по своему определению к коэффициенту диффузии трейсера (помеченной каким-либо образом частице), который связан с теоретическим коэффициентом самодиффузии как  $D_{sd} = D^*/f$ , где  $f$  - коэффициент корреляции трейсера, равный 0.78146 для идеальной решетки fcc [93].

Молекулярно-динамические траектории, полученные в результате моделирования, о которых говорится в разделе 3.2., подвергались дальнейшему анализу, для чего была разработана специальная программа на языке Fortran90 “VacancyDiffusion” [71]. Анализ траекторий состоял в определении отклонений атомов от начальных положений и определения положений кислородных вакансий. Определение положения кислородных вакансий выполнялось просмотром всех тетраэдрических структур, образованных атомами циркония и иттрия. В случае, когда внутри искаженного тетраэдра не обнаруживался атом кислорода, центр тетраэдра считался положением вакансии. Совокупность координат вакансий в зависимости от времени представляла траекторию движения кислородной вакансии. Поскольку число вакансий в различных запусках составляло от 15 до 68, в результате одного расчета получалось до 68 траекторий, что позволяло найти усредненные диффузионные характеристики движения вакансий. Типичные траектории движения кислородных вакансий представлены на Рис. 11. Анализ траекторий движения вакансий позволял рассчитать также среднее время между скачками ионов между их временными положениями, среднее число скачков и среднюю длину скачка. В случае наложения внешнего электрического поля MSD рассчитывалось в предположении, что центр масс ячейки остается неподвижным.

A.



B.

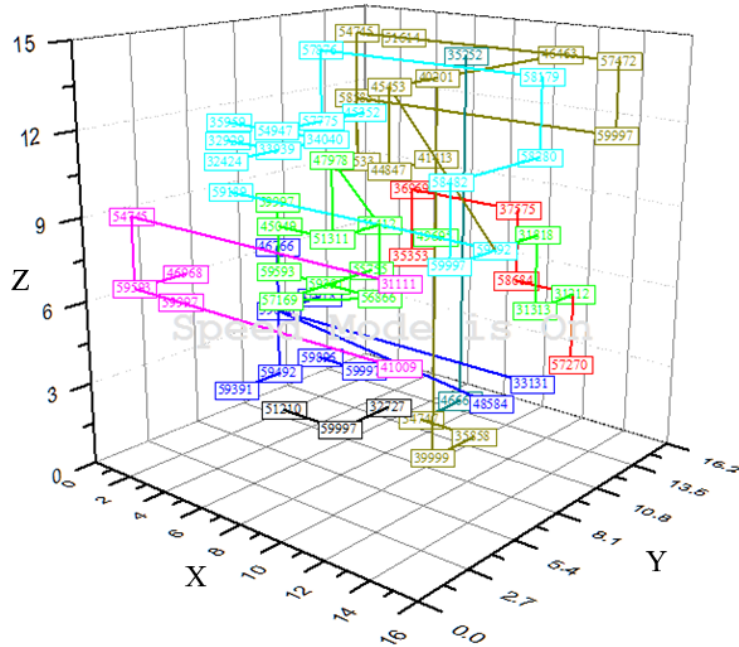


Рис. 11 (a) – траектории движения 5 кислородных вакансий в ячейке  $ZrO_2/Y_2O_3$  при 1073K; (b) – траектории движения 8 кислородных вакансий в ячейке  $ZrO_2/Y_2O_3$  при 1073K. Различным цветом показаны траектории различных

вакансий, числа показывают номер шага, на котором вакансия в последний раз находилась в данной точке. Числа на осях – координаты в Å.

Энергия активации диффузии рассчитывалась по уравнению Аррениуса с использованием полученных значений коэффициентов диффузий при разных температурах:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2.33)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель (частотный фактор),  $E_a$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

Электрические поля были добавлены в систему с помощью внутренней команды LAMMPS fix efield. Напряженность постоянного поля составляла от 0.02 до 0.08 В/Å, переменного - рассчитывалась по формуле

$$E = E_m \cdot \sin(2\pi \cdot f \cdot t), \quad (2.34)$$

где  $E_m$  – амплитуда (равнялась 0.02 В/Å),  $f$  – частота,  $t$  – время, прошедшее с начала расчета.

Для значений коэффициентов диффузии и энергии активации, представленных в разделах 3.2 и 3.3, были рассчитаны 95%-ные доверительные интервалы путем умножения стандартной ошибки среднего на коэффициент Стьюдента  $t_{0.025, n-2}$ , где  $n$  – размер выборки. Стандартная ошибка определения коэффициента диффузии была посчитана из стандартной ошибки определения наклона аппроксимирующей прямой на графике зависимости  $MSD-t$  в соответствии с уравнением 2.32 (наклон прямой равен  $6D$ ). Так как размер выборки в этом случае очень большой (~200000 точек), коэффициент Стьюдента был принят равным 1.96. Стандартная ошибка определения энергии активации была рассчитана по уравнению 2.33 из стандартной ошибки определения наклона аппроксимирующей

прямой на графике зависимости  $\ln D - 1/T$  (наклон прямой равен  $-E_a/R$ ). Поскольку обычно анализируются рассчитываемые характеристики для большого количества систем, различающихся химическим составом, температурой, величиной напряженности приложенного электрического поля и других параметров, в таблицах и рисунках, представляющих наиболее важные численные результаты, указана средняя относительная погрешность для значений коэффициентов диффузии и энергии активации.

Для визуализации систем использовались программы VMD [94] и Moltran [95].

## 2.6. Метод NEB

Метод упругой нити с подталкиванием (nudged elastic band, NEB) предназначен для поиска переходных состояний. Он был разработан в 1990-х годах Х. Джонсоном и коллегами и подробно описан ими в работах [88, 96]. Эти источники были использованы при написании данного раздела.

Путь, который проходит заданная система по поверхности потенциальной энергии (ППЭ) при перегруппировке атомов из одной стабильной конфигурации в другую (например, в ходе химической реакции или диффузии ионов по узлам решетки кристалла), называется «путем минимальной энергии» или «minimal energy path» (MEP). Переходное состояние – это наиболее высокая седловая точка на этом пути. Поиск MEP и переходного состояния было важной задачей теоретической химии последнего времени, было создано множество различных методов расчета.

Метод NEB принадлежит к серии методов, объединяемых названием «методы цепочки состояний» или «методы chain-of-states». В этих методах несколько состояний системы («реплик») соединены в цепь на ППЭ. Предполагается, что эта цепь совпадает с MEP.

Основой всех методов chain-of-states является такой метод для определения MEP и переходного состояния, как метод «plain elastic band» (PEB) или метод



цепочки реплик. Начальная реплика – система в начальном состоянии, конечная реплика – система в конечном состоянии. Необходимо задать некоторое количество промежуточных реплик и соединить все реплики пружинами нулевой естественной длины. Целевая функция для минимизации задается формулой:

$$S^{PEB}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{P-1}) = \sum_{i=0}^P U(\vec{R}_i) + \sum_{i=1}^P \frac{Pk}{2} (\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1})^2, \quad (2.35)$$

где  $S^{PEB}$  – криволинейный интеграл вдоль МЕР,  $\vec{R}_i$  – N-мерный вектор положения, представляющий координаты интересующей реплики  $i$ ,  $P$  – количество реплик,  $U(\vec{R}_i)$  – потенциальная энергия реплики  $i$ ,  $k$  – коэффициент упругости.

Цепочка математически аналогична криволинейному интегралу Фейнмана [97] для недиагонального элемента матрицы плотности, описывающей квантовую частицу. Для поиска МЕР в классических системах предлагается минимизировать функцию  $S^{PEB}$  с учетом промежуточных реплик, зафиксировав при этом начальную  $\vec{R}_0$  и конечную  $\vec{R}_p$  реплики.

Невозможность рассчитать МЕР этим методом исходит из того, что эластичная лента имеет тенденцию срезать углы и сталкивается с МЕР перпендикулярными пути пружинными силами в местах, где МЕР изогнута. Первое происходит из-за слишком высокой жесткости пружины, когда количество реплик невысоко. Но даже если увеличить количество реплик, то тогда объектная функция станет аналогична функции движения классической частицы единичной массы по инвертированной ШПЭ. Проходя через область седловой точки, эта частица будет иметь конечную скорость. Если траектория в этом месте изогнута, то на частицу будет действовать сила с перпендикулярными пути компонентами, т.е. частица будет уходить с МЕР. Кроме того, реплики имеют тенденцию соскальзывать вниз к конечным точкам, обеспечивая наименьшее разрешение в области седловой точки, где оно наиболее необходимо. Причиной этого является параллельная пути компонента истинной силы, возникающей в результате взаимодействия между атомами в системе.

Метод РЕВ был усовершенствован Элбером и Карплусом [98]. Они сформулировали объектную функцию иначе:

$$S^{EK}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{P-1}) = \frac{1}{\sqrt{\sum_j |\Delta \vec{l}_j|^2}} \sum_{j=1}^{P-1} U(\vec{R}_j) |\Delta \vec{l}_j| + \sum_{j=1}^P \lambda \left( |\Delta \vec{l}_j| - \sqrt{\sum_j \frac{|\Delta \vec{l}_j|^2}{P}} \right)^2, \quad (2.36)$$

где  $|\Delta \vec{l}_j|$  – интервал на МЕР между репликами,  $\vec{R}_i$  – N-мерный вектор положения, представляющий координаты интересующей реплики  $i$ ,  $P$  – количество реплик,  $U(\vec{R}_i)$  – потенциальная энергия реплики  $i$ ,  $\lambda$  – параметр, который определяет диапазон допустимых колебаний  $\Delta \vec{l}_j$  относительно среднего значения  $\Delta l$ . Функция (2.36), по существу, аналогична функции (2.35), но более сложна. В методе Элбера-Карплуса пружины, соединяющие реплики имеют ненулевую естественную длину, равную среднему расстоянию между репликами вдоль текущего приближения МЕР. Целевая функция оптимизируется с учетом промежуточных реплик с использованием алгоритма нелинейной оптимизации. Этот алгоритм может дать хорошую оценку того, где находится седловая точка, но, как отмечают сами авторы, не сходится к МЕР. К тому же, обычно энергия реплик определялась методом Ньютона-Рафсона, который требует расчета вторых производных или итерационным методом, основанным только на первых производных.

Еще один метод, который важно упомянуть – алгоритм «локально обновляемых поверхностей» («Locally Updated Planes», LUP) [99]. В этом методе первоначальное приближение МЕР в виде последовательности реплик улучшено путем предварительной оценки локальной касательной к пути как отрезку, соединяющему предыдущую и следующую реплику в цепи:

$$\hat{q}_i = \frac{\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}}{|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}|}, \quad (2.37)$$

где  $\hat{q}_i$  - нормализованный отрезок линии между двумя репликами,  $\vec{R}_i$  – N-мерный вектор положения, представляющий координаты интересующей реплики, а затем минимизацией энергии каждой реплики  $i$ , в пределах гиперплоскости с нормалью  $q_i$ , т.е. релаксацией системы в соответствии с

$$\frac{\partial \vec{R}_i}{\partial t} = -\nabla U(\vec{R}_i)[1 - \hat{q}_i \hat{q}_i], \quad (2.38)$$

где  $U(\vec{R}_i)$  – потенциальная энергия реплики  $i$ ,  $\hat{q}_i \hat{q}_i$  является оператором проекции на текущее направление  $q$ .

После каждых  $M$  шагов (где  $M$  - порядка 10) релаксации локальные касательные  $\hat{q}_i$  обновляются. Поскольку реплики не связаны, алгоритм LUP дает неравномерное распределение реплик вдоль траектории и может даже выдавать прерывистый путь, когда два или более МЕР лежат между заданными начальным и конечным состояниями. Кроме того, реплики не сходятся строго к МЕР, а медленно спускаются к минимумам конечных точек из-за перегибов, которые самопроизвольно образуются на траектории и меняются по мере выполнения минимизации. Отмечается [99], что важно начинать с хорошей первоначальной догадки, чтобы избежать этих проблем.

Метод NEB близко связан с описанными выше методами Элбера-Карплуса и LUP и совмещает в себе лучшие идеи обоих методов. Также, как и в методе РЕВ есть цепь реплик, соединенных пружинами нулевой естественной длины таким образом, чтобы сформировать дискретное представление траектории из конфигурации реагента в конфигурацию продукта. Изначально промежуточные реплики могут быть сгенерированы по прямой линии из реагентов в продукты. Все реплики затем релаксируются с помощью алгоритма минимизации.

Проблемы метод РЕВ – срезание углов и соскальзывание с МЕР – решаются с помощью проекции силы так называемого «подталкивания». Учитывая оценку единичной касательной к пути на каждой точке-реплике, сила, воздействующая на

каждую реплику, должна содержать только параллельную составляющую пружинной силы и перпендикулярную составляющую истинной силы

$$\vec{F}_i = -\nabla U(\vec{R}_i)|_{\perp} + \vec{F}_i^S \cdot \hat{t}_{\parallel} \hat{t}_{\parallel}, \quad (2.39)$$

где  $\hat{t}$  – единичная касательная к пути,  $\nabla U(\vec{R}_i)$  – градиент энергии в зависимости от атомных координат в реплике  $i$ ,  $\vec{F}_i^S$  – пружинная сила, действующая на реплику  $i$ . Перпендикулярная составляющая градиента получается путем вычитания параллельной составляющей

$$\nabla U(\vec{R}_i)|_{\perp} = \nabla U(\vec{R}_i) - \nabla U(\vec{R}_i) \cdot \hat{t}_{\parallel} \hat{t}_{\parallel}, \quad (2.40)$$

Эту проекцию перпендикулярной составляющей  $\nabla U$  и параллельной составляющей силы пружины называют «подталкиванием».

Чтобы обеспечить равное расстояние между репликами (когда для всех пружин используется один и тот же коэффициент упругости  $k$ ), даже в областях с высокой кривизной, где угол между  $\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}$  и  $\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i$  сильно отличается от  $0^\circ$ , пружинная сила рассчитывается так

$$\vec{F}_i^S|_{\parallel} = k(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|)\hat{t}_i. \quad (2.41)$$

Эти проекции силы отделяют динамику самого пути от конкретного распределения реплик, выбранных в дискретном представлении пути. Тогда пружинная сила не мешает релаксации реплик перпендикулярно пути, и релаксированная конфигурация реплик удовлетворяет  $\nabla U(\vec{R}_i)|_{\perp} = 0$ , т.е. они лежат на МЕР. Кроме того, поскольку сила пружины влияет только на распределение реплик по пути, выбор константы упругости довольно произвольный. Такое разделение релаксации пути и дискретного представления пути необходимо для обеспечения конвергенции с МЕР.

Самый простой способ рассчитать касательную – уравнение (2.37), но несколько лучший способ – разделить пополам два единичных вектора

$$\tau_i = \frac{\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}}{|\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|} + \frac{\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i}{|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i|}, \quad (2.42)$$

а потом нормализовать  $\hat{\tau} = \tau/|\tau|$ . Такой способ расчета обеспечивает равномерное распределение реплик на пути, даже в регионах с высокой кривизной. Однако, в некоторых случаях такой расчет касательной может вызывать проблемы [100].

Когда энергия системы быстро изменяется вдоль траектории, но восстанавливающая сила на репликах, перпендикулярных траектории, слаба, как, например, при разрыве и образовании ковалентных связей, путь может стать «извилистым», и схождение к МЕР может никогда не быть достигнуто. Эту «извилистость» можно устранить, более точно оценивая касательную. Касательная к пути в точке-реплике определяется вектором между репликой и соседней репликой с большей энергией:

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+ & \text{если } U_{i+1} > U_i > U_{i-1}, \\ \tau_i^- & \text{если } U_{i+1} < U_i < U_{i-1}, \end{cases} \quad (2.43)$$

где

$$\tau_i^+ = \vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i, \quad (2.44)$$

$$\tau_i^- = \vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}, \quad (2.45)$$

$$U_i = U(\vec{R}_i). \quad (2.46)$$

Если обе соседних реплики либо имеют меньшую энергию, либо обе имеют большую энергию, чем реплика  $i$ , касательная принимается за средневзвешенное значение векторов к двум соседним репликам. Вес определяется исходя из значений энергии. Средневзвешенное значение играет роль только при экстремумах вдоль МЕР и служит для плавного переключения между двумя возможными касательными  $\tau_i^+$  и  $\tau_i^-$ . В противном случае происходит резкое изменение касательной, поскольку энергия одной реплики становится выше энергии другой, и это может привести к проблемам со сходимостью. Если реплика  $i$  является минимумом или максимумом, то касательная оценивается так

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+ \Delta U_i^{max} + \tau_i^- \Delta U_i^{min} & \text{если } U_{i+1} > U_{i-1} \\ \tau_i^+ \Delta U_i^{min} + \tau_i^- \Delta U_i^{max} & \text{если } U_{i+1} < U_{i-1} \end{cases}, \quad (2.47)$$

где

$$\Delta U_i^{max} = \max(|U_{i+1} - U_i|, |U_{i-1} - U_i|). \quad (2.48)$$

$$\Delta U_i^{min} = \min(|U_{i+1} - U_i|, |U_{i-1} - U_i|). \quad (2.49)$$

Наконец, необходимо нормализовать вектор касательной. С этой модифицированной касательной эластичная лента работает хорошо и строго сходится к МЕР, если есть достаточное количество реплик.

Итак, чтобы сделать расчет методом NEB необходимо задать начальное и конечное состояния системы, количество промежуточных реплик и константу упругости. Для каждой реплики необходимо посчитать энергию и градиент энергии, используя какое-нибудь описание энергетики системы (расчет из первых принципов или эмпирическое или полуэмпирическое силовое поле). Расчет градиента на каждой реплике можно проводить в параллельном режиме, например, по одной реплике на одном узле компьютерного кластера. Затем каждый узел кластера должен получить координаты и энергии соседних реплик, чтобы рассчитать пружинную силу и выполнить проекции силы.

Простая линейная интерполяция между начальной и конечной репликами во многих случаях является адекватной. При наличии нескольких МЕР оптимизация сходится к МЕР, наиболее близкому к первоначальному предположению. Чтобы получить оценку седловой точки и нарисовать эскиз МЕР, важно выполнить интерполяцию между репликами сходящейся эластичной ленты. В дополнение к энергии реплик, сила вдоль ленты предоставляет важную информацию, и ее следует учитывать при интерполяции. Принимая во внимание силу, наличие промежуточных локальных минимумов часто можно выделить из полос, содержащих всего три реплики. Интерполяция может быть выполнена с помощью кубического полинома, соответствующего каждому сегменту  $[\vec{R}_i, \vec{R}_{i+1}]$  в которых

четыре параметра кубической функции могут быть выбраны так, чтобы обеспечить непрерывность энергии и силы на обоих концах. Параметры для полинома  $a_i x^3 + b_i x^2 + c_i x + d_i$  такие

$$a_x = \frac{2U_{i+1} - U_i}{R^3} - \frac{F_i + F_{i+1}}{R^2}, \quad (2.50)$$

$$b_x = \frac{3U_{i+1} - U_i}{R^2} + \frac{2F_i + F_{i+1}}{R}, \quad (2.51)$$

$$c_x = -F_i, \quad (2.52)$$

$$d_x = U_i, \quad (2.53)$$

где  $U_i, U_{i+1}$  – энергии реплик,  $F_i, F_{i+1}$  – силы вдоль пути. Интерполяция такого типа обычно довольно гладкая, несмотря на то что вторая производная не обязательно является непрерывной.

Метод NEB активно используется в химическом моделировании. Например, в работе [87] этот метод был использован для исследования ППЭ и расчета МЕР для процесса диссоциативной адсорбции водорода на поверхность Cu(110), был рассчитан энергетический барьер на пути реакции. В работе [101] исследовали диффузию адсорбированного атома на различных поверхностях кристалла платины: (111), (100), (110), (311), (331). Вычислены значения энергии активации диффузии во всех случаях. В работе [102] на поверхности платины с помощью метода NEB исследованы обменные процессы, происходящие в процессе напыления новых слоев на кристалл. Авторы работы [103] исследовали диффузию атома Ge в подповерхностные слои Si(100) и обнаружили, что путь очень низкоэнергетический, возникающий в результате низкой энергии образования дефектов (межузельных атомов) в третьем и четвертом слоях. В работе [104] был исследован механизм поперечного скольжения винтовой дислокации в Cu, определены переходное состояние и энергия активация. В работе [105] методом NEB исследован процесс формирования контакта металлического наконечника с плоскостью металла, он происходит в результате серии атомных прыжков и обменных процессов, которые происходят за миллисекунды, когда наконечник на

расстоянии 3-5 Å от поверхности. Изучена диффузия атомов на поверхности, энергетические барьеры в области под наконечником уменьшаются. Адсорбированные на поверхности атомы следуют за наконечником, если его перемещать.

В этой работе метод NEB был использован для определения величин энергетических барьеров  $Zr^{4+}-Zr^{4+}$ ,  $Zr^{4+}-Y^{3+}$ ,  $Y^{3+}-Y^{3+}$ , преодолеваемых ионами кислорода в ходе диффузии в объеме YSZ. Начальная и конечная реплики отличались положением только одного иона кислорода. Число промежуточных реплик равнялось 10. Константа упругости составляла 10 эВ/Å<sup>2</sup>. Две имплементации метода NEB было использовано в этой работе: из программы Quantum Espresso, где энергии реплик рассчитывались в ходе DFT расчета (о методе DFT подробнее в следующем разделе), и в программе LAMMPS, где минимизация была осуществлена методом затухающей динамики [106, 107]. Имплементация метода NEB в LAMMPS использует алгоритм, описанный выше, а также усовершенствования, предложенные в [108-110].

## 2.7. Теория функционала плотности

При написании этого раздела были использованы источники [111-113].

Для того, чтобы рассчитать энергию основного состояния группы атомов, необходимо решить уравнение Шредингера, которое в приближениях стационарности, нерелятивистском, Борна-Оппенгеймера [114] выглядит так:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (2.54)$$

где  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N)$  – волновая функция электронов, зависящая от  $N$  координат,  $E$  – энергия,  $\hat{H}$ - оператор Гамильтона.

Оператор Гамильтона (гамильтониан) состоит из суммы трех слагаемых: кинетической энергии  $N$  электронов, взаимодействия электронов и ядер, электрон-электронного взаимодействия:



$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_J^{N_{\text{ат}}} \frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.55)$$

где  $\hbar$  - приведенная постоянная Планка,  $m$  – масса электрона,  $Z_J$  – заряд ядра  $J$ ,  $r_i$  – координаты электрона  $i$ ,  $R_J$  – координаты ядра  $J$ ,  $e$  – заряд электрона. Волновая функция также зависит от спина, но здесь и везде в этом разделе эта зависимость опущена, чтобы упростить обозначения и сосредоточить обсуждение на основных особенностях DFT.

Средняя полная энергия для состояния, заданного конкретной  $\Psi$ , не обязательно одной из собственных функций уравнения (2.54), является математическим ожиданием значения оператора Гамильтона  $\hat{H}$ , то есть:

$$E[\Psi] = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (2.56)$$

где запись  $E[\Psi]$  означает что энергия здесь – это функционал волновой функции. Энергия  $E$  выше, чем энергия основного состояния  $E_0$ , если только  $\Psi$  не равно  $\Psi_0$ .  $E_0$  это наименьшее собственное значение энергии и плотность вероятности обнаружить электрон с набором координат  $\{\vec{r}_i\}$  равна  $|\Psi_0|^2$ .

Волновая функция и энергия основного состояния могут быть найдены путем поиска из всех возможных волновых функций той, которая минимизирует общую энергию. В теории Хартри-Фока [115, 116] предложено выражение для волновой функции  $\Psi$  - предполагается, что она является антисимметричным произведением функций  $(\psi_j)$ , каждая из которых зависит от координат одного электрона  $(\vec{r}_i)$ , то есть:

$$\Psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_N], \quad (2.57)$$

где  $\det$  обозначает детерминант, называемый детерминантом Слэтера [117].

Подставляя значение волновой функции в уравнение Шредингера, получим выражение для энергии Хартри-Фока:

$$\begin{aligned}
E_{HF} = \int \psi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_J^{N_{ar}} \frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} \right) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \\
+ \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \iint \frac{\psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) \psi_j(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \\
- \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \iint \frac{\psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2) \psi_j^*(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2
\end{aligned} \tag{2.58}$$

В правой части уравнения (2.58) первое слагаемое описывает одноэлектронный вклад: кинетическую энергию электрона и его притяжение к ядрам, второе слагаемое описывает классическое кулоновское взаимодействие двух электронов, а третье – обменную энергию, отталкивание электронов обменной плотности.

С помощью уравнения (2.58) можно рассчитать энергию системы, волновая функция которой описывается детерминантом Слэтера, составленным из одноэлектронных функций  $\psi(\vec{r})$ . Необходимо найти такие одноэлектронные функции, чтобы энергия получилась минимальной. Такая задача называется задачей об экстремуме функционала, и решается она методом вариации. Варьируя уравнение (2.58) относительно одноэлектронных функций  $\psi(\vec{r})$ , приходим к такому уравнению:

$$\begin{aligned}
\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_J^{N_{ar}} \frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')} {|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \psi_i(\vec{r}) - \\
- \sum_j^N \int \frac{\psi_j(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}') d\vec{r}' = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}),
\end{aligned} \tag{2.59}$$

где  $\varepsilon_i$  – множитель Лагранжа. Теорема Купманса устанавливает, что значения  $\varepsilon_i$  равны энергии удаления электрона из системы на бесконечное расстояние в вакуум при условии, что при удалении не происходит перестройки остальных орбиталей. Уравнения типа (2.59) называют уравнениями Хартри-Фока. Они описывают невзаимодействующие электроны под воздействием потенциала

среднего поля, создаваемого всеми остальными электронами, который состоит из классического кулоновского потенциала и нелокального обменного потенциала.

Исходя из теории Хартри-Фока можно найти более точные приближения для значений энергии основного состояния и волновой функции (например, методы, основанные на теории возмущений Меллера-Плессета  $MP_n$ , метод связанных кластеров). Однако компьютерный ресурс, необходимый для расчета системы с большим количеством электронов в таком случае становится очень высоким. К тому же, для точных расчетов необходимо очень гибкое описание пространственного изменения волновой функции, т.е. требуется большой базовый набор, что также увеличивает требования к компьютерным характеристикам. Таким образом, моделирование материалов, представляющих практический интерес (таких, как YSZ, например) становится затруднительным. Основные трудности вызывает расчет  $3N$ -мерной волновой функции.

Для того, чтобы избежать необходимости рассчитывать такую сложную волновую функцию, был придуман другой подход. Оказалось, что для расчета энергии основного состояния достаточно знать двухэлектронную плотность вероятности, т.е. вероятности обнаружения электрона по координатам  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$ .

Для вывода уравнения определения энергии необходимо определить матрицу плотности второго порядка:

$$P_2(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N, \quad (2.60)$$

$N$  – количество электронов. Диагональные элементы этой матрицы определяют двухэлектронную матрицу плотности.

Матрицу плотности первого порядка можно определить также, как и второго:

$$P_1(\vec{r}'_1, \vec{r}_1) = \frac{2}{N-1} \int P_2(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2. \quad (2.61)$$

Теперь можно записать уравнение для общей энергии:

$$\begin{aligned}
 E &= \text{tr}(\hat{H}\hat{P}) = \\
 &= \int \left[ \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_J^{N_{\text{ar}}} \frac{Z_J}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_J|} \right) P_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1) \right]_{\vec{r}_1 = \vec{r}'_1} d\vec{r}_1 \quad (2.62) \\
 &\quad + \int \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} P_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2.
 \end{aligned}$$

Итак, получается, что диагональные элементы матриц плотности первого и второго порядков позволяют определить общую энергию. Решать уравнение Шредингера для волновой функции не нужно, и задача из  $3N$ -пространства перешла в 6-мерное. Однако, на самом деле для расчета энергии основного состояния нужны только диагональные элементы матрицы плотности первого порядка – плотности заряда.

Об этом говорит первая теорема Хоэнберга-Кона [118]: для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале  $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ , потенциал  $v_{\text{ext}}(\vec{r})$  определяется однозначно (с точностью до несущественной константы) электронной плотностью основного состояния.

Из первой теоремы Хоэнберга-Кона следует, что электронная плотность определяет гамильтониан, так как он определен внешним потенциалом и общим числом электронов, и отсюда вычисляются волновые функции  $\Psi$  и все свойства материала.

Вторая теорема Хоэнберга-Кона [118] устанавливает вариационный принцип: существует универсальный функционал  $E[\rho]$  электронной плотности, справедливый для любого внешнего потенциала  $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ . Для некоторого вполне определенного внешнего потенциала  $v_{\text{ext}}(\vec{r})$  экстремум  $E[\rho]$  достигается для электронной плотности основного состояния.

Вторая теорема ограничивает применение DFT только для основного состояния молекулы. Энергия и плотность основного состояния соответствуют

минимуму некоторого функционала  $E[\rho]$  при условии, что плотность образована правильным количеством электронов. Множителем Лагранжа этого ограничения является электронно-химический потенциал  $\mu$ .

$$\delta[E[\rho] - \mu(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N)] = 0. \quad (2.63)$$

Если нам известна форма универсального потенциала  $E[\rho]$ , то по уравнению (2.63) мы можем найти точные значения энергии и плотности основного состояния.

Так как все свойства основного состояния молекулы можно выразить через плотность, то:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.64)$$

где  $T[\rho]$  – кинетическая энергия,  $V_{ext}[\rho]$  – потенциальная энергия электронно-ядерных взаимодействий,  $V_{ee}[\rho]$  – потенциальная энергия межэлектронных взаимодействий.

Потенциальная энергия электронно-ядерных взаимодействий определяется легко:

$$V_{ext}[\rho] = \int -\sum_J^{N_{ат}} \frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.65)$$

Функционал  $T[\rho]$  может быть найден после введения следующего приближения, предложенного Коном и Шэмом [119]: они ввели фиктивную систему из  $N$  невзаимодействующих электронов, которая описывалась единственной определяющей волновой функцией в  $N$  “орбиталях”  $\psi_i$ . В этой системе кинетическая энергия и плотность электронов рассчитывается с помощью этих (вспомогательных) орбиталей:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (2.66)$$

где суффикс  $s$  подчеркивает, что это не истинная кинетическая энергия, а энергия системы невзаимодействующих электронов, которые воспроизводят истинную плотность основного состояния.

Орбитали  $\psi_i$  удовлетворяют уравнению (2.67) и называются орбиталями Кона-Шэма:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i|^2. \quad (2.67)$$

Энергию межэлектронных взаимодействий можно разделить на две составляющие:  $V_{ee}[\rho] = V_{Coul}[\rho] + V_{XC}[\rho]$ . Первое слагаемое описывает классическое кулоновское взаимодействие:

$$V_{Coul}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.68)$$

$V_{XC}[\rho]$  – обменно-корреляционная энергия. Это сумма ошибки, допущенной при использовании кинетической энергии невзаимодействующих электронов и ошибки, допущенной при классическом рассмотрении электрон-электронного взаимодействия.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{Coul}[\rho] + V_{XC}[\rho]. \quad (2.69)$$

Применяя варьирование, вводя множитель Лагранжа для нормировки, мы получаем следующий набор уравнений, называемый уравнениями Кона-Шэма:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_J^{N_{at}} \frac{Z_J}{|\vec{r} - \vec{R}_J|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.70)$$

где введен локальный мультипликативный потенциал  $v_{XC}(\vec{r})$ , который является функциональной производной обменно-корреляционной энергии по отношению к плотности:

$$v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{XC}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.71)$$

Если бы нам было известно точное выражение для обменно-корреляционной энергии, можно было бы точно описывать многоэлектронные эффекты. Существует несколько удачных приближений для вычисления этой энергии. Самое простое из них – локальная аппроксимация плотности (LDA).

Приближением локальной обменно-корреляционной энергии на электрон может быть простая функция локальных свойств однородного электронного газа. Под локальностью понимается зависимость от плотности в конкретной точке:

$$V_{XC}[\rho] \approx \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.72)$$

Логичный выбор – обозначить  $\varepsilon_{XC}$  за плотность обменной и корреляционной энергии однородного электронного ряда. Ее можно разделить на обменную и корреляционную составляющие:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho). \quad (2.73)$$

Плотность обменной энергии можно выразить через уравнение Дирака для однородного электронного газа [120]:

$$\varepsilon_X(\rho) = -C\rho^{\frac{1}{3}}, \quad (2.74)$$

где  $C$  – свободная константа. Выражение для плотности корреляционной энергии неизвестно, но его значение было рассчитано для однородного электронного газа численным квантовым моделированием методом Монте-Карло [121].

Точность аппроксимации LDA недостаточно велика, так как в ней не учитывается изменение плотности в пространстве. В частности, матрицы плотности второго порядка, рассчитанные с LDA сильно отличаются от реальных значений. Это было продемонстрировано в [122], где обнаружили большие различия между точными значениями обменно-корреляционной дырки  $P_{XC}$ , со значениями, полученными в DFT расчете с LDA-функционалом:

$$P_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho(\vec{r}_1)} - \rho(\vec{r}_2). \quad (2.75)$$

Обменно-корреляционная дырка – это условная вероятность обнаружить электрон в точке  $\vec{r}_2$  при условии, что в точке  $\vec{r}_1$  электрон есть.

Точность расчета обменно-корреляционной энергии была улучшена в подходе обобщенного градиентного приближения (GGA). В этом приближении

функционал энергии зависит не только от плотности, но и от градиента плотности, таким образом учитывается изменение плотности в пространстве:

$$V_{xc}[\rho] \approx \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.76)$$

Использование GGA-функционала также серьезно улучшило расчет энергии связи в молекулах, что послужило широкому использованию DFT в вычислительной химии. Было создано множество разных реализаций функционала GGA.

Сегодня большинство программ DFT работают либо с GGA-функционалами, либо с гибридными функционалами, которые скомбинированы из компонентов различных функционалов. Самый известный и популярный из них – функционал B3LYP [123], состоящий из точного Хартри-Фоковского обменного оператора, GGA-функционала (функционалы Бекке (B88) и Ли-Янга-Парра (LYP)) и LDA-функционала Воско-Вилка-Нусара.

В этой работе для расчета энергии реплик в методе NEB (о нем подробнее в предыдущем разделе) и величин энергетических барьеров  $Zr^{4+}$ - $Zr^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ - $Y^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ - $Y^{3+}$ , использовался метод DFT с GGA-функционалом Пердью-Берка-Эрнцерхофа (PBE) [124], реализованный в программе Quantum Espresso [83-85].



### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Параметризация потенциала Бакингема

Как можно видеть из литературного обзора (раздел 1.4), значения энергии активации ионов  $O^{2-}$  в YSZ, получаемые в молекулярно-динамических расчетах обычно заметно ниже тех, что получаются в экспериментах. Таким образом, необходимой задачей является подбор параметров для потенциала Бакингема, моделирование с которым дало бы близкое к эксперименту значение энергии активации.

Мы сравнили результаты, полученные с использованием шести наборов параметров (I-VI) потенциала Бакингема для описания взаимодействия ионов  $Zr^{4+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $O^{2-}$ . Наборы параметров I-III были взяты на основе литературных данных, они представлены в Таблицах 1, 2 и 3 соответственно. Наборы I и II отличаются только одним параметром  $A$  для пары  $O^{2-} - O^{2-}$ .

Таблица 1. Набор параметров I потенциала Бакингема.

Параметр	Пары ионов		
	$Zr^{4+} - O^{2-}$	$Y^{3+} - O^{2-}$	$O^{2-} - O^{2-}$
$A, eV$	1024.6 <sup>a</sup>	1325.6 <sup>a</sup>	17428.92 <sup>b</sup>
$\rho, \text{\AA}$	0.376 <sup>a</sup>	0.3461 <sup>a</sup>	0.149 <sup>b</sup>
$C, eV \cdot \text{\AA}$	0 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>	27.89 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> – из работы [44]; <sup>b</sup> – из работы [125].

Таблица 2. Набор параметров II потенциала Бакингема.

Параметр	Пары ионов		
	$Zr^{4+} - O^{2-}$	$Y^{3+} - O^{2-}$	$O^{2-} - O^{2-}$
$A, eV$	1024.6 <sup>a</sup>	1325.6 <sup>a</sup>	22764.3 <sup>b</sup>
$\rho, \text{\AA}$	0.376 <sup>a</sup>	0.346 <sup>a</sup>	0.149 <sup>b</sup>

$C, eV \cdot \text{\AA}$	$0^a$	$0^a$	27.89 <sup>b</sup>
--------------------------	-------	-------	--------------------

<sup>a</sup>– из работы [44]; <sup>b</sup>– из работы [126].

Таблица 3. Набор параметров III потенциала Бакингема (из работы [59]).

Параметр	Пары ионов		
	$Zr^{4+} - O^{2-}$	$Y^{3+} - O^{2-}$	$O^{2-} - O^{2-}$
$A, eV$	1502.11	1366.35	9547.96
$\rho, \text{\AA}$	0.345	0.348	0.224
$C, eV \cdot \text{\AA}$	5.1	19.6	32.0

В разделе 2.3. был описан алгоритм подбора остальных наборов параметров, который был основан на алгоритме Монте-Карло из работы [82].

Рассчитанные методом NEB в программе Quantum Espresso величины энергетических барьеров таковы:  $E_{ZrZr} = 1.03$  эВ,  $E_{ZrY} = 1.41$  эВ,  $E_{YY} = 2.71$  эВ. Эти значения, а также значение параметра решетки  $l_p = 5.17$  Å (рассчитанное по формуле из [90] при содержании  $Y_2O_3$ , равном 4.6% и температуре 1073K) использовались как референсные значения.

Все результаты МД моделирований, представленные в этом разделе, были получены в модели NPT ансамбля, давление во всех случаях равнялось 1 бар.

Стартовой точкой алгоритма подбора параметров стал набор параметров I. Значение целевой функции  $S$  (см. формулу 2.18) для этого набора равняется 56.76, измеряемые значения таковы:  $E_{ZrZr} = 0.19$  эВ,  $E_{ZrY} = 0.70$  эВ,  $E_{YY} = 1.43$  эВ,  $a_{4.6} = 5.186$  Å. Результаты моделирований с набором параметров I в условиях NVT и NPT ансамблей подробно представлены в работе [69] и разделе 3.2 этой работы.

Результаты расчетов с набором параметров II представлены на Рис. 12 и Рис. 13. Значения коэффициентов диффузии и энергии активации диффузии ионов  $O^{2-}$  в среднем превышают те, что получались в расчетах с набором параметров I [69] всего на 4%, то есть практически идентичны. Таким образом, изменение одного

параметра  $A$  для пары  $O^{2-} - O^{2-}$  практически не влияет на результаты моделирования.

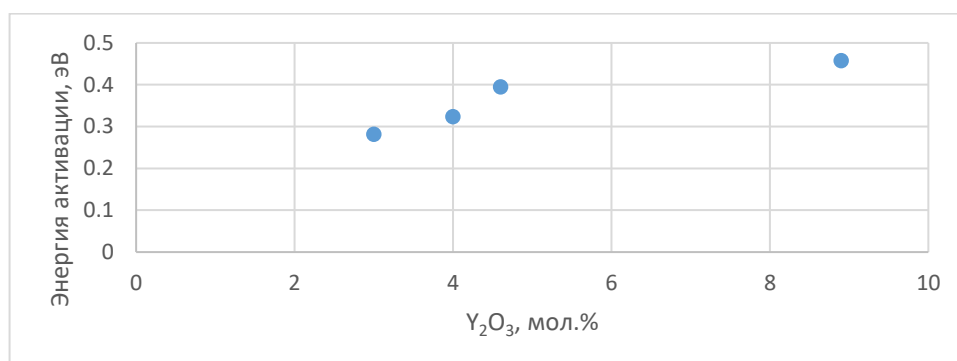


Рис. 12. Зависимость энергии активации от содержания допанта, полученная с набором параметров II.

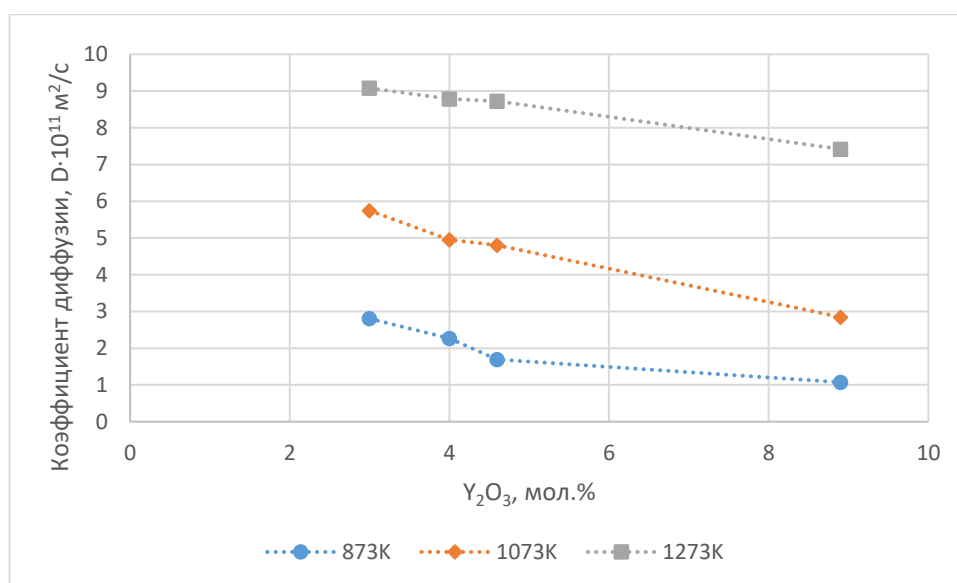


Рис. 13. Зависимости коэффициента диффузии от содержания допанта при разных температурах, полученные с набором параметров II.

Результаты расчетов с набором параметров III представлены на Рис. 14 и Рис. 15. Этот набор параметров был получен авторами работы [59] для моделирования процесса фазового перехода кубического YSZ в тетрагональный. Значения энергии активации с использованием набора III получаются выше, чем с использованием первых двух, но все еще ниже экспериментальных. Значения коэффициента

диффузии в то же время, получают более чем в два раза ниже. Вид зависимости коэффициента диффузии от содержания допанта повторяет таковые из расчетов с первыми двумя, а вот зависимость энергии активации от содержания  $Y_2O_3$  имеет слабовыраженный максимум при содержании 8.9 мол.%, что не согласуется с данными из теоретических [42, 45-50, 127] и экспериментальных [52, 128] работ.

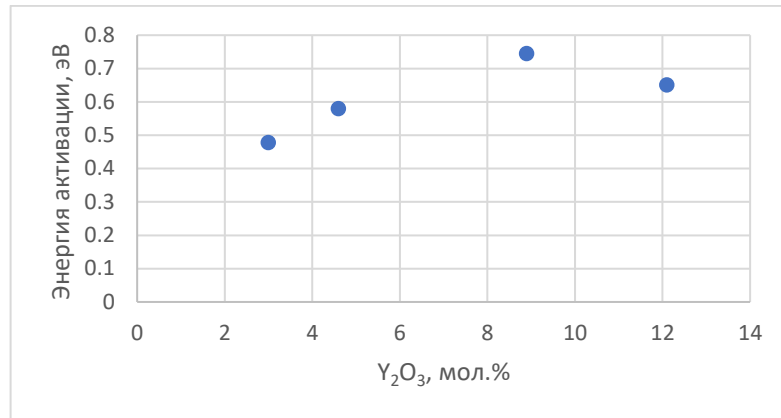


Рис. 14. Зависимость энергии активации от содержания допанта, полученная с набором параметров III.

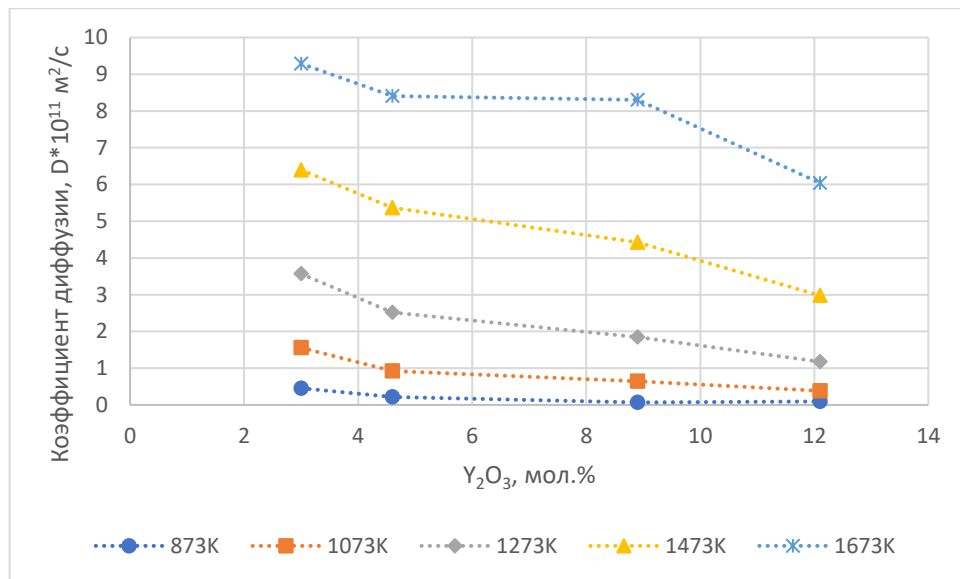


Рис. 15. Зависимости коэффициента диффузии от содержания допанта при разных температурах, полученные с набором параметров III.

Величина  $S$  для набора IV равняется 2.52, то есть с его использованием измеряемые значения, получают гораздо ближе к целевым, чем с набором I.

Расчеты с этим набором параметров в LAMMPS дали следующие результаты:  $E_{ZrZr} = 0.83$  эВ,  $E_{ZrY} = 1.68$  эВ,  $E_{YY} = 2.6$  эВ,  $a_{4.6} = 5.169$  Å. Параметры набора IV представлены в Таблице 4.

Таблица 4. Набор параметров IV потенциала Бакингема в парах элементов, полученный по алгоритму Монте-Карло из работы [82].

Параметр	Пары ионов		
	$Zr^{4+} - O^{2-}$	$Y^{3+} - O^{2-}$	$O^{2-} - O^{2-}$
$A, eV$	1560.2	881.9	18362.9
$\rho, \text{Å}$	0.3543	0.4221	0.1931
$C, eV \cdot \text{Å}$	5.3395	74.7671	145.3184

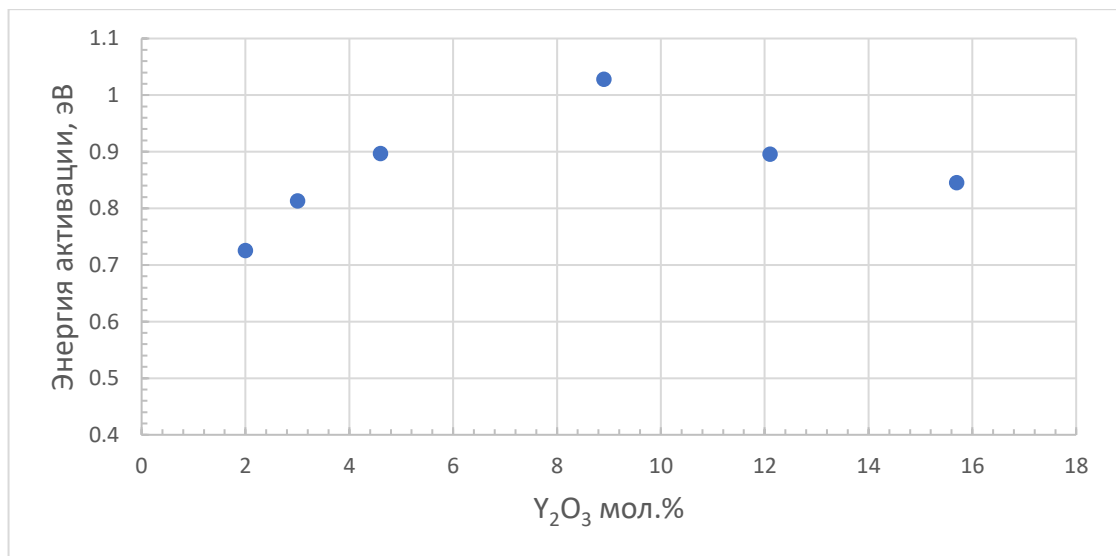


Рис. 16. Значения энергии активации в зависимости от содержания оксида иттрия, полученные с набором параметров IV.

Полученные с набором параметров IV значения энергии активации представлены на Рис. 16. Если сравнить эти результаты с данными из Рис. 9, то видно, что значения энергии с Рис. 16 выше и ближе к экспериментальным, то есть

подобранный набор параметров IV выполняет свою задачу. Однако на Рис. 9 значения энергии возрастают с увеличением содержания допанта, что совпадает с данными из теоретических работ [42, 45-50, 127] и экспериментов [52, 128], в то время как на Рис. 16 эта зависимость имеет слабовыраженный максимум при содержании  $Y_2O_3$  8.9 мол.%, также как и на Рис. 14. Таким образом, зависимость энергии активации от содержания допанта, полученная с набором параметров IV похожа на ту, что получается в моделировании с использованием набора III, ранее опубликованного в литературе. Однако с использованием набора параметров IV можно получать более близкие к эксперименту значения энергии активации при содержании  $Y_2O_3$  8.9 мол.% и ниже.

Нужно отметить, что для расчетов с набором параметров IV был выбран высокотемпературный интервал 1273-1673 К, в отличие от расчетов с наборами I и II, где исследовался интервал 873-1273 К. Это сделано из-за снижения количества прыжков при повышенной энергии активации, чтобы избежать увеличения времени, необходимого для достижения равновесия. При низких температурах (ниже 1273К) зависимость MSD от времени остается нелинейной на протяжении как минимум 4 нс.

Рассчитанные значения коэффициентов диффузии также понизились примерно на порядок. Эти значения при разных температурах представлены на Рис. 17.

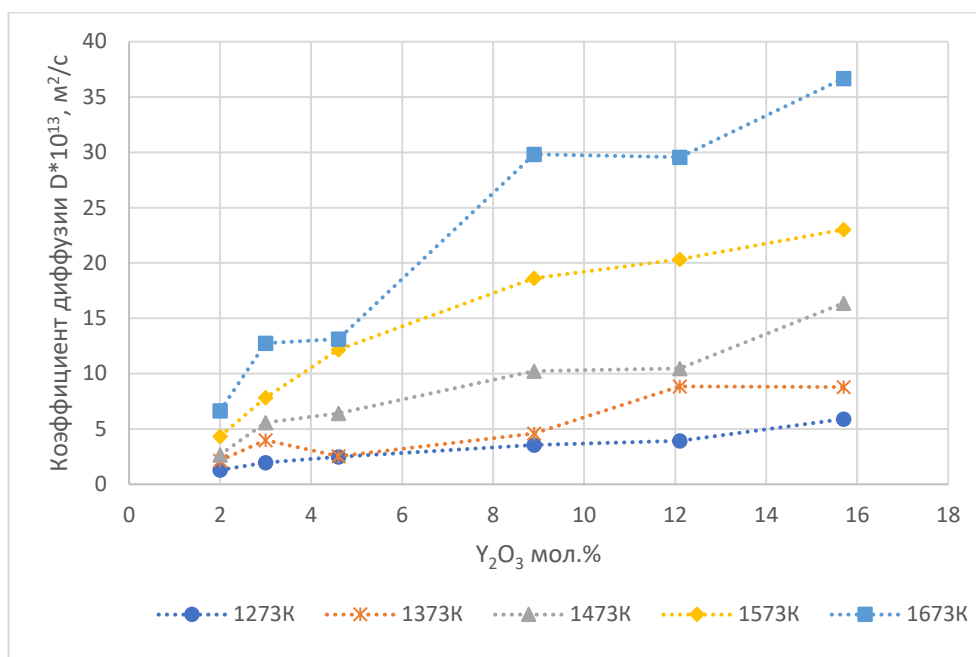


Рис. 17. Значения коэффициентов диффузии в зависимости от содержания допанта при температурах от 1273К до 1673К, полученные с набором параметров IV.

Данные из Рис. 17 можно сравнить с данными из NPT расчетов работы [69] и раздела 3.3 данной работы. На Рис. 17 коэффициенты диффузии увеличиваются с увеличением содержания оксида иттрия, в то время как по результатам расчетов из [69], а также данных из работ [16, 41-48], 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 выше 9 мол.% говорит о том, что при моделировании с набором параметров IV увеличение количества вакансий влияет на диффузию ионов кислорода сильнее, чем увеличение количества барьеров Zr<sup>4+</sup>-Y<sup>3+</sup>.

На Рис. 18 представлены значения энергии активации ионов O<sup>2-</sup> при наложении постоянного электрического поля 0.02 В/Å. Вектор напряженности поля был направлен вдоль оси OX. В сравнении с Рис. 16 видно, что максимум все также присутствует на графике, но теперь он приходится на модель 4.6 мол.%, а значения энергии активации увеличились в среднем в 1.23 раза. Последнее

совпадает с данными с Рис. 36, где энергия активации тоже возросла после наложения электрического поля напряженностью  $0.02 \text{ В/Å}$ .

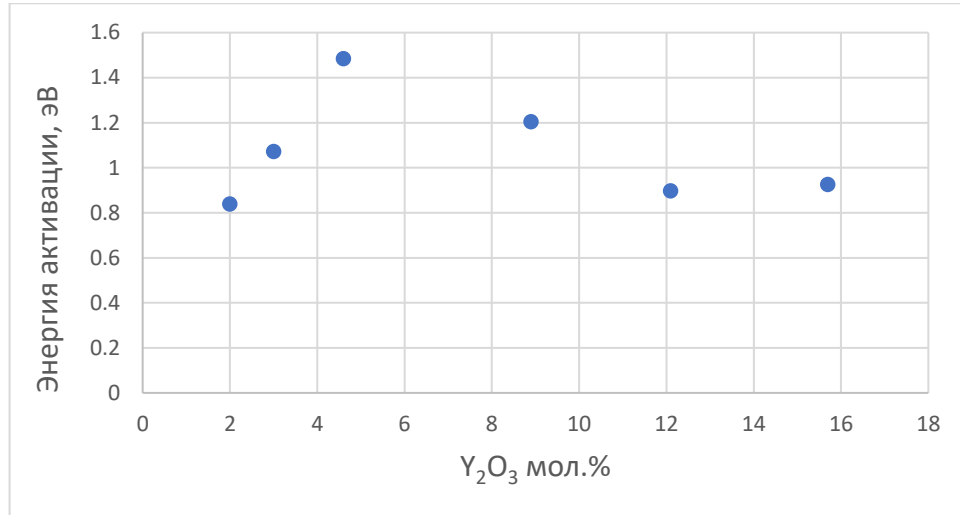


Рис. 18. Значения энергии активации в зависимости от содержания оксида иттрия, полученные с набором параметров IV при наложении постоянного поля  $0.02 \text{ В/Å}$ .

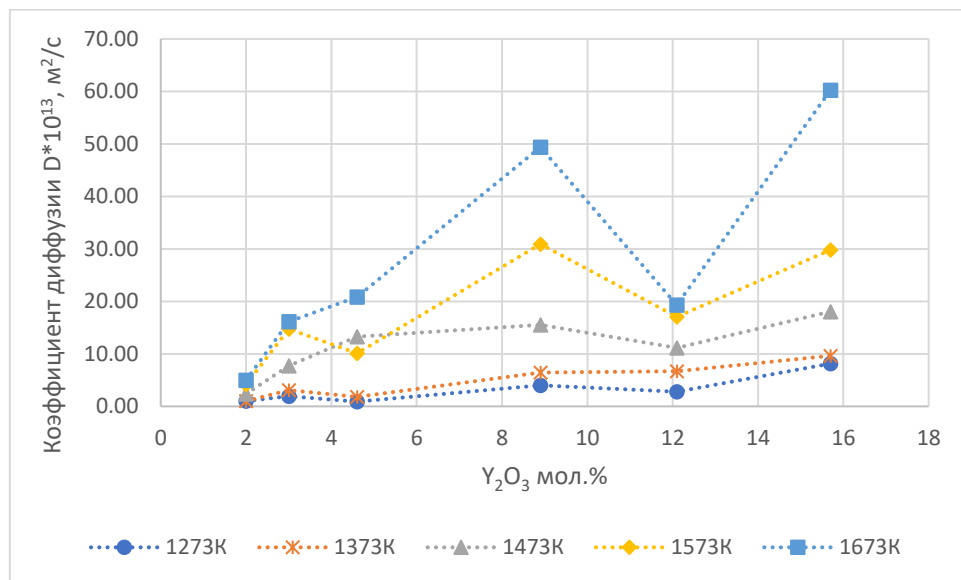


Рис. 19. Значения коэффициентов диффузии в зависимости от содержания допанта при температурах от 1273K до 1673K при наложении постоянного поля  $0.02 \text{ В/Å}$  в расчетах с набором параметров IV.



Сравнивая Рис. 19 с Рис. 17 можно увидеть, что наложение постоянного поля напряженностью  $0.02 \text{ В/Å}$ , практически не меняет значения коэффициентов диффузии. В среднем значения на Рис. 19 лишь в 1.12 раза больше, чем на Рис. 17, в то время как в NVT расчетах с набором параметров I разница была гораздо больше – примерно в 3 раза (Таблица 11, Рис. 35). Также как и на Рис. 17 на графике зависимости на Рис. 19 нет максимума.

Таблица 5. Набор параметров V потенциала Бакингема в парах элементов, полученный по алгоритму Монте-Карло из работы [82].

Параметр	Пары ионов		
	$Zr^{4+} - O^{2-}$	$Y^{3+} - O^{2-}$	$O^{2-} - O^{2-}$
$A, eV$	1559.9	882.7	18360.9
$\rho, \text{Å}$	0.3529	0.4216	0.1958
$C, eV \cdot \text{Å}$	4.6863	75.1402	144.1823

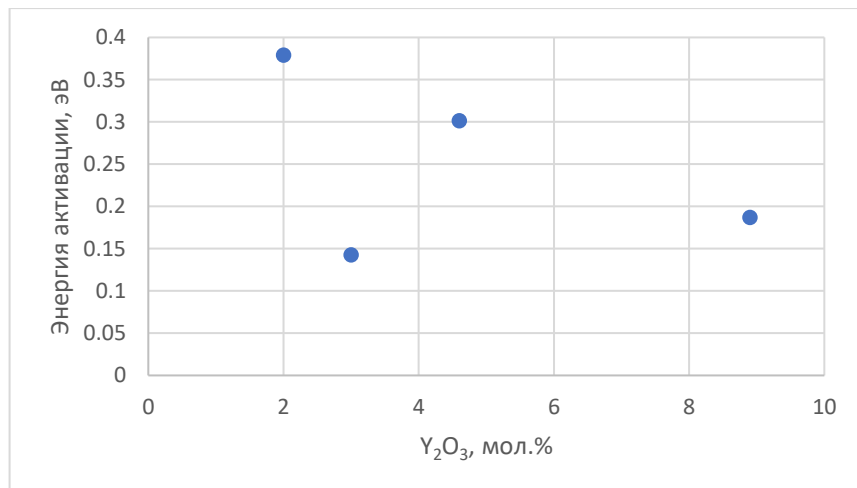


Рис. 20. Зависимость энергии активации от содержания допанта, полученная с набором параметров V.

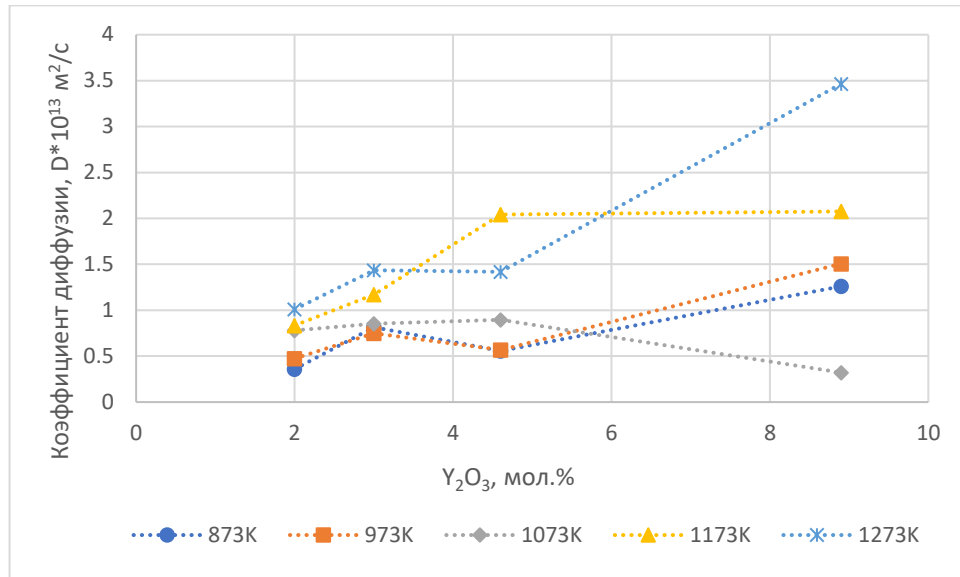


Рис. 21. Зависимости коэффициента диффузии от содержания допанта при разных температурах, полученные с набором параметров V.

Набор параметров V представлен в Таблице 5. Значение минимизируемой целевой функции  $S$  при его использовании равняется 2.49, то есть немного меньше, чем у набора IV. Энергии барьеров и постоянная решетки равны  $E_{ZrZr} = 0.78$  эВ,  $E_{ZrY} = 1.65$  эВ,  $E_{YrY} = 2.66$  эВ,  $a_{4.6} = 5.149$  Å. Полученные результаты МД моделирования с набором V представлены на Рис. 20 и Рис. 21. Видно, что они отличаются от данных с Рис. 16 и Рис. 17 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 отличаются от экспериментальных данных [52, 128]. Точность линейной аппроксимации аррениусовской зависимости  $\ln D - 1/T$  тоже довольно низкая (средний  $R^2 = 0.56$ ) по сравнению с теми, что были с набором параметров III (средний  $R^2 = 0.97$ ). Это можно отчасти объяснить тем, что расчеты с набором V сделаны в более низком температурном интервале, чем расчеты с набором IV. Значения коэффициента диффузии на Рис. 21 сопоставимы со значениями на Рис. 17. Но значения энергии активации с набором V оказались даже ниже, чем с наборами I и II. Только один параметр набора V отличается от соответствующего параметра набора IV больше,

чем на 1% - параметр  $C$  для пары  $Zr^{4+} - O^{2-}$ , он отличается на 12.3%. Тем не менее, такого отличия оказалось достаточно для значительных изменений в результатах МД моделирования.

Таблица 6. Набор параметров VI потенциала Бакингема в парах элементов, полученный по алгоритму Монте-Карло из работы [82].

Параметр	Пары ионов		
	$Zr^{4+} - O^{2-}$	$Y^{3+} - O^{2-}$	$O^{2-} - O^{2-}$
$A, eV$	1558.8	882.4	18345.2
$\rho, \text{\AA}$	0.3541	0.4243	0.1913
$C, eV \cdot \text{\AA}$	5.703	73.4889	146.2959

В Таблице 6 представлен набор параметров VI. Его значение минимизируемой целевой функции  $S$  наименьшее среди всех исследованных = 1.49. Значения измеряемых показателей:  $E_{ZrZr} = 0.83$  эВ,  $E_{ZrY} = 1.58$  эВ,  $E_{Y Y} = 2.76$  эВ,  $a_{4,6} = 5.16 \text{\AA}$ .

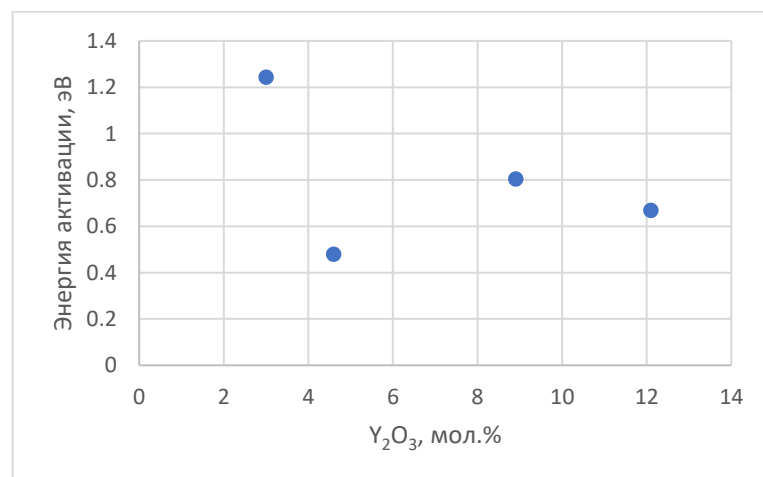


Рис. 22. Зависимость энергии активации от содержания допанта, полученная с набором параметров VI.

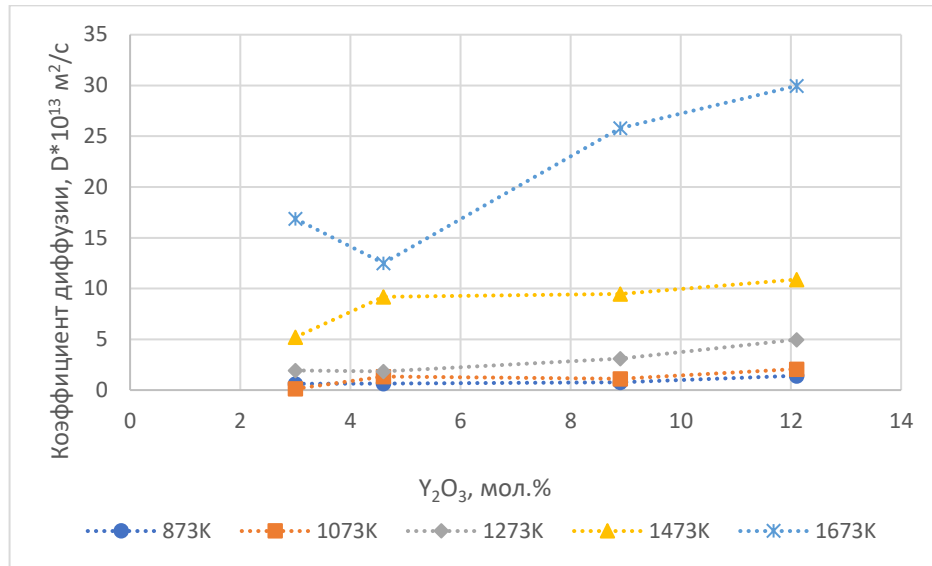


Рис. 23. Зависимости коэффициента диффузии от содержания допанта при разных температурах, полученные с набором параметров VI.

На Рис. 22 и Рис. 23 представлены результаты МД моделирования с набором параметров VI. В этот раз был выбран широкий температурный интервал от 873К до 1673К. Полученные тенденции на Рис. 23 совпадают с Рис. 21 и Рис. 17, а тенденции на Рис. 22 совпадают с Рис. 20, хотя значения энергии активации в этом случае выше, чем с набором V и ближе к набору IV и 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 наборами VI и V сильнее: параметры  $C$  для пары  $Zr^{4+} - O^{2-}$  отличаются на 22%, для пары  $Y^{3+} - O^{2-}$  на 2%, для пары  $O^{2-} - O^{2-}$  на 1%, параметры  $\rho$  для пары  $O^{2-} - O^{2-}$  отличаются на 2.3%. Остальные параметры отличаются менее, чем на 1%. Видно, что даже небольшие изменения параметров могут приводить к довольно разным результатам моделирования, как это уже было отмечено в [43, 46].

В целом, исходя из результатов, полученных с наборами параметров IV, V и VI, можно сделать вывод, что чем выше содержание допанта в кристалле, тем легче протекает диффузия: коэффициент диффузии увеличивается, энергия активации

падает. Как известно из литературы, в экспериментальных измерениях обычно наблюдается обратная зависимость, потому что с увеличением содержания допанта увеличивается количество высокоэнергетических барьеров  $Zr^{4+}-Y^{3+}$  и  $Y^{3+}-Y^{3+}$ , что замедляет диффузию. По-видимому, это расхождение возникает из-за сильных отклонений параметра решетки в этих наборах от экспериментальных результатов при увеличении содержания допанта.

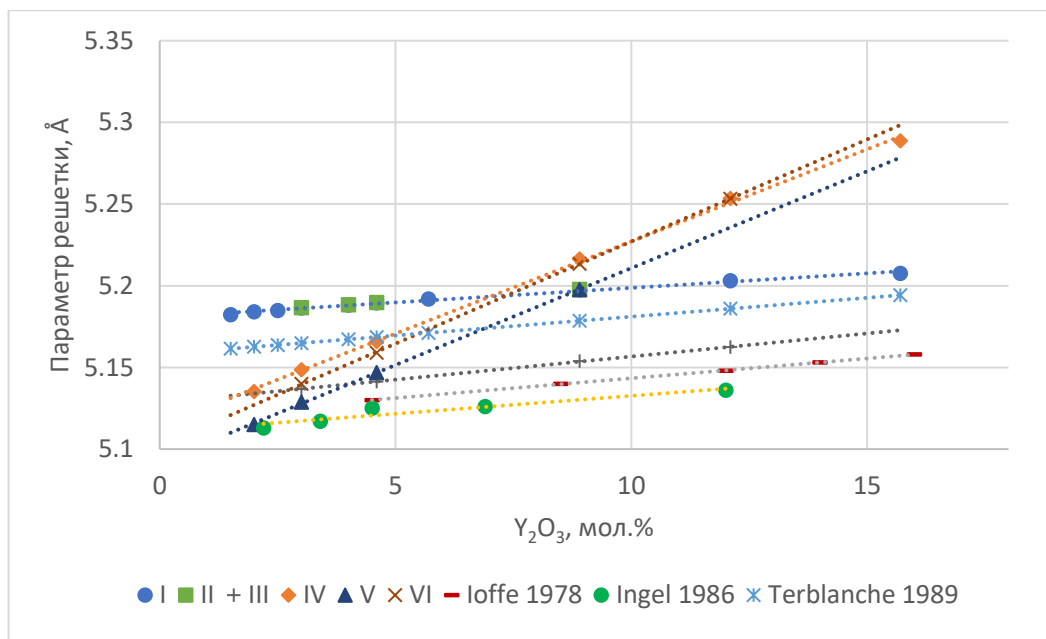


Рис. 24. Зависимость параметра решетки от содержания допанта в МД моделировании с шестью различными наборами параметров потенциала Бакингема. Приведены экспериментальные данные из [52, 129] и данные, рассчитанные по эмпирической формуле из [90].

Как видно из Рис. 24, зависимость параметра решетки от содержания допанта, получаемая с наборами параметров I, II и III близка к экспериментальной, хотя оптимизированные значения параметра решетки несколько завышены. Зависимость, получаемая с наборами IV, V и VI, другая, значение параметра решетки растет намного быстрее с увеличением содержания оксида иттрия. Очевидно, что чем больше параметр решетки, тем меньше будут энергии барьеров, преодолеваемых ионами кислорода во время диффузии, тем проще будет проходить диффузия. В связи с этим, было решено подобрать по алгоритму Монте-

Карло набор параметров VII, взяв в качестве целевых значений не только величины энергетических барьеров  $Zr^{4+}-Zr^{4+}$ ,  $Zr^{4+}-Y^{3+}$ ,  $Y^{3+}-Y^{3+}$  и параметр решетки кристалла при содержании допанта 4.6 мол.%, но и параметры решетки при содержании 2 мол.% и 15.7 мол.%. Референсные значения были рассчитаны по эмпирической формуле из [90] при температуре 1073 К: при содержании 2 мол.%  $a_2 = 5.163 \text{ \AA}$ , при содержании 15.7 мол.%  $a_{15.7} = 5.194 \text{ \AA}$ . Лучший полученный таким образом набор параметров VII представлен в Таблице 7.

Таблица 7. Набор параметров VII потенциала Бакингема, полученный по алгоритму Монте-Карло

Параметр	Пары ионов		
	$Zr^{4+} - O^{2-}$	$Y^{3+} - O^{2-}$	$O^{2-} - O^{2-}$
$A, eV$	1452.3	905.7	18249.7
$\rho, \text{ \AA}$	0.3454	0.4052	0.2169
$C, eV \cdot \text{ \AA}$	10.0425	77.0838	148.4620

Значение невязки у этого набора очень велико (около 7400), а рассчитываемые значения далеки от референсных:  $E_{ZrZr} = 0.18 \text{ эВ}$ ,  $E_{ZrY} = 0.97 \text{ эВ}$ ,  $E_{YY} = 2.44 \text{ эВ}$ ,  $a_2 = 4.91 \text{ \AA}$ ,  $a_{4.6} = 4.94 \text{ \AA}$ ,  $a_{15.7} = 5.04 \text{ \AA}$ . Поскольку значения параметров решетки сильно отличаются от экспериментальных, мы не проводили детального анализа ионной диффузии с этим набором параметров.

На основе приведенных данных мы делаем вывод, что одновременное высокоточное воспроизведение методом классической МД энергии активации, коэффициента диффузии и параметра решетки, а также зависимости этих величин от содержания оксида иттрия при описании короткодействующих взаимодействий на основе потенциала Бакингема невозможно. Как уже упоминалось выше в разделе 1.4, потенциал Бакингема не учитывает ковалентный характер большой доли химических связей в оксиде циркония и YSZ [59, 67]. По-видимому, этот факт также является причиной невозможности одновременного высокоточного определения

структурных и энергетических характеристик. Однако, при использовании различных наборов параметров оказывается возможным оценивать отдельные характеристики твердого электролита значительно точнее, чем это можно сделать с параметрами, опубликованными ранее. В частности, энергии активации при содержании  $Y_2O_3$  8.9 мол.% и ниже при использовании параметров IV получаются значительно ближе к экспериментальным, чем при использовании ранее опубликованных в литературе (Рис. 25). Кристаллы YSZ с содержанием оксида иттрия от 3 мол.% до 10 мол.% наиболее интересны для исследования, поскольку именно в этом диапазоне, по разным оценкам, находится кристалл с наибольшим значением ионной проводимости [16, 41-48]. В то же время набор параметров I хорошо воспроизводит экспериментальные данные о зависимостях коэффициента диффузии и энергии активации от содержания допанта и о расширении кристалла с ростом температуры (Рис. 24-25), поэтому последующие результаты были получены с использованием набора параметров I.

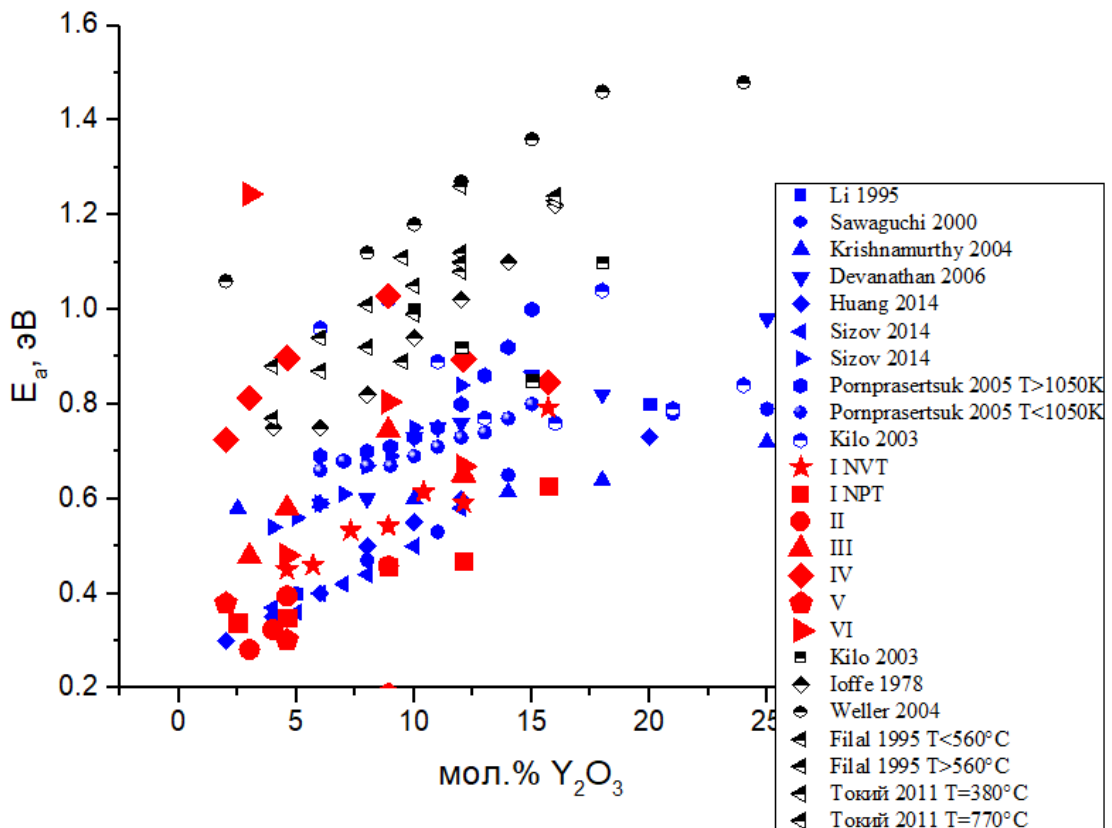


Рис. 25. Значения энергий активации, найденные в настоящей работе (*красные символы*) в сравнении с результатами предыдущих экспериментальных (*черные символы*) и теоретических (*синие символы*) работ.

Разработка более совершенного потенциала, чем потенциал Бакингема для описания короткодействующих взаимодействий в YSZ является важной задачей теоретических исследований.

### 3.2. Результаты моделирования в модели NVT ансамбля

#### 3.2.1. Влияние примесного состава на диффузию

На Рис.26 представлены радиальные функции распределения O-Y и O-Zr при температуре 1073 К и содержании оксида иттрия 4.6 мол.% . Расстояние O-Y больше в среднем на 0.1 Å, чем расстояние O-Zr, если ионы являются соседями первого порядка, что согласуется с результатами работ [42, 44, 46]. Координационные числа Zr-O и Y-O показаны на Рис. 27.

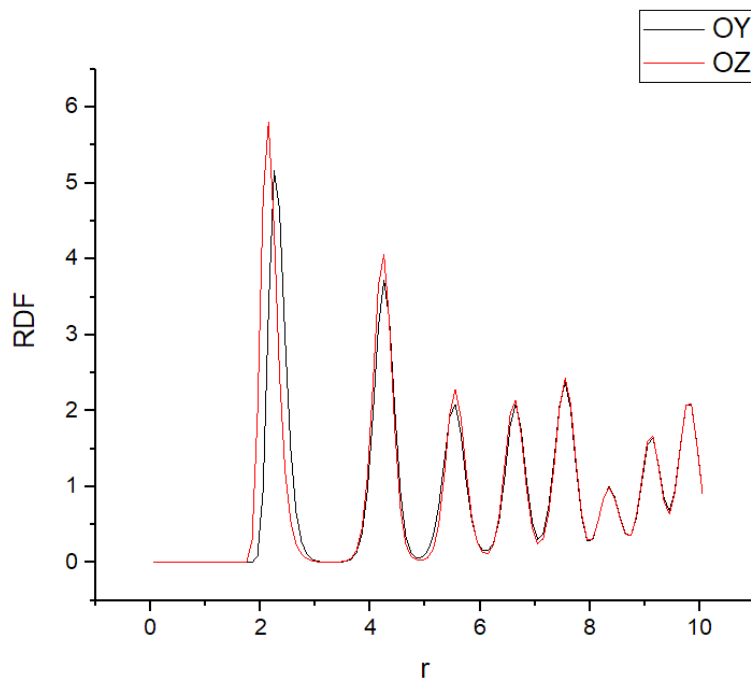


Рис. 26. Радиальная парная функция распределения O-Y и O-Zr при содержании оксида иттрия 4.6 мол.% и температуре 1073 К.



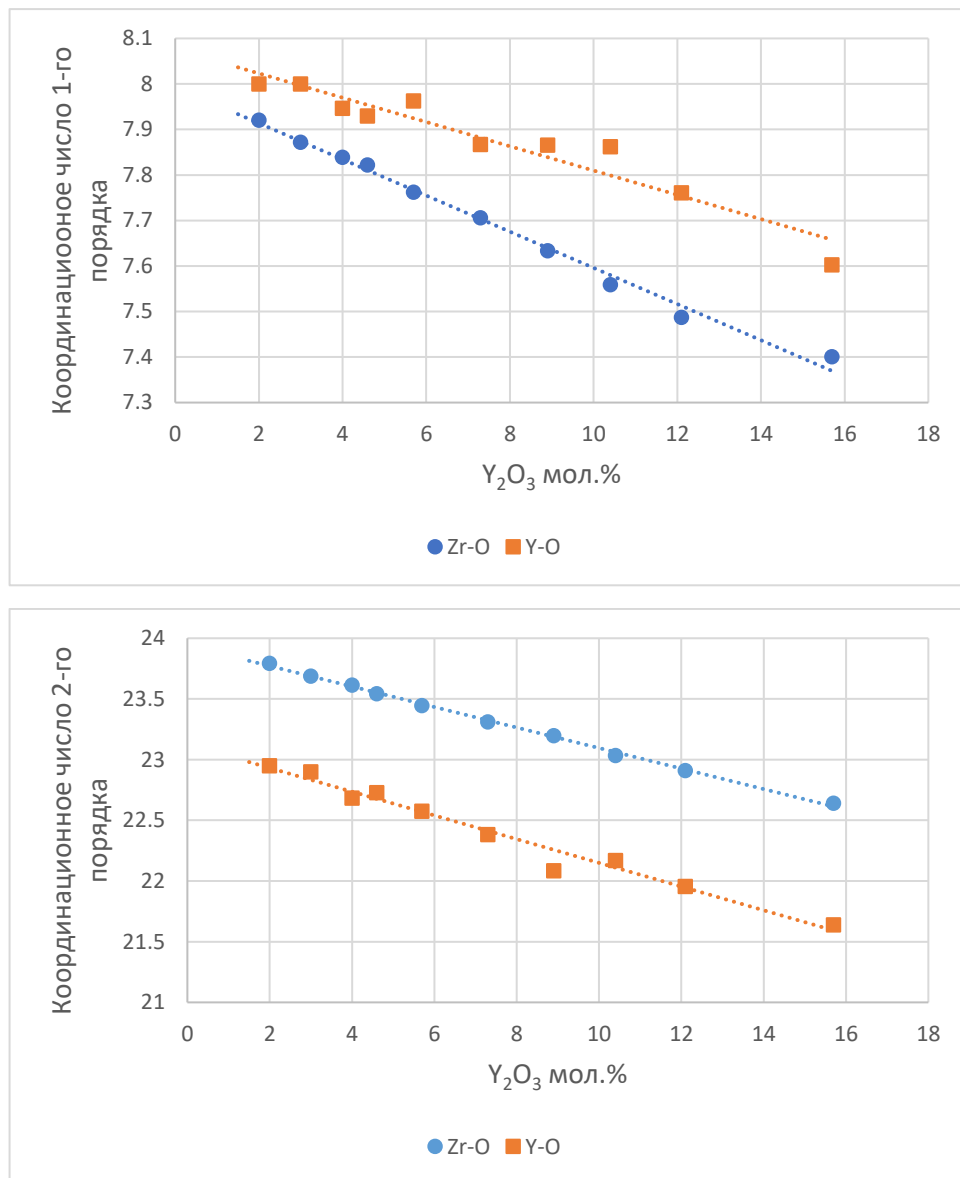


Рис. 27. Координационные числа первого (верхняя панель) и второго (нижняя панель) порядка ионов  $Zr^{4+}$  и  $Y^{3+}$  в YSZ с разным содержанием  $Y_2O_3$ .

Результаты расчета коэффициентов диффузии при изменении примесного состава представлены в Таблице 8 и на Рис. 28. В исследованном интервале содержания оксида иттрия максимальное значение коэффициента диффузии ионов  $O^{2-}$  показала модель с мольной долей  $Y_2O_3$  3%. При этом экстремум коэффициента диффузии  $O^{2-}$  является крайне невыраженным, хотя он и присутствует в этой области, поскольку коэффициент диффузии в чистом  $ZrO_2$  на несколько порядков

ниже. Коэффициенты диффузии вакансий уменьшаются при увеличении мольной доли  $Y_2O_3$  по зависимости, близкой к степенной. Полученная зависимость характеризуется резким снижением подвижности вакансий в области 3-4 мол.%  $Y_2O_3$ . В случае идеализированной системы, в которой потоки вакансий и ионов  $O^{2-}$  полностью скомпенсированы, соотношение между коэффициентами диффузии ионов  $D_O$  и вакансий  $D_V$  определяется соотношением их концентраций [130]:

$$D_O = \frac{C_V}{1 - C_V} D_V, \quad (3.1)$$

где  $C_V$  – концентрация вакансий.

Однако при численном моделировании коэффициенты диффузии вакансий оказываются примерно в 1.5 раза выше из-за корреляции между коэффициентом диффузии трейсера  $D^*$  и коэффициентом диффузии  $D$ , зависящим от проводимости (подробнее см., например, [93]). В этом исследовании мы не рассматриваем эти тонкие корреляции, и оцененное здесь значение  $D$  является в некоторой степени эффективным значением, показывающим изменения мобильности вакансий в зависимости от наложенного поля.

Таблица 8. Кинетические и диффузионные характеристики кислородных вакансий в оксиде  $ZrO_2/Y_2O_3$  при 1073К

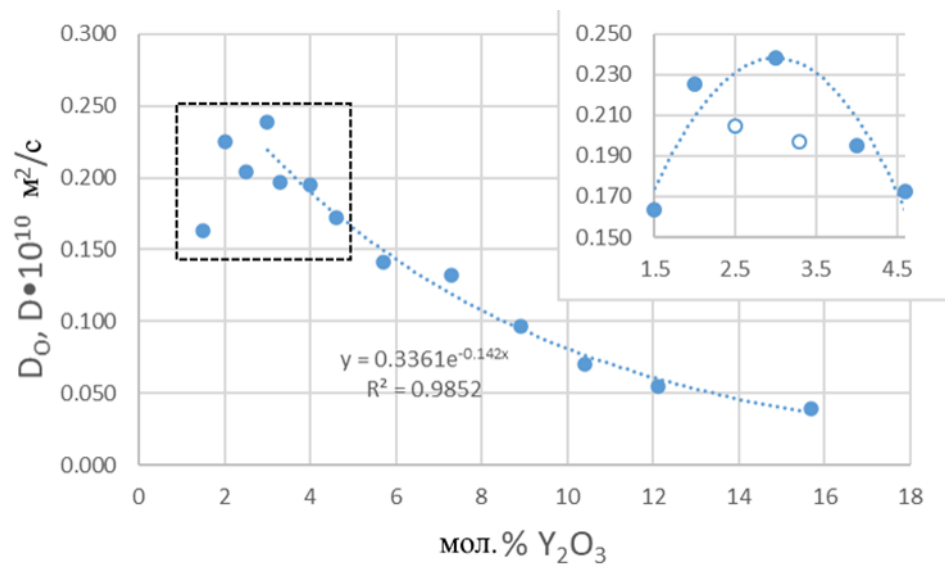
Содержание $Y_2O_3$ , мол. %	Коэффициент диффузии кислородных вакансий, $D \cdot 10^{10} \text{ м}^2/\text{с}^a$	Коэффициент диффузии ионов кислорода, $D \cdot 10^{10} \text{ м}^2/\text{с}^b$	Среднее время между скачками, $t \cdot 10^9, \text{ с}$
1.5	40.99	0.163	0.59
2	41.26	0.225	0.39
2.5	42.19	0.205	0.42

3	36.04	0.238	0.29
3.3	17.80	0.197	0.36
4	16.12	0.195	0.33
4.6	14.38	0.172	0.35
5.7	7.97	0.141	0.37
7.3	3.19	0.132	0.37
8.9	3.57	0.096	0.39
10.4	1.87	0.070	0.51
12.1	0.96	0.055	0.62
15.7	0.88	0.039	0.67

<sup>a</sup> – средняя относительная погрешность 0.30%

<sup>b</sup> – средняя относительная погрешность 0.10%

(a)



(b)

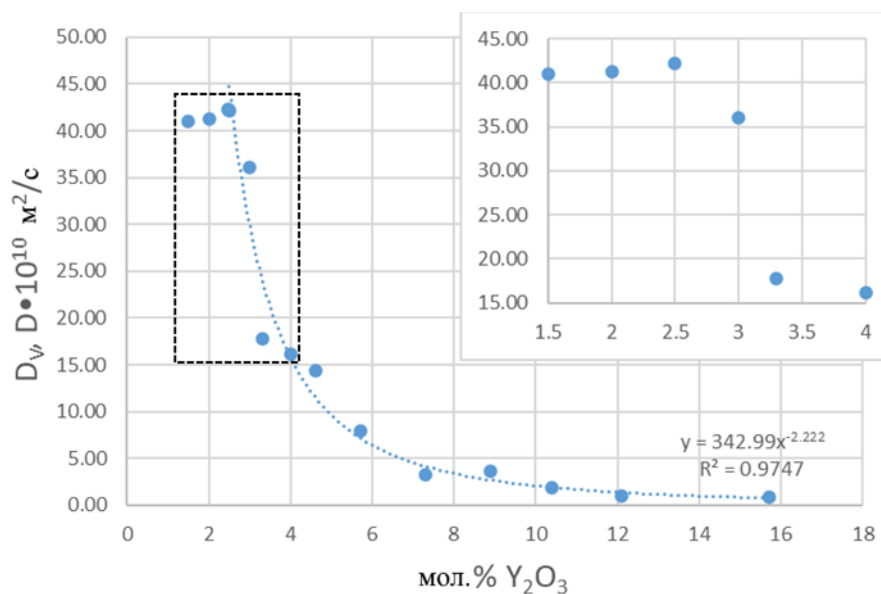


Рис. 28. Зависимость коэффициента диффузии от содержания оксида иттрия (a) – диффузия ионов  $O^{2-}$ ; (b) – диффузия кислородных вакансий.

Во многих предыдущих исследованиях, как экспериментальных [44, 52-54], так и теоретических [16, 41-50, 131] отмечается, что в широком диапазоне температур зависимость проводимости от содержания оксида иттрия демонстрирует максимум, положение которого по разным оценкам при температуре около 1000 К находится между 4-10 мол.%  $Y_2O_3$ . В частности, в работе [53] методом импедансной спектроскопии обнаружено, что максимальной проводимостью обладает кристалл YSZ с 9.5 мол.% оксида иттрия при  $T=673-1173$  К, в исследовании [54] на основе прямого определения коэффициента диффузии методом изотопного обмена  $^{16}O/^{18}O$  было показано, что при  $T < 1300$  К наибольшая проводимость соответствует составу с 3 мол.%  $Y_2O_3$ , а при  $T > 1300$  К – 8-10 мол.%. В работе [44] экспериментально установлено, что проводимость YSZ имеет максимум при 10 мол.% оксида иттрия при  $T=650-1200$  К. Теоретические оценки положения этого максимума, найденные методом МД моделирования [16, 41-48], находятся в пределах от 4 до 11 мол.% для интервалов температур 800-2500К. Оцениваемые методом МД положения этого максимума составили 8 мол.% или 11 мол.% для двух наборов параметров потенциала Бакингема при 900 К [43], 11 мол.

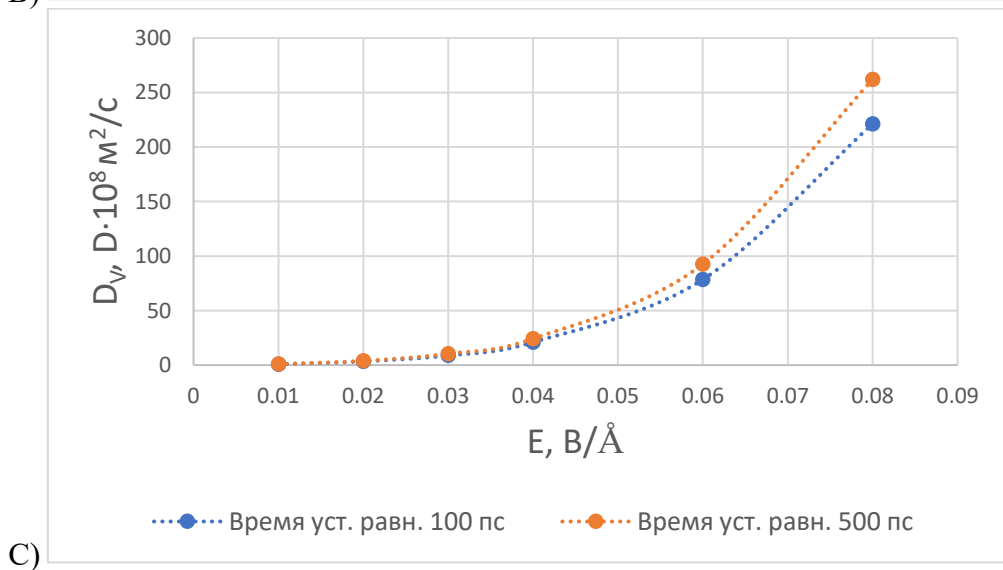
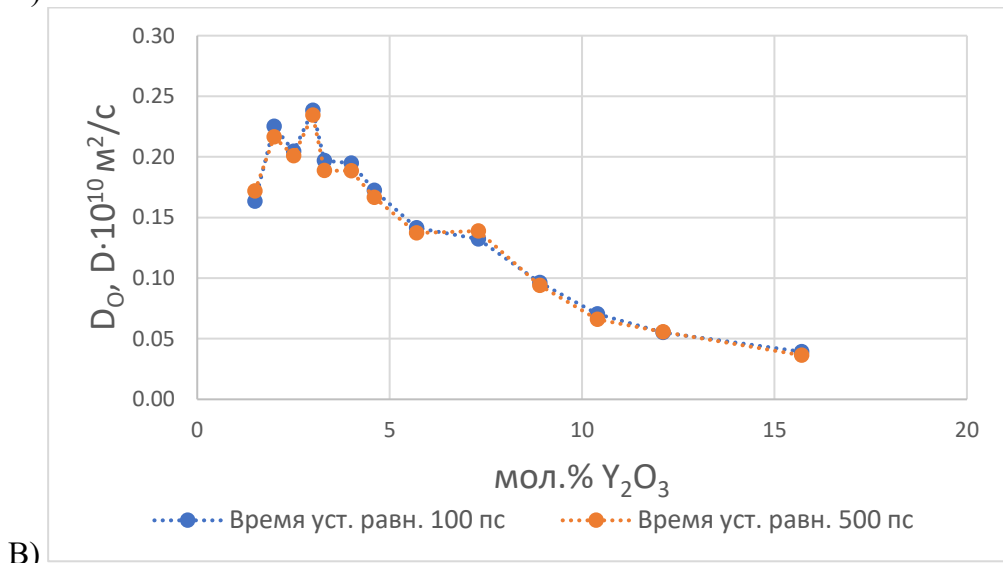
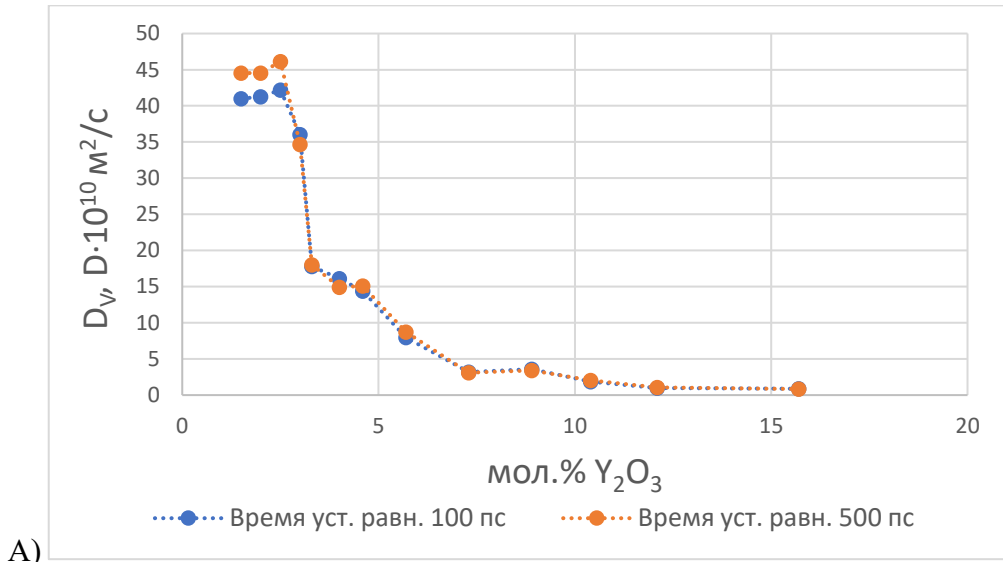
% при 2000 К [47], 8 мол.% при 1125, 1350, 1667, 2000 и 2500 К [42], 8 мол.% при  $T=800-1200$  [45], 4 мол.% при  $T=1000-1200$  К, 6 мол.% при  $T=1400-1800$  К, 8 мол.% при  $T=2000$  К [48], 5 мол. % при  $T=1100$  К в [46], 4 мол.% при  $T=1000-1250$  и 8 мол.% при  $T=2000$  К [16], 8 мол.% при  $T=1273$  К в [41]. В работах [49] и [50] для исследования диффузии ионов кислорода в YSZ использовался метод кинетического Монте-Карло, основанного на полученных с помощью DFT значениях величин энергетических барьеров для активации диффузии. В работе [49] максимум проводимости был обнаружен при содержании  $Y_2O_3$  9 мол.% при  $T=1000$  К и 10 мол.% при  $T=1200$  К. В работе [50] положения максимума соответствовали 7-8 мол.% при  $T=750-1200$  К и 8-9 мол.% при  $T=1350-1500$  К. В работах [16, 46, 48-50, 54] было отмечено, что положение максимума смещается в сторону более высокого содержания  $Y_2O_3$  при повышении температуры.

В нашей работе зависимость коэффициента диффузии ионов  $O^{2-}$  от содержания допанта имеет максимум при мольной доле  $Y_2O_3$  около 3%, что заметно отличается положения 7-10 мол.%, найденного в работах [41-45, 47], и ближе к результатам теоретических исследований [16, 46, 48], в которых положение этого максимума было обнаружено при невысоком содержании оксида иттрия (3-5 %). Кроме того, в экспериментальной работе [54] было обнаружено, что при температурах ниже 1300 К максимальной ионной проводимостью обладает кристалл с мольной долей допанта 3%, что согласуется с полученными нами результатами.

Данные о величине коэффициентов диффузии ионов, полученные в настоящей работе, согласуются с результатами, полученными ранее [16, 41-50, 52-54, 131]. В частности, абсолютные величины  $D$  при температуре 1273К находятся в пределах от  $3.45 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с до  $1.54 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с при изменении содержания  $Y_2O_3$  от 4.6 до 12.1 мол.%, в то время как в работе [42] при той же температуре было найдены значения от  $2.28 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с до  $1.24 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с при изменении содержания  $Y_2O_3$  от 6 до 12 мол.%.

Полученные данные также согласуются с интерпретацией экстремальной зависимости на основе наложения двух противоположных эффектов (увеличения числа кислородных вакансий и понижения их подвижности за счет повышения числа высокоэнергетических барьеров  $Zr^{4+}-Y^{3+}$ ). Доля прыжков через барьер  $Zr^{4+}-Y^{3+}$  составила только 0.28% от общего количества прыжков, при том что доля барьеров  $Zr^{4+}-Y^{3+}$  в структуре с содержанием допанта 4.6 мол.% равна 16%. Ни в одном случае не было зафиксировано прыжков через барьер  $Y^{3+}-Y^{3+}$ . Это согласуется с результатами [42] о том, что энергия перехода аниона  $O^{2-}$  через барьер  $Zr^{4+}-Zr^{4+}$  значительно меньше, чем через барьер  $Zr^{4+}-Y^{3+}$  и тем более  $Y^{3+}-Y^{3+}$ . Наиболее распространенное объяснение появления высокоэнергетических барьеров – это образование ассоциатов ионов иттрия с кислородными вакансиями [42, 53]. С другой стороны, ранее были опубликованы свидетельства существования внутри кубической структуры областей некубической фазы при низком содержании  $Y_2O_3$  (8 мол.% и ниже), ионная проводимость которой ниже проводимости кубической фазы [132-135]. В нашей работе были использованы модели монокристалла с кубической структурой, которая наблюдается у кристаллов YSZ уже при 3% мольном содержании оксида иттрия [134-136]. Таким образом, понижение подвижности вакансий в нашей работе не может объясняться появлением фазы иной структуры.

Результаты также были проверены путем дополнительного моделирования с увеличенным до 500 пс временем, отведенным на достижение равновесия при температуре 1073 К. Результаты показаны на Рис. 29. Сделанные выводы не меняются с увеличением этого времени.



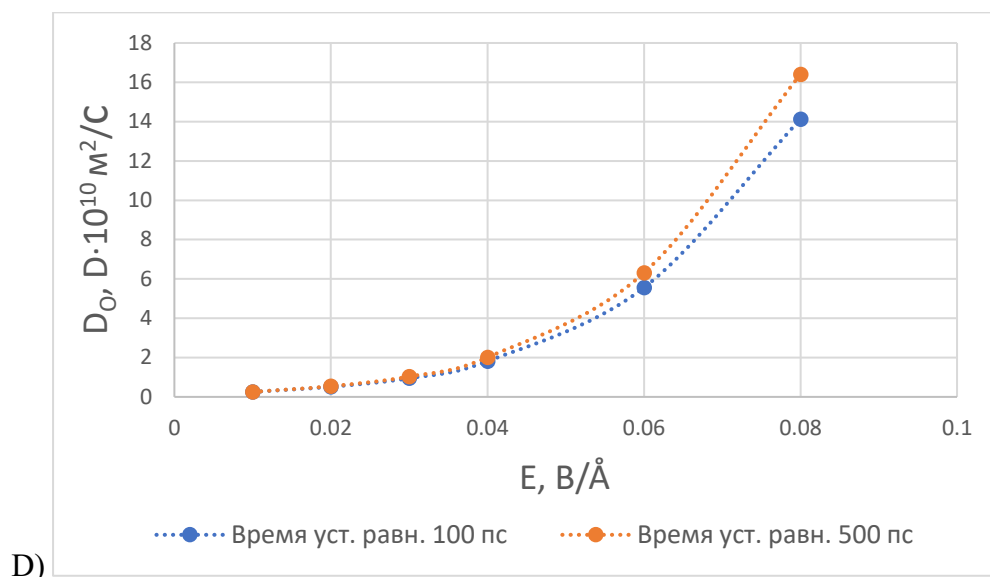


Рис. 29. Зависимость коэффициентов диффузии кислородных вакансий  $D_V$  от содержания оксида иттрия (а) и силы поля (с) при  $T=1073$  К. Зависимость коэффициентов диффузии ионов  $D_O$  от содержания оксида иттрия (б) и силы поля (д) при  $T=1073$  К.

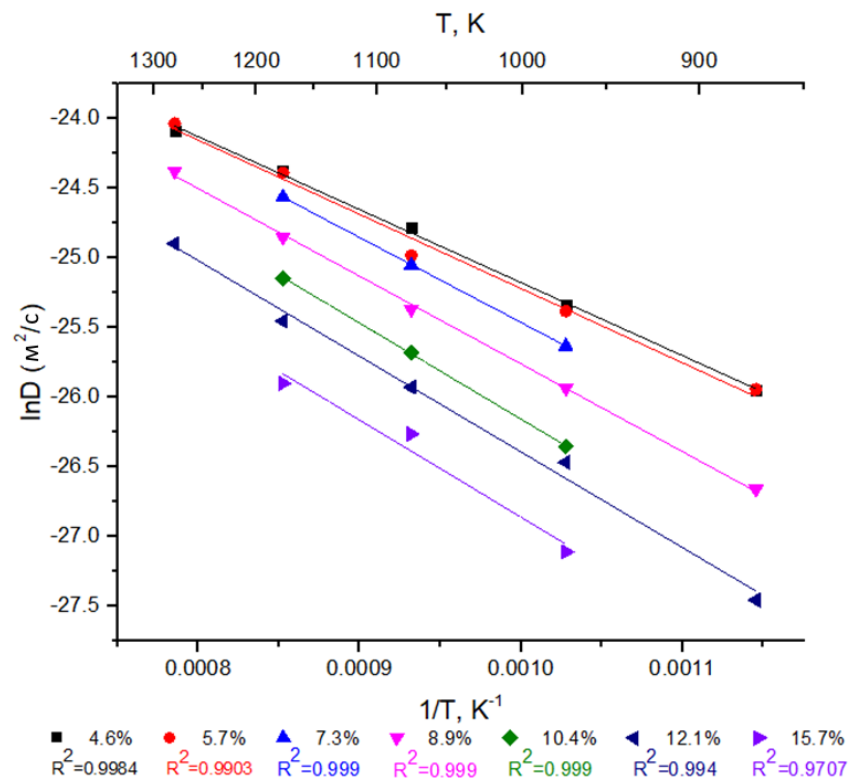
### 3.2.2. Влияние температуры на диффузию

Влияние температуры на ионную проводимость YSZ было изучено для нескольких моделей с разным содержанием оксида иттрия. Температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов  $O^{2-}$  и кислородных вакансий представлены на Рис. 30. Энергия активации диффузии была рассчитана двумя путями: исходя из полученных данных о диффузии вакансий и диффузии ионов. В обоих случаях полученная энергия возрастает с увеличением содержания  $Y_2O_3$ , хотя этот тренд более очевиден для значений, вычисленных из температурной зависимости коэффициентов диффузии ионов (Рис. 31). Аналогичный результат был получен в экспериментальных работах [52, 128], а также в теоретических исследованиях [42, 45-50] при использовании в них как минимум одного из наборов параметров. Величины энергии активации от 0.45 эВ при содержании оксида иттрия 4.6 мол.% до 0.79 эВ при 15.7 мол.%, полученные в нашей работе, ниже, чем экспериментальные величины активационных энергий для  $ZrO_2/Y_2O_3$



(0.7-1.2 эВ), однако попадают в интервал рассчитанных значений, определенных другими теоретическими методами (0.2-0.9 эВ).

(a)



(b)

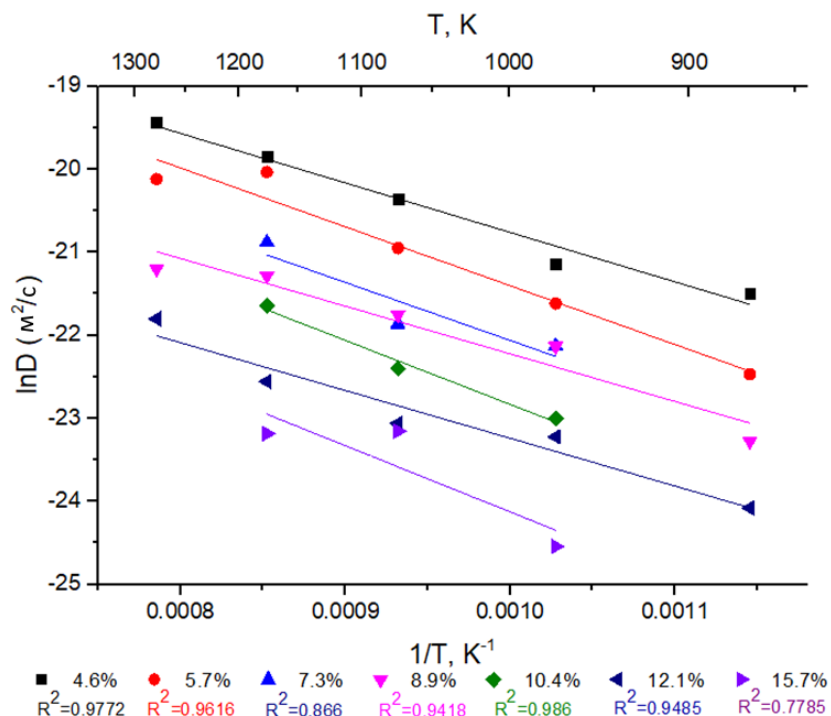


Рис. 30. Зависимость коэффициента диффузии ионов  $O^{2-}$  от обратной температуры: (a) диффузия ионов  $O^{2-}$ ; (b) диффузия кислородных вакансий.  $R^2$  – коэффициент детерминации.

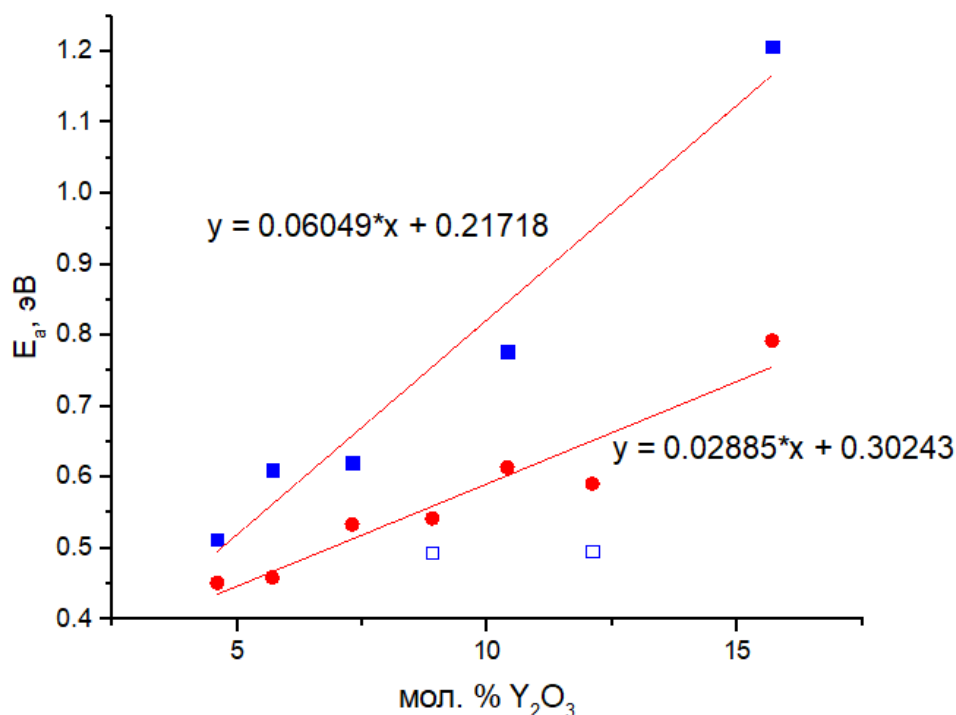


Рис. 31. Зависимость энергии активации диффузии от содержания оксида иттрия: *круги* - диффузия ионов  $O^{2-}$  (средняя относительная погрешность 12.6%); *квадраты* - диффузия кислородных вакансий (средняя относительная погрешность 45.4%, аппроксимация проведена для точек, помеченных заполненным квадратом).

Хотя значение энергии активации диффузии кислородных ионов и ее зависимость от внешних и внутренних факторов исследовались во многих предыдущих работах, результаты во многом являются противоречивыми. В экспериментальном исследовании [53] было показано, что энергия активации уменьшается с ростом температуры: 1.11 эВ при  $T < 833$  К и 0.89 эВ при  $T > 833$  К при содержании  $Y_2O_3$  9.5 мол.%. Однако в работе [50] была обнаружена обратная зависимость: 0.8 эВ при  $T < 1050$  К и 1 эВ при  $T > 1050$  К при содержании  $Y_2O_3$  15 мол.%. В экспериментальной работе [54] значение энергии активации не зависела ни от температуры, ни от содержания допанта, и составляла 0.95 эВ. В

исследовании [44] также сообщается о независимости энергии активации около 1 эВ от температуры и содержания оксида иттрия. Однако в теоретических работах [42, 45-50, 127], а также в экспериментах [52, 128] было найдено, что энергия активации растет с увеличением доли допанта в кристалле. Следует также отметить, что оценки абсолютных значений энергии активации, полученные в различных теоретических работах, имеют большой разброс, обычно от 0.2 до 1 эВ. Зависимость энергии активации от температуры приводит к неаррениусовской зависимости коэффициента диффузии как в поликристаллическом, так и монокристаллическом YSZ. Так, в экспериментальном исследовании [53] зарегистрирована точка перегиба зависимости  $\ln D$  от  $1/T$  при  $T=833$  К с меньшей энергией активации при более высокой температуре. В теоретической работе [50] аналогичная особенность обнаружена при 1050 К. В настоящей работе зависимости энергии активации ионов от температуры не было обнаружено, о чем свидетельствует отсутствие изломов и перегибов на Рис. 30. Таким образом, во всем диапазоне температур и содержания допанта зависимость коэффициента диффузии от температуры остается аррениусовской.

Величины абсолютных значений энергий активации, полученные в настоящей работе, заметно ниже значений, полученных в [44]. Отчасти это можно объяснить различием потенциального параметра  $A$  потенциала Бакингема для взаимодействия ионов кислорода. Другим фактором может являться физическая возможность сосуществования различных фаз с ячейками различной симметрии и параметрами решетки. В работах [134-136] показано присутствие кубической и тетрагональной фаз при низких содержаниях допанта (3-8 %) и температуре ниже 1200°C, что безусловно должно сказываться на величине и температурной зависимости энергии активации. В настоящей работе не было замечено никаких существенных изменений в структуре кубического  $ZrO_2$  на протяжении всего времени моделирования.

В качестве дополнительного подтверждения полученных результатов, была проведена серия моделирований с более крупной  $7 \times 7 \times 7$  суперячейкой (в сравнении

с 5x5x5 суперячейкой, использованной выше). Значения коэффициентов диффузии при разных температурах и соответствующие энергии активации представлены в Таблице 9. Как видно из сравнения, коэффициенты диффузии и энергии активации отличаются незначительно.

Таблица 9. Сравнение коэффициентов диффузии кислородных вакансий и ионов кислорода и энергии активации диффузии, рассчитанные в ячейках разного размера (5x5x5 и 7x7x7) при содержании  $Y_2O_3$  4.6 мол. %.

$T, K$	$D_V \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$		$D_O \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$	
	5x5x5	7x7x7	5x5x5	7x7x7
873	4.7	4.6	0.05	0.07
1073	14.4	7.1	0.17	0.19
1273	36.2	30.8	0.35	0.41
$E_a, \text{ эВ}$	0.51	0.44	0.45	0.42

Значение абсолютной ионной проводимости можно рассчитать по уравнению Нернста-Эйнштейна

$$\sigma = \frac{Z^2 e^2 N_O}{H_R a^3 k_B T} D^*, \quad (3.2)$$

где  $Z$  это заряд диффундирующего иона,  $N_O$  это количество ионов  $O^{2-}$ ,  $H_R = D^*/D$  это отношение Хавена равное 0.78146 для FCC кристаллических решеток с малым содержанием дефектов [93]. Значения проводимости при разном содержании  $Y_2O_3$  даны в Таблице 10 и Рис.32. Эти значения согласуются с экспериментальными данными из работы [52] которые даны в правом столбце Таблицы 10.

Таблица 10. Сравнение абсолютных значений проводимости в YSZ, определенных из коэффициентов диффузии ионов кислорода и кислородных вакансий при разном содержании  $Y_2O_3$  и  $T=1073K$  с экспериментальными данными.

$Y_2O_3$ ,	$\sigma_o$ ,	$\sigma_v$ ,	$\sigma_{\text{эксп}}$ ,
мол.%	См/см	См/см	См/см
1.5	0.86	0.27	
2	1.18	1.71	
2.5	1.07	2.10	
3	1.25	2.25	
3.3	1.03	1.19	
4	1.02	1.28	
4.6	0.90	1.32	0.06
5.7	0.73	0.91	0.11
7.3	0.68	0.45	0.16
8.9	0.49	0.61	0.12
10.4	0.36	0.37	0.09
12.1	0.28	0.22	0.07
15.7	0.20	0.25	0.04

Рассчитанные значения электропроводности сравнивались с экспериментальными данными [52, 54]. Значения, представленные в таблице, были взяты из исследования [52], где графики более четкие. Расчетные значения для содержания  $Y_2O_3 > 6$  мол.% демонстрируют зависимость, аналогичную экспериментальной, и примерно в 4 раза превышающую экспериментальные значения. Это объясняется неточностью модельного потенциала, а также тем фактом, что экспериментальные значения были получены для поликристаллических образцов (в моделировании МД использовался

монокристалл). Увеличивающееся расхождение на 4-6 мол.% объясняется тем фактом, что положение экспериментального максимума проводимости (около 7 мол.%) отличается от положения  $\sim 3$  мол.%, полученного при МД моделировании.

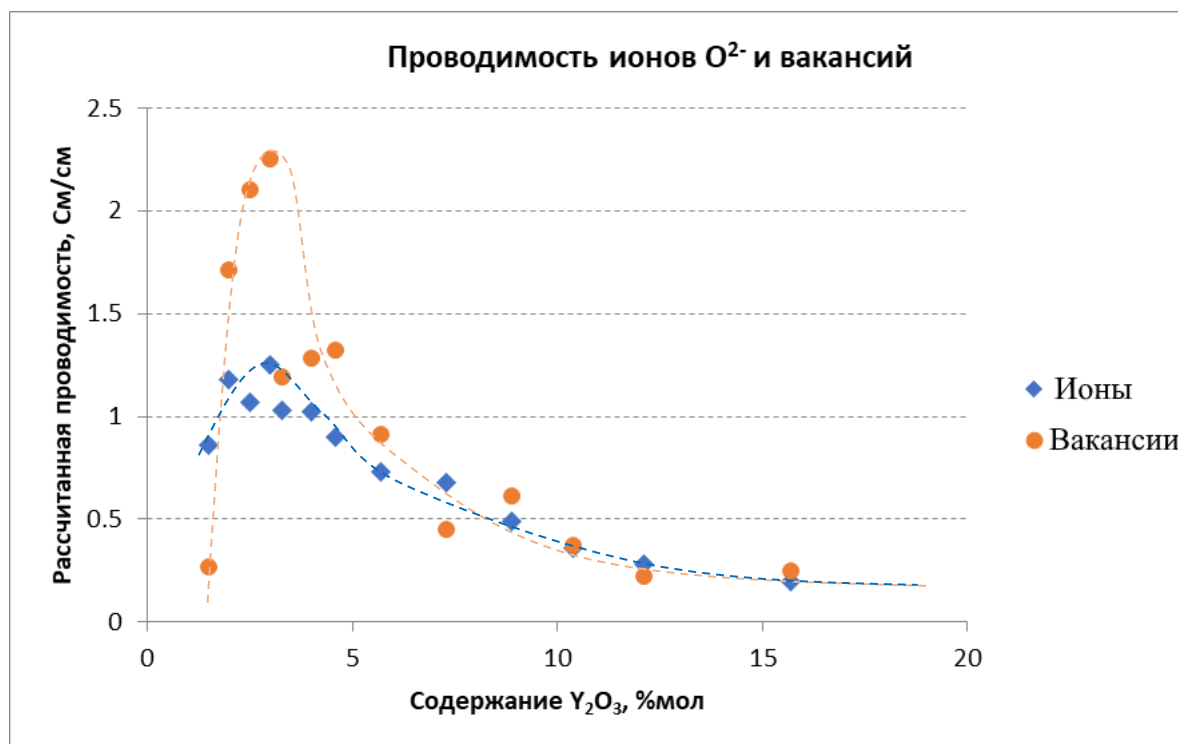


Рис. 32. Проводимость в YSZ, определенная из МД траекторий ионов кислорода и кислородных вакансий при  $T=1073K$  в зависимости от содержания  $Y_2O_3$ .

### 3.2.3. Влияние постоянного электрического поля на диффузию

Включение внешнего электрического поля, очевидно, должно изменять вероятность направления скачков ионов кислорода, которые в отсутствии поля равновероятны во всех направлениях. В моделируемой системе вектор поля  $E$  был направлен по оси  $Ox$ . Это приводит к тому, что ионы  $O^{2-}$  начинают диффундировать в обратном направлении, что приводит к значительному увеличению среднеквадратичного смещения ионов и вакансий относительно начального положения, и, вследствие этого, увеличению коэффициента диффузии на 1-2 порядка при напряженности поля  $0.06 - 0.08$  В/Å. Типичные оцененные

значения коэффициента диффузии в зависимости от силы поля показаны в Таблице 11 для случая 4.6 мол.% и  $T=1073$  К.

Таблица 11. Зависимость коэффициента диффузии кислородной вакансии и иона кислорода в оксиде  $ZrO_2/Y_2O_3$  от напряженности электрического поля при мольной доле  $Y_2O_3$  4.6 % и  $T=1073$  К

Напряженность поля, В/А	Коэффициент диффузии вакансии, $D \cdot 10^8$ м <sup>2</sup> /с <sup>а</sup>	Коэффициент диффузии иона, $D \cdot 10^{10}$ м <sup>2</sup> /с <sup>б</sup>	Среднее время между скачками, $t \cdot 10^9$ с
0	0.14	0.17	0.35
0.01	0.78	0.25	0.32
0.02	3.42	0.52	0.27
0.03	8.78	0.95	0.23
0.04	20.98	1.82	0.18
0.06	78.52	5.56	0.12
0.08	221.28	14.13	0.08

<sup>а</sup> – средняя относительная погрешность 0.30%

<sup>б</sup> – средняя относительная погрешность 0.17%

Статистика по количеству и направлениям прыжков в расчетах с наложенным полем и без него представлена на Рис. 33. Как следует из приведенных данных, количество прыжков, как их полное число, так и число чисто диффузионных прыжков (т.е. без учета двух последовательных прыжков в противоположных направлениях, которые компенсируют друг друга и не приводят к перемещению вакансии по решетке) увеличивается при наложении поля. Данные Рис. 33 также подтверждают, что в электрическом поле прыжки кислородных вакансий чаще проходят в положительном направлении оси ОХ, чем в отрицательном, в то время как в отсутствии поля количество прыжков примерно одинаково в обоих направлениях. По-видимому, это связано с тем, что наложение

поля вынуждает ионы кислорода и вакансии диффундировать вдоль оси X, даже если на пути стоит высокий энергетический барьер  $Zr^{4+}-Y^{3+}$ . Увеличение числа скачков в перпендикулярных направлениях Y и Z, вероятно, связано с тем, что при появлении на пути такого барьера ионы замедляют свое движение и в этот момент возрастает вероятность скачков в направлениях, перпендикулярных напряженности поля. Даже при наложении наибольшего по напряженности электрического поля в  $0.08 \text{ В/Å}$  не было обнаружено ни одного скачка иона кислорода через барьер  $Y^{3+}-Y^{3+}$ , но доля скачков через барьер  $Zr^{4+}-Y^{3+}$  увеличилась до 1.6% в кристалле с 4.6%  $Y_2O_3$ , что все еще значительно меньше 16%. Таким образом, наличие в составе тетраэдра катиона  $Y^{3+}$  замедляет прыжковую диффузию. Этот вывод подтверждается расчетами среднего времени, которое вакансии и ионы проводят в тетраэдрах, в составе которых есть ион иттрия и тетраэдрах, составленных только из ионов циркония. Наложение поля помогает ионам  $O^{2-}$  быстрее покинуть тетраэдры с ионом  $Y^{3+}$  в составе. При содержании  $Y_2O_3$  4.6 мол.%. ион  $O^{2-}$  в среднем проводит в 2.3 раза больше времени в тетраэдре с ионом  $Y^{3+}$ , но при наложении электрического поля напряженностью  $0.08 \text{ В/Å}$  это соотношение снижается до 1.8 раза.

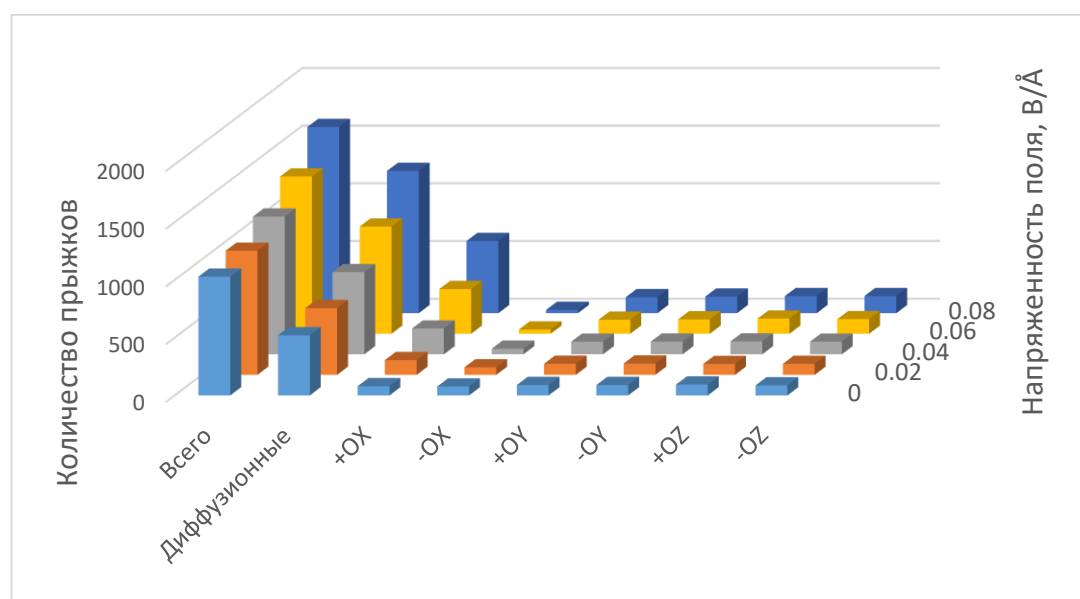


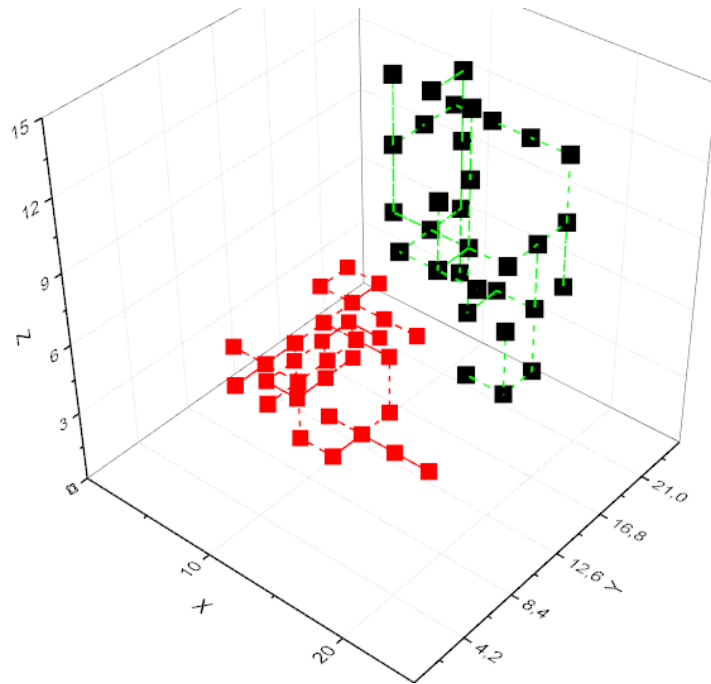
Рис. 33. Статистика количества и направления прыжков кислородных вакансий в YSZ с содержанием оксида иттрия 4.6 мол.%, при температуре  $800^\circ\text{C}$



Электрическое поле изменяет времена пребывания вакансий в тетраэдрах разного состава. Если в тетраэдр входит ион иттрия, то в отсутствие поля вакансия проводит в нем в примерно на 20 % меньше времени, чем в тетраэдре, составленном только из ионов циркония (что согласуется с данными из работы [41]), в то время как при наложении электрического поля в  $0.06 \text{ В/Å}$  на структуру с 4.6% содержанием  $\text{Y}_2\text{O}_3$  вакансия задерживается в тетраэдре с ионом иттрия в составе на 14% дольше, чем в тетраэдре без таких ионов. При повышении напряжённости до  $0.08 \text{ В/Å}$ , разница во временах жизни вакансии в данных тетраэдрах составляет уже 30%. В структуре с мольной долей допанта 5.7% такой эффект появляется уже при напряженности поля  $0.04 \text{ В/Å}$ . Примеры траекторий вакансий в системах с приложенным полем  $0.08 \text{ В/Å}$  и без него изображены на Рис. 34.

Чтобы объяснить эффект, описанный выше, мы разделили все прыжки на 4 типа: (1) прыжки от тетраэдра, содержащего только  $\text{Zr}^{4+}$ , к другому такого же типа; (2) от тетраэдра с  $\text{Y}^{3+}$  к тетраэдру, содержащему только  $\text{Zr}^{4+}$ ; (3) от тетраэдра, содержащего только  $\text{Zr}^{4+}$  в тетраэдр с  $\text{Y}^{3+}$ ; (4) из тетраэдра с  $\text{Y}^{3+}$  в другой такой же. При увеличении напряженности поля число диффузионных скачков первого типа увеличивается в 3.37 раза; второго типа - в 4.42 раза; третьего - в 4.46; и четвертого - в 8.44 раза. Таким образом, с увеличением общего числа скачков вакансии быстрее покидают тетраэдры без  $\text{Y}^{3+}$ , но все чаще попадают в тетраэдры с  $\text{Y}^{3+}$ . Общее время пребывания всех вакансий в тетраэдрах с  $\text{Y}^{3+}$  увеличивается с увеличением числа посещений таких тетраэдров; таким образом, среднее время пребывания одной вакансии в одном тетраэдре остается примерно одинаковым. Общее время, проведенное в тетраэдрах, которые не содержат  $\text{Y}^{3+}$ , соответственно уменьшается, но поскольку количество переходов увеличивается, среднее время пребывания уменьшается.

(a)



(b)

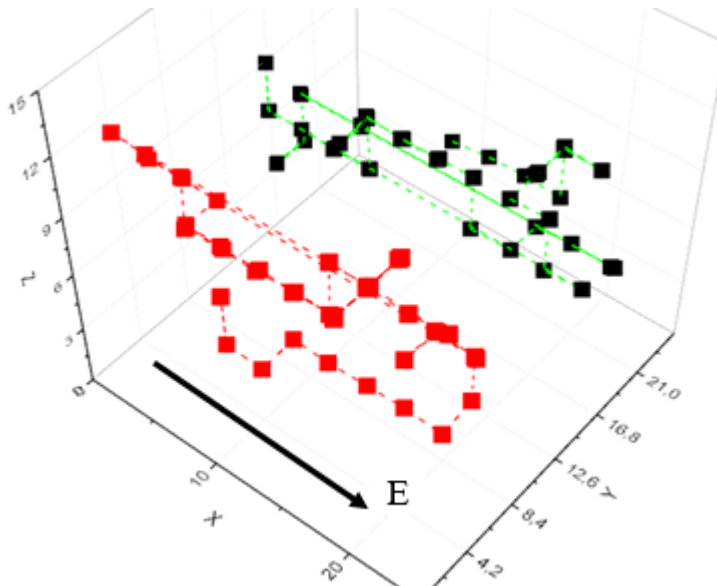


Рис. 34. Траектории кислородных вакансий в кристалле YSZ без электрического поля (a) и с приложенным электрическим полем напряженностью  $0.08 \text{ V/\AA}$  (б) (перескоки между ячейками показаны пунктиром)

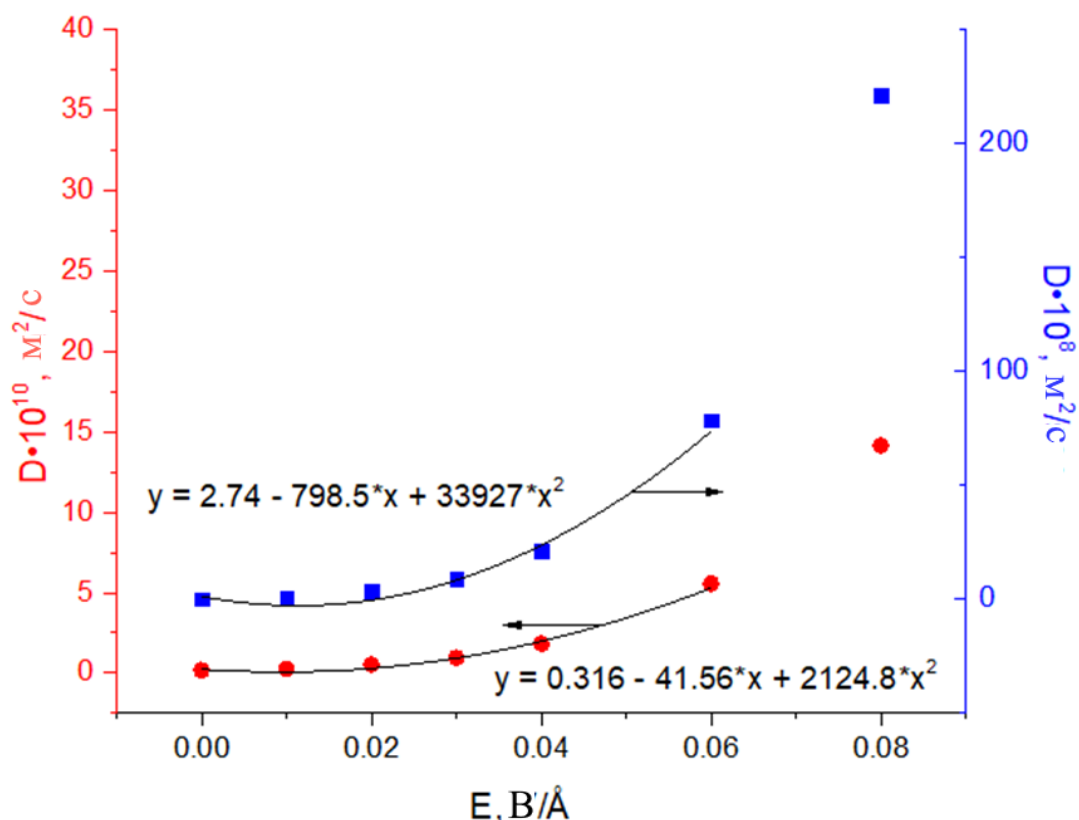
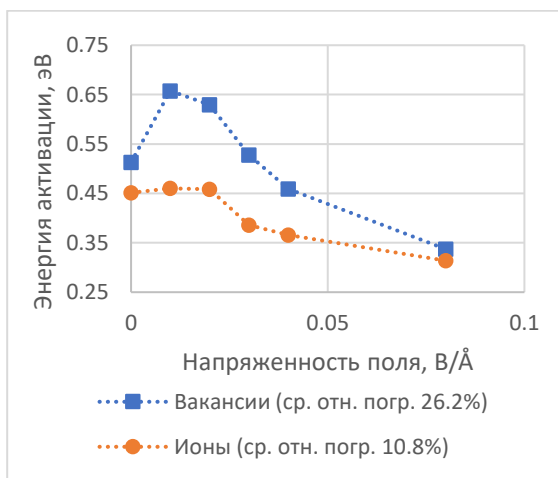


Рис. 35. Зависимость коэффициента диффузии от напряженности поля при температуре 1073К и 4.6 мол.%  $Y_2O_3$ : *круги* – диффузия ионов  $O^{2-}$  (средняя относительная погрешность 0.17%); *квадраты* – диффузия кислородных вакансий (средняя относительная погрешность 0.30%)

Коэффициент диффузии как вакансий, так и ионов увеличивается с ростом напряженности электрического поля по зависимости, близкой к квадратичной (Рис. 35). Энергия активации диффузии ионов  $O^{2-}$  понижается при наложении электрического поля с 0.45 эВ (без поля) до 0.32 эВ (при напряженности поля 0.08 В/Å) в кристалле с содержанием оксида иттрия 4.6 мол.% (Рис. 36а) и с 0.54 эВ до 0.45 эВ при тех же условиях в кристалле содержащем 8.9 мол.%  $Y_2O_3$  (Рис. 36б). Как видно, энергия активации диффузии вакансий в обоих случаях увеличивается при низких полях, затем, с увеличением поля, начинает медленно уменьшаться. Причина этого эффекта пока не совсем ясна. Возможно, что поле прижимает вакансию к стенке клетки, препятствуя ее выходу. Чем выше содержание легирующей примеси, тем выше энергия активации диффузии ионов, тем выше

напряженность поля, необходимая для снижения энергии активации. Это полностью согласуется с данными работы [137], в которой было показано, что для увеличения подвижности иона кислорода в  $\text{CeO}_2$  всего в 1.1 раза необходимо создать электрическое поле напряжением  $0.032 \text{ В/Å}$ . При увеличении напряженности поля выше  $0.032 \text{ В/Å}$  подвижность продолжает увеличиваться до тех пор, пока кристалл не станет нестабильным при напряженности поля  $0.4 \text{ В/Å}$ .

(a)



(b)

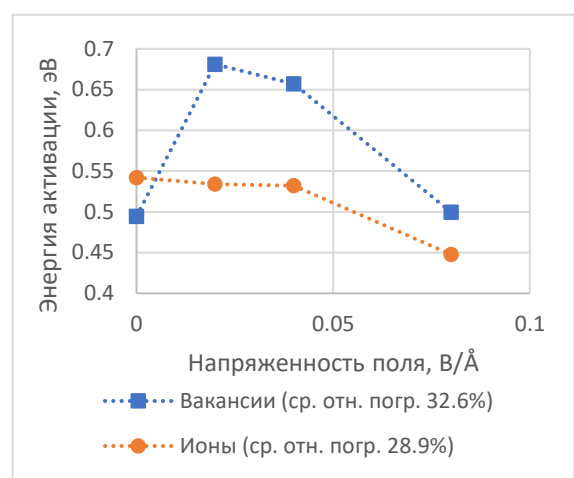


Рис. 36. Зависимость энергии активации диффузии от напряженности электрического поля при  $T = 1073 \text{ К}$  и содержании  $\text{Y}_2\text{O}_3$  4.6 мол. % (a) и 8.9 мол. % (b)

Как следует из Рис. 35, повышение напряженности внешнего электрического поля заметно увеличивает подвижность носителей заряда. Это позволяет надеяться, что внешнее поле может приводить к активации движения носителей и, таким образом, снижать рабочую температуру. Однако этот эффект, по-видимому, слишком мал и требует гораздо большей напряженности поля, чем это можно наблюдать при нормальных условиях. Поле  $0.02 \text{ В/Å}$  ( $2 \cdot 10^8 \text{ В/м}$ ) увеличивает величину  $D$  с  $1.72 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$  до  $5.2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ , что увеличивает подвижность примерно в 3 раза. Это, судя по Рис. 30, эквивалентно повышению температуры на

250К. Однако для слоя диэлектрика толщиной 1 мм это эквивалентно приложенному потенциалу в 200 кВ, что невозможно из-за пробоя диэлектрика.

В этом разделе мы исследовали статическое поле, но возможно эффект переменного электрического поля будет выше, поскольку статическое поле может вызывать эффекты насыщения за счет обогащения приграничных слоев диэлектрика ионами одного знака. Кроме того, не исключено, что вариация частоты электрического поля может приводить к резонансным эффектам увеличения подвижности вакансий и/или ионов, что может привести к повышению ионной проводимости при значительно меньших напряженностях поля. О влиянии переменного поля на диффузию в YSZ подробнее в следующем разделе.

### **3.3. Результаты моделирования в модели NPT ансамбля**

#### **3.3.1. Сравнение результатов, полученных в моделях с NPT и NVT ансамблями**

Чтобы проверить правильность выбранной ранее модели и оценить влияние на систему постоянного внешнего давления, мы повторили ряд описанных выше расчетов в модели ансамбля NPT при внешнем давлении 1 бар. Результаты этих расчетов приведены в Таблице 12, рисунках 37 и 38. В расчетах NPT МД объем ячейки незначительно увеличивается, а значения коэффициентов диффузии и энергий активации несколько изменяются. Однако зависимости этих значений от содержания оксида иттрия и температуры остаются прежними. Основываясь на этих данных, мы приходим к выводу, что расчеты в моделях NPT и NVT приводят к качественно одинаковым результатам. Тем не менее в дальнейшем использовался именно NPT ансамбль, так как при нем объем ячейки и, соответственно, параметр решетки не зафиксированы и контролируются заданным потенциалом, что позволяет полностью оптимизировать структуру модели.

Таблица 12. Сравнение коэффициентов диффузии вакансий ( $D_V$ ) и ионов  $O^{2-}$  ( $D_O$ ) рассчитанных для моделей с NVT и NPT ансамблями при  $T=1073K$ .

Содержание $Y_2O_3$	$D_V \cdot 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$		$D_O \cdot 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$	
	NVT <sup>a</sup>	NPT <sup>б</sup>	NVT <sup>в</sup>	NPT <sup>г</sup>
1.5	40.99	152.52	0.16	0.34
2	41.26	104.95	0.23	0.45
2.5	42.19	72.10	0.20	0.42
3	36.04	63.27	0.24	0.56
4	16.12	60.90	0.19	0.46
4.6	14.38	39.62	0.17	0.44
5.7	7.97	21.94	0.14	0.43
8.9	3.57	11.85	0.10	0.28
12.1	0.96	2.83	0.06	0.16
15.7	0.88	2.41	0.04	0.11

<sup>a</sup> – средняя относительная погрешность 0.30%

<sup>б</sup> – средняя относительная погрешность 0.28%

<sup>в</sup> – средняя относительная погрешность 0.10%

<sup>г</sup> – средняя относительная погрешность 0.08%

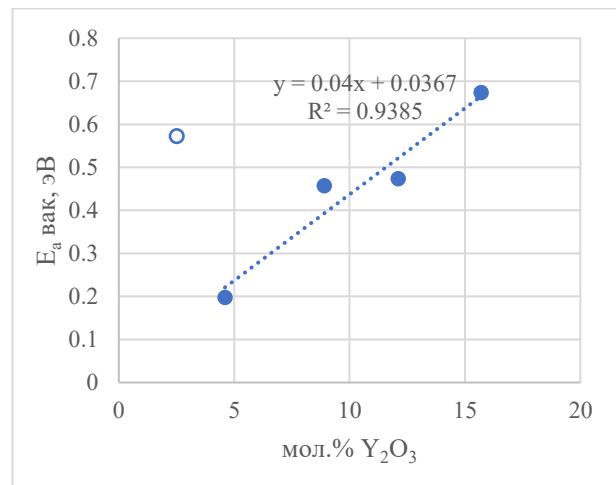
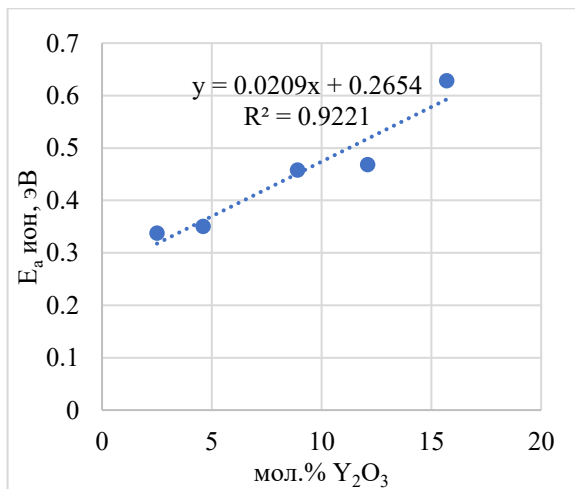


Рис. 37. Энергии активации диффузии кислородных вакансий и ионов кислорода в модели с NPT ансамблем

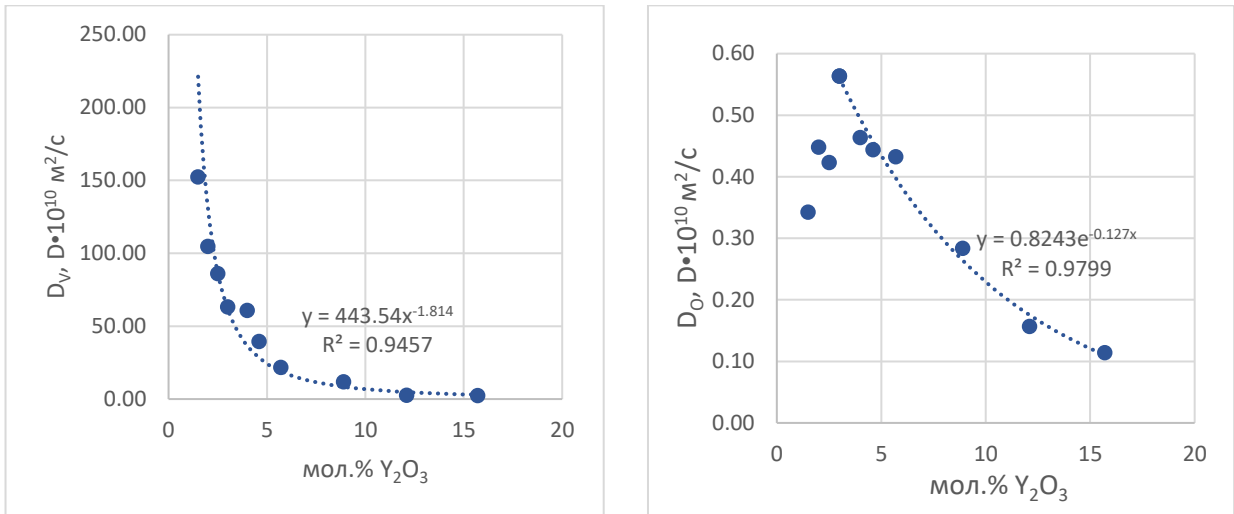
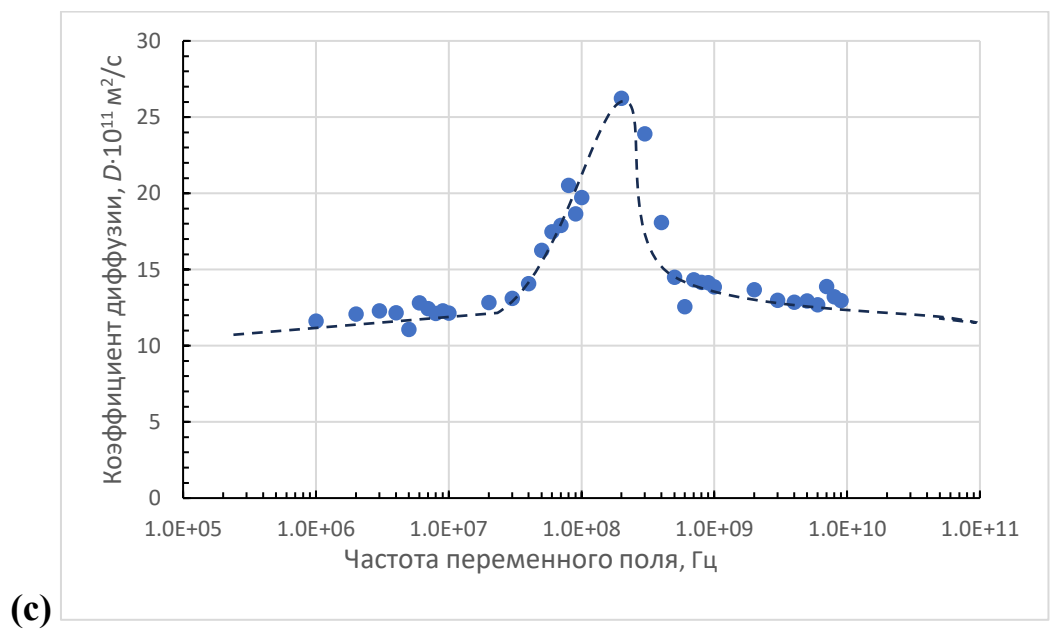
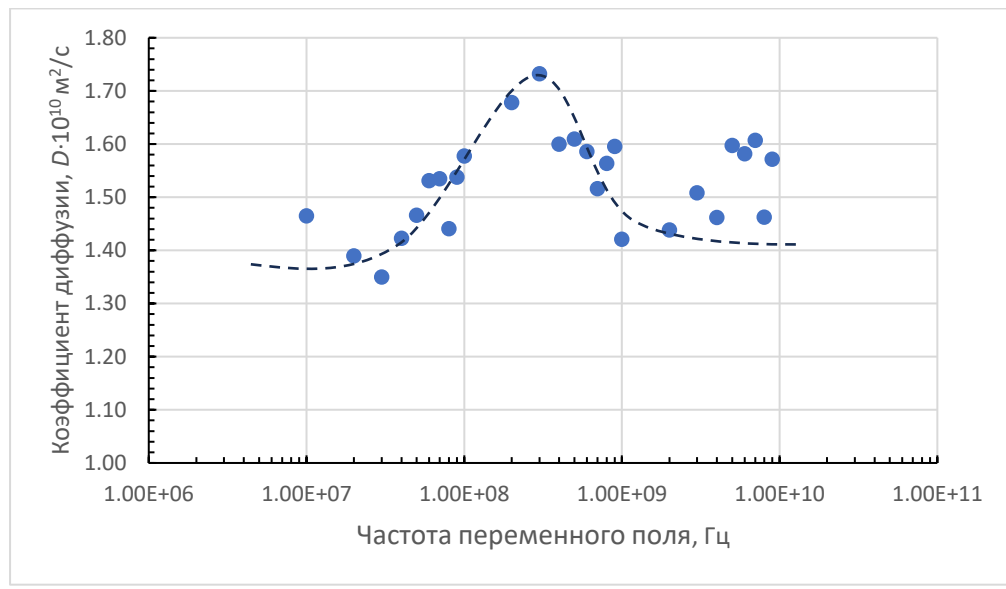
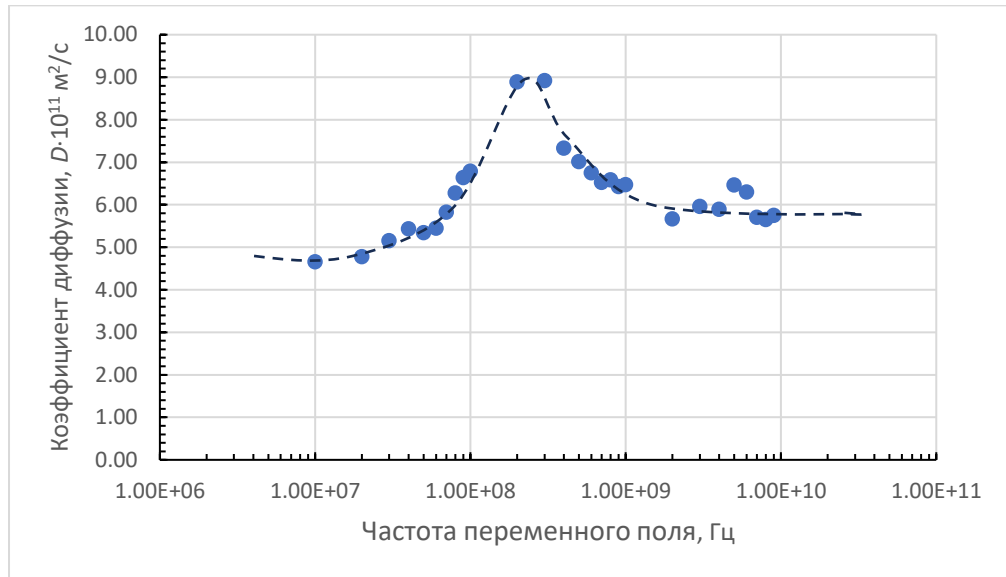


Рис. 38. Зависимости коэффициентов диффузии кислородных вакансий и ионов кислорода в модели с NPT ансамблем при  $T=1073\text{K}$

### 3.3.2. Влияние переменного электрического поля на диффузию

Результаты из этого раздела были получены при температуре 1073K и давлении 1 бар, за исключением случаев, где температура и давление указаны отдельно. Типичные примеры зависимостей коэффициента диффузии ионов  $\text{O}^{2-}$  от частоты переменного электрического поля представлены на Рис. 39. Все полученные в результате моделирования зависимости имеют похожий вид. Частота в ходе работы менялась по логарифмической шкале, что позволило нам охватить большой интервал частот. При частотах  $3 \cdot 10^8$  Гц (Рис. 39(a-b)) или  $2 \cdot 10^8$  Гц (Рис. 39(c-d)) зависимость коэффициента диффузии от частоты переменного поля имеет выраженный максимум, в то время как в левой и правой частях графика значения коэффициента диффузии либо не зависят от частоты наложенного переменного поля, либо медленно уменьшаются при увеличении разницы между текущей частотой и резонансной.





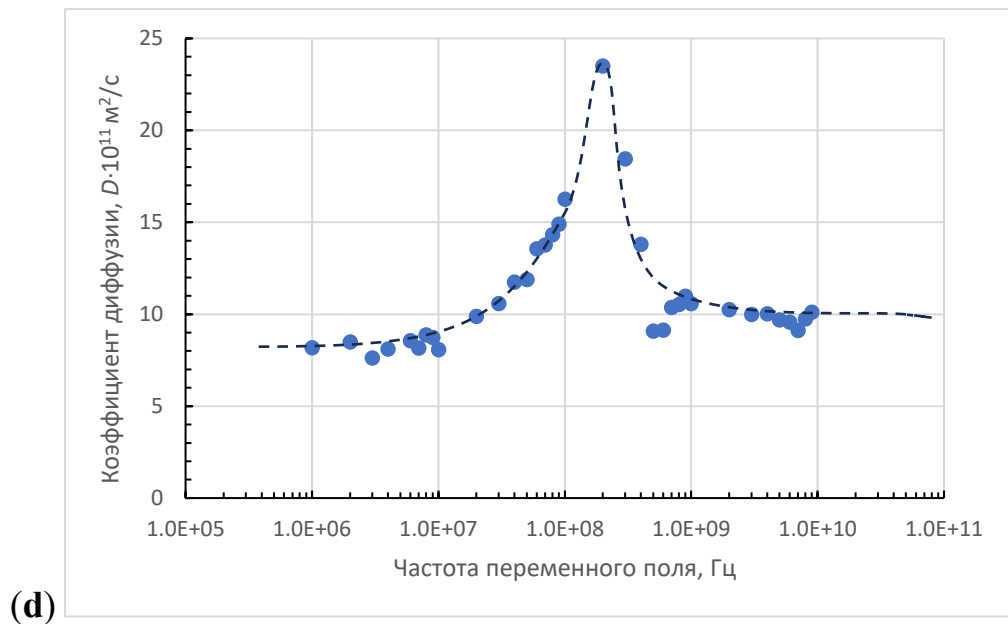


Рис. 39. Зависимость коэффициента диффузии ионов  $O^{2-}$  от частоты наложенного переменного поля при содержании оксида иттрия 4.6 мол.% (а-с) или 8.9 мол.% (d). (a) – без дополнительного постоянного электрического поля; (b) – с наложением дополнительного постоянного электрического поля напряженностью  $0.02 \text{ В/Å}$ , направленного перпендикулярно переменному; (c-d) – с наложением дополнительного постоянного электрического поля напряженностью  $0.02 \text{ В/Å}$  сонаправленного с переменным.

Увеличение коэффициента диффузии при наложении переменного и постоянного полей сонаправленно начинается при меньших частотах, чем в других случаях (Рис. 39(c-d)). В результате наложения поля изменяется вид зависимости среднеквадратичного смещения от времени: на кривой зависимости  $MSD(t)$  появляются «волны», которые особенно заметны при частоте  $10^9$  Гц и выше (Рис. 40). Зависимость напоминает синусоиду, по которой изменяется напряженность переменного поля во времени. Однако при наложении переменного и постоянного полей перпендикулярно или наложении только переменного поля зависимость

среднеквадратичного смещения от времени изображается прямой линией, без каких-либо искривлений.

Было обнаружено, что положение максимума коэффициента диффузии (т.е. значение резонансной частоты) зависит от длительности моделирования. Так, например, при более коротких расчетах длительностью 1 нс, максимум коэффициента диффузии соответствует частоте около  $6 \cdot 10^8$  Гц и при увеличении длительности моделирования до 2 нс смещается в область  $(2-3) \cdot 10^8$  Гц. В дальнейшем мы представляем результаты моделирований длительностью 2 нс.

При частотах выше резонансной значение коэффициента диффузии в среднем выше, чем при частотах ниже.

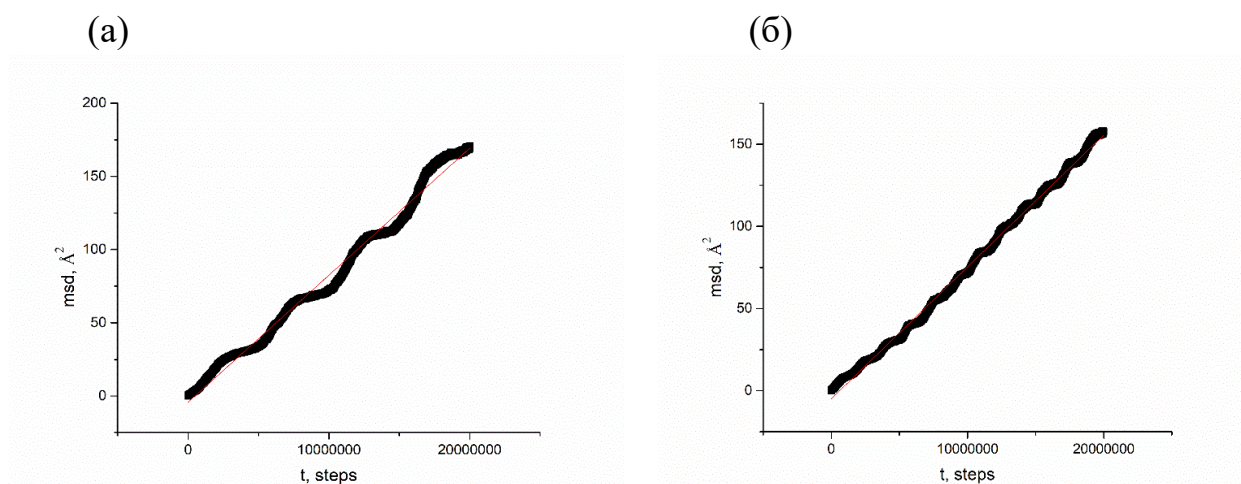


Рис. 40. Зависимость среднеквадратичного смещения (MSD) от времени при частоте переменного поля  $2 \cdot 10^9$  Гц (а) и  $6 \cdot 10^9$  Гц (б), в случае сонаправленных переменного и постоянного электрических полей.

На Рис. 41 представлены значения коэффициентов диффузии ионов, полученные в системах без внешних электрических полей и при наложении постоянного поля напряженностью  $0.02$  В/Å. Вектор поля был направлен по оси ОХ. Как известно, зависимость коэффициента диффузии от содержания допанта имеет максимум. В исследованном интервале концентраций допанта максимальное

значение коэффициента диффузии показала модель с мольной долей  $Y_2O_3$  3%, как и в расчетах из раздела 3.1., в котором были представлены результаты моделирования с использованием NVT ансамбля. Однако при наложении постоянного поля максимум сместился в сторону увеличения содержания допанта и пришелся на модель с мольной долей  $Y_2O_3$  4%.

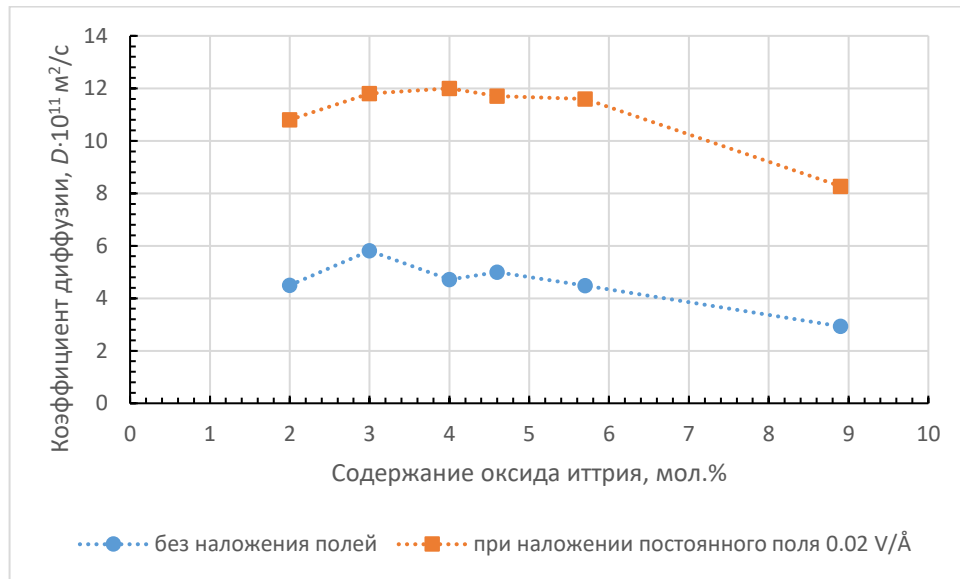


Рис. 41. Зависимость коэффициентов диффузии ионов  $O^{2-}$  от содержания допанта и присутствия постоянного электрического поля. Средняя относительная погрешность без наложения полей 0.015%, при наложении постоянного поля 0.020%.

На Рис. 42 представлены результаты моделирования с наложением переменного электрического поля. Здесь вектор поля также был направлен по оси ОХ. Максимальное значение коэффициента диффузии при наложении переменного поля оказалось меньше значения, полученного при наложении постоянного поля (рис. 41). Максимум зависимости коэффициента диффузии от содержания допанта наблюдается при содержании оксида иттрия 3 мол.%. Значение коэффициента диффузии при резонансной частоте  $(2-3) \cdot 10^8$  Гц в среднем в 1.79 раза выше, чем при частотах  $(1-5) \cdot 10^7$  Гц и в 1.5 раза выше, чем при частотах  $(5-9) \cdot 10^9$  Гц.

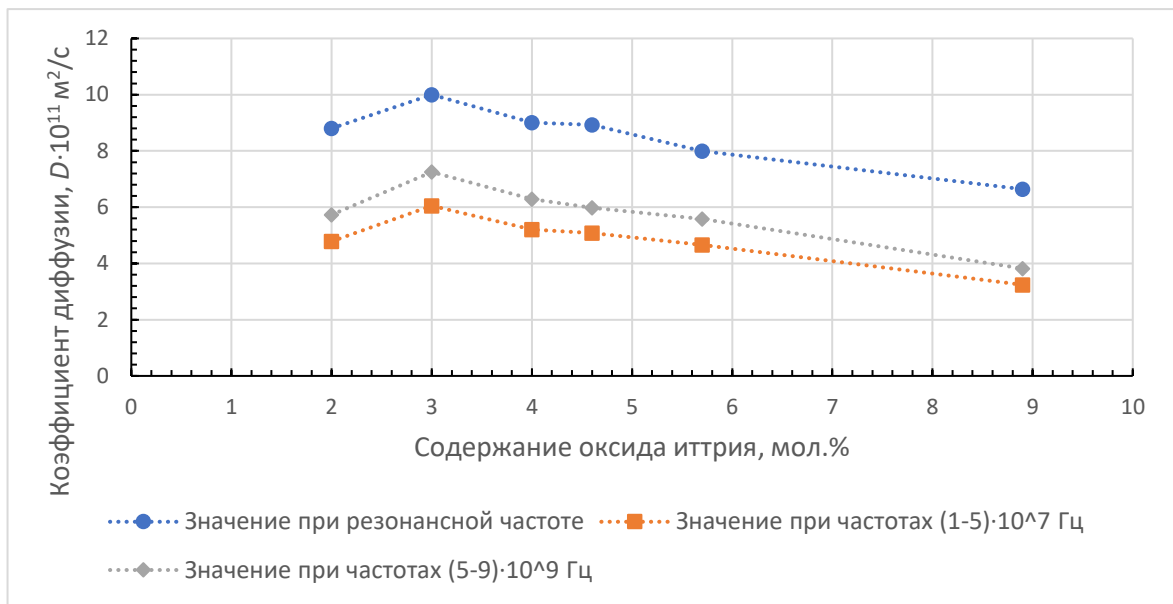


Рис. 42. Зависимость коэффициентов диффузии ионов  $O^{2-}$  от содержания допанта при наложении переменного поля. Средняя относительная погрешность 0.035%.

При наложении на ячейку одновременно двух электрических полей: постоянного напряженностью  $0.02 \text{ В/Å}$  по оси  $OY$  и переменного по оси  $OX$  значения коэффициента диффузии становятся выше, чем при наложении только постоянного поля, в среднем в 1.3 раза (Рис. 43). Максимальное значение коэффициента диффузии в зависимости от содержания допанта смещается к модели с более высокой мольной долей  $Y_2O_3$  4.6%. Разница между значениями при низких и высоких частотах становится меньше. В этом случае значение при частотах  $(1-5) \cdot 10^7 \text{ Гц}$  в 1.33 раза меньше резонансного, а при частотах  $(5-9) \cdot 10^9 \text{ Гц}$  в 1.21 раза.

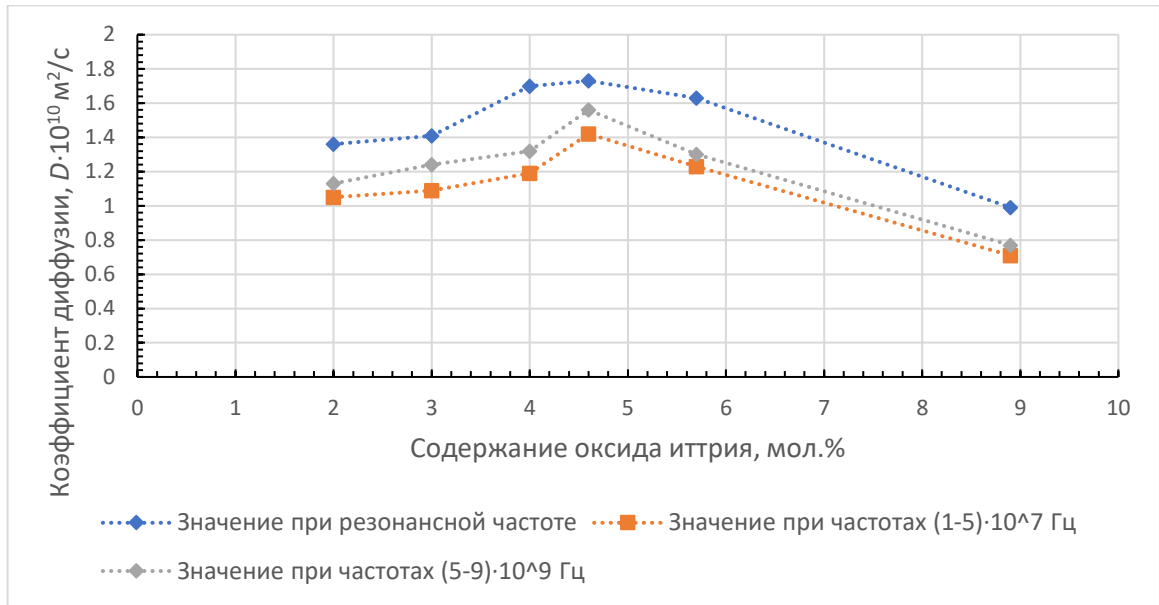


Рис. 43. Зависимость коэффициентов диффузии ионов  $O^{2-}$  от содержания допанта при наложении переменного поля и перпендикулярно направленного постоянного поля напряженностью  $0.02 \text{ В/\text{Å}}$ . Средняя относительная погрешность  $0.022\%$ .

На Рис. 44 представлены значения коэффициентов диффузии при наложении двух электрических полей, постоянного и переменного, сонаправленно по оси ОХ. В этом случае наблюдаются наибольшие значения коэффициентов диффузии, которые в 2.3 раза больше, чем при наложении только постоянного поля. Максимальное значение коэффициента диффузии было обнаружено у модели с содержанием  $Y_2O_3$  4.6 мол.%, также как и в предыдущем случае (Рис. 43), хотя здесь максимум не так сильно выражен. Резонансные значения больше значений при частотах  $(1-5) \cdot 10^6$  Гц в 2.29 раза, и больше значений при частотах  $(5-9) \cdot 10^9$  Гц в 2.02 раза.

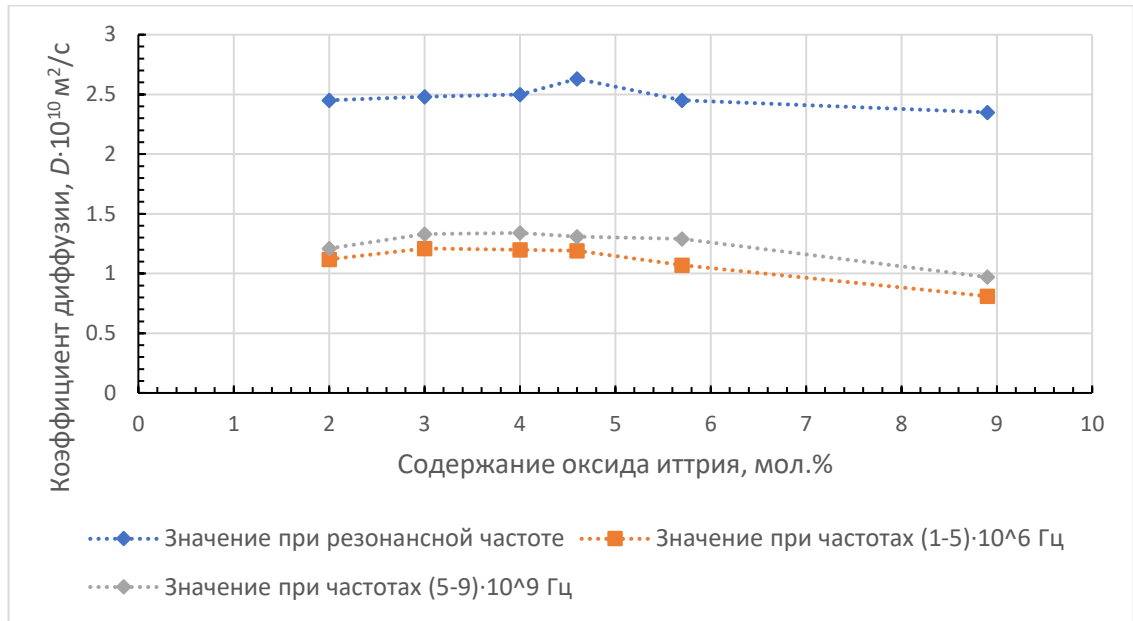


Рис. 44. Зависимость коэффициентов диффузии ионов  $O^{2-}$  от содержания допанта при наложении переменного поля и сонаправленного постоянного поля напряженностью  $0.02 \text{ В/Å}$ . Средняя относительная погрешность  $0.037\%$ .

Для оценки значения энергии активации ионов  $O^{2-}$  в дополнение к моделированию при  $T=1073 \text{ К}$ , были рассчитаны значения коэффициентов диффузии при температурах  $873 \text{ К}$  и  $1273 \text{ К}$  при наложении постоянного и переменного полей сонаправленно. Для моделирования был выбран образец с содержанием  $Y_2O_3$   $4.6 \text{ мол}\%$ . Во всех трех случаях максимальное значение коэффициента диффузии получается при частоте переменного поля  $2 \cdot 10^8 \text{ Гц}$ . При этой частоте энергия активации равна примерно  $0.13 \text{ эВ}$ . Средняя энергия активации при частотах  $(3-9) \cdot 10^8 \text{ Гц}$  приблизительно равняется  $0.19 \text{ эВ}$ . Ранее в NVT-моделировании такого же образца с наложением постоянного поля напряженностью  $0.08 \text{ эВ}$  было получено значение энергии активации  $0.32 \text{ эВ}$ .

Ранее было показано, что наложение постоянного поля  $0.02 \text{ В/Å}$  эквивалентно повышению температуры на  $250 \text{ К}$ . Максимальное значение коэффициента диффузии при резонансной частоте в моделировании с двумя наложенными сонаправленно полями, переменным с амплитудой напряженности

0.01 В/Å и постоянным напряженностью 0.01 В/Å равно  $9.8 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с, а при повышении амплитуды напряженности переменного и напряженности постоянного до 0.015 В/Å равно  $1.64 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с. Из этих данных получается что, если значения амплитуды напряжённости переменного поля и напряжённости постоянного будут равны 0.0115 В/Å, то значение коэффициента диффузии будет равно полученному в моделировании при наложении только постоянного поля 0.02 В/Å ( $1.17 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с).

Из сравнения данных, представленных на Рис. 41-44, следует, что наложение постоянного поля напряженностью 0.02 В/Å увеличивает максимальное значение коэффициента диффузии ионов O<sup>2-</sup> примерно в 2 раза, наложение переменного поля амплитудой 0.02 В/Å на резонансной частоте  $(2-3) \cdot 10^8$  Гц увеличивает его в 1.7 раза, одновременное наложение обоих электрических полей перпендикулярно увеличивает его в 3 раза, а сонаправленно – в 4.5 раз. Как отмечалось выше, электрическое поле такой интенсивности неприменимо на практике в рамках современных технологий из-за пробоя диэлектрика. Однако существование такого эффекта является интересным и полезным фактом и может быть перспективным при разработке новых типов топливных элементов, сконструированных таким образом, чтобы понизить возможность электрического пробоя.

### **3.3.3. Влияние электрического поля на ассоциацию вакансий с ионами Y<sup>3+</sup>**

Из литературы [42, 44, 50, 53, 55] известно, что кислородные вакансии образуют ассоциаты с ионами допанта Y<sup>3+</sup>, находящимися на позиции второго соседа относительно них. Кислородные вакансии и ионы иттрия имеют противоположный эффективный заряд (уравнение 1.9), возникающие связывающие силы удерживают эти дефекты вблизи друг друга. Идеальный кристалл ZrO<sub>2</sub> состоит из ионов Zr<sup>4+</sup> и ионов O<sup>2-</sup>. Ионы Y<sup>3+</sup> попадают в узлы кристаллической решетки, обычно занятые ионами циркония, вследствие чего узел приобретает эффективный заряд равный -1. Кислородные вакансии занимают узлы, обычно

занятые ионами кислорода, и приобретают эффективный заряд равный +2. В целом, ассоциат  $Y'_{Zr}V_OY'_{Zr}$  остается электронейтральным. В дальнейшем будем обозначать его  $VY_2$ . По данным из работы [42] энергия связывания в таком ассоциате равна - 0.85 эВ, что превышает по абсолютной величине значение энергии активации диффузии ионов кислорода, найденное в этой работе. Наличие ассоциатов в структуре YSZ замедляет диффузию ионов  $O^{2-}$  в YSZ.

Таким образом, описанную схему образования ассоциатов, приведенную ранее в виде уравнения 1.29, можно формально записать в виде «квазиреакции»



Однако у каждого кислородного узла в FCC-структуре кристалла YSZ имеется 16 соседей второго порядка и, теоретически, любое их количество может быть ионами  $Y^{3+}$ . Поэтому схему квазиреакции образования ассоциата можно обобщенно записать в виде



где  $n$  может быть равно целому числу от 1 до 16.

Суммарный электрический заряд продуктов такой реакции остается равен заряду реагентов, и в целом система остается электронейтральной. Однако, очевидно, что в зависимости от  $n$ , энергия квазиреакции и ее константа равновесия может зависеть от заряда продуктов (т.е. от  $n$ ) и, таким образом, внешнее электрическое поле может оказывать селективное влияние на протекание квазиреакции. С этой точки зрения, энергия образования ассоциатов будет коррелировать с подвижностью носителей заряда и коэффициентов диффузии в YSZ.

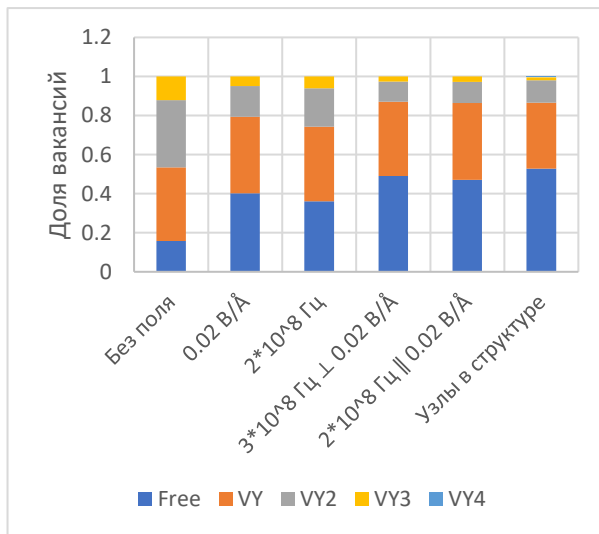
К сожалению, часть ионов иттрия, ассоциированных с вакансией, координируются одновременно с двумя или большим числом вакансий, что формально соответствует образованию «полимеров»  $V_nY_m$ , причем координационное число вакансий и иттрия в них становится переменным даже в



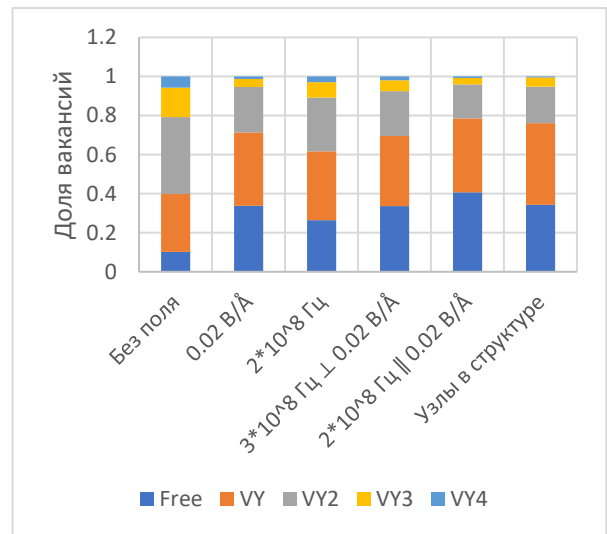
пределах одной «молекулы» полимера. Это делает невозможным однозначный расчет констант равновесия квазиреакций. Тем не менее, процессы ассоциации можно охарактеризовать, рассмотрев влияние поля на относительную долю вакансий, обладающих различным координационным числом. В настоящей работе мы проанализировали эту статистику, сравнивая доли вакансий, входящих в различные квазимолекулы  $VY_n$  между системами с различным содержанием иттрия до наложения поля и после наложения постоянного или переменного поля.

На рисунке 45 первые пять столбиков отображают распределение вакансий по узлам разных типов (по количеству ионов  $Y^{3+}$  как соседей второго порядка) на одном шаге моделирования. В шестом столбике показано распределение узлов разных типов в структуре.

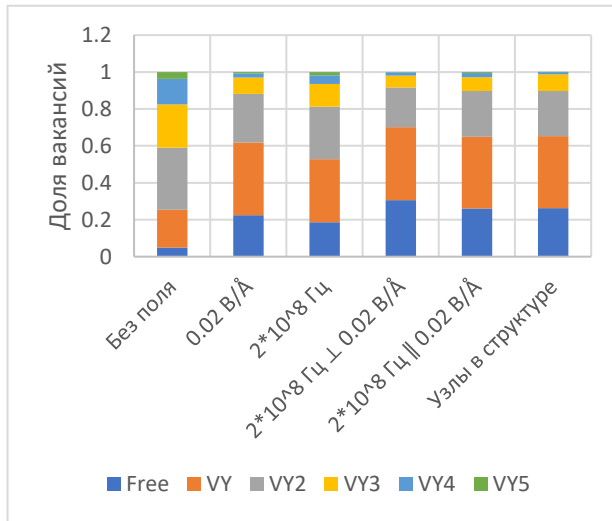
а)



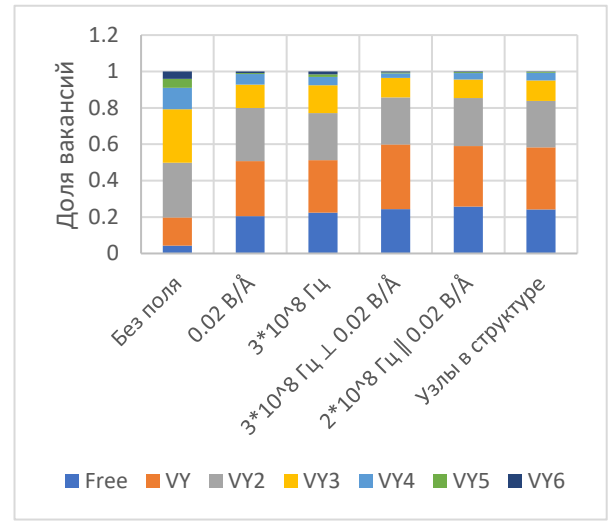
б)



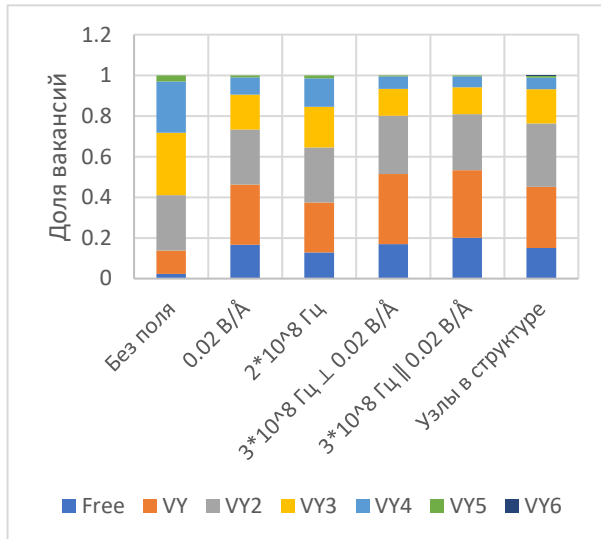
в)



г)



д)



е)

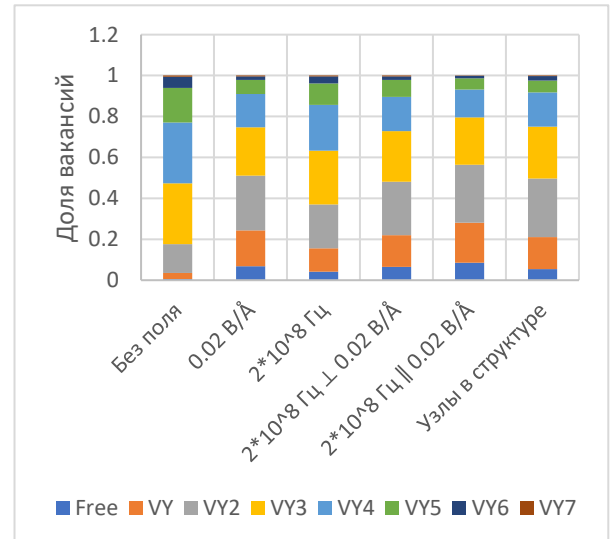
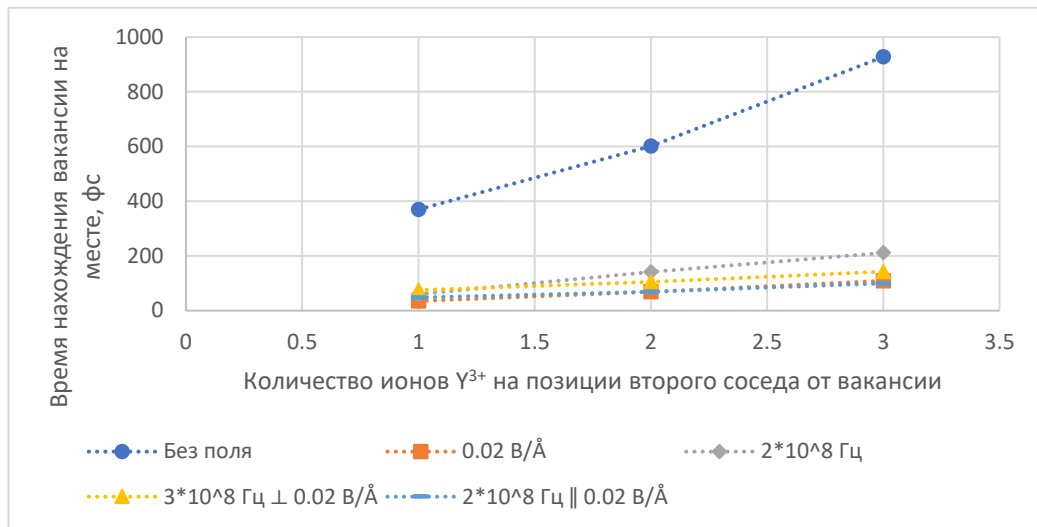


Рис. 45. Доля вакансий с различным количеством ионов  $Y^{3+}$  как соседей второго порядка при  $T = 1073\text{K}$  и  $P = 1$  бар в зависимости от наложенного электрического поля и содержания допанта: а) 2 мол.%; б) 3 мол.%; в) 4 мол.%; г) 4.6 мол.%; д) 5.7 мол.%; е) 8.9 мол.%. Если указана напряженность поля, значит было наложено постоянное поле такой напряженности; если указана частота, значит было наложено переменное поле такой частоты с амплитудой напряженности  $0.02 \text{ В/Å}$ .

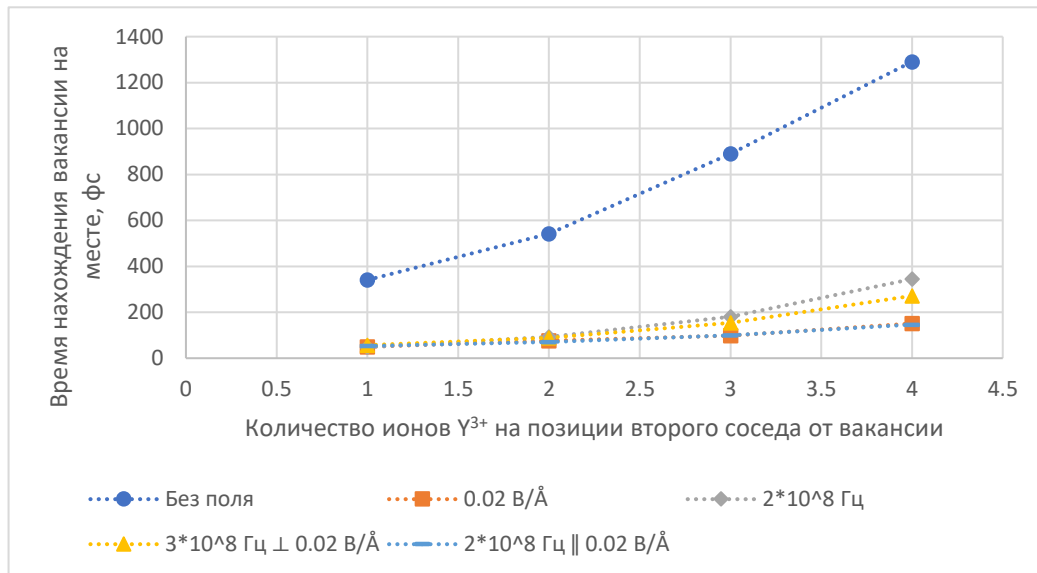
Из рисунка 45 видно, что распределение вакансии по узлам в случае без наложения электрического поля сильно отличается от случаев с наложением поля, а также от распределения узлов по типам в структуре. Распределение вакансий по узлам решетки при наложении любого электрического поля из исследованных практически не отличается от распределения узлов в решетке. Это значит, что электрическое поле дает частицам необходимую энергию, чтобы разрушать ассоциаты и продолжать диффузию, нивелируя таким образом влияние ассоциатов на диффузию.

Сравним подробнее распределение вакансии по узлам без наложения поля (крайний левый столбик) с распределением узлов в решетке (крайний правый столбик). Доля свободных вакансий значительно меньше доли соответствующих узлов, что, по видимости, связано с нехваткой у частиц энергии для разрушения ассоциатов в случаях попадания вакансий в узлы других типов и преодоления энергетических барьеров с участием  $Y^{3+}$ . При этом доля вакансий в узлах  $VY$  на рисунках (в-е) тоже невелика по сравнению с долей таких узлов, так что этот ассоциат существенно ограничивает диффузию только в кристаллах  $YSZ$  с низким (<4 мол.%) содержанием допанта. При этом на рисунках (а-г) доля вакансий в узлах  $VY_2$  больше общей доли таких узлов, а доля вакансий в узлах  $VY_3$  больше доли таких узлов на всех рисунках (а-д). Также и доли вакансий в узлах  $VY_4$ ,  $VY_5$  и  $VY_6$  больше доли таких узлов в структурах, где соответствующие узлы имеются. Можно сделать вывод, что с увеличением содержания допанта, доля вакансий в узлах с большим количеством ионов  $Y^{3+}$  как соседей второго порядка увеличивается не только по причине увеличения доли таких узлов.

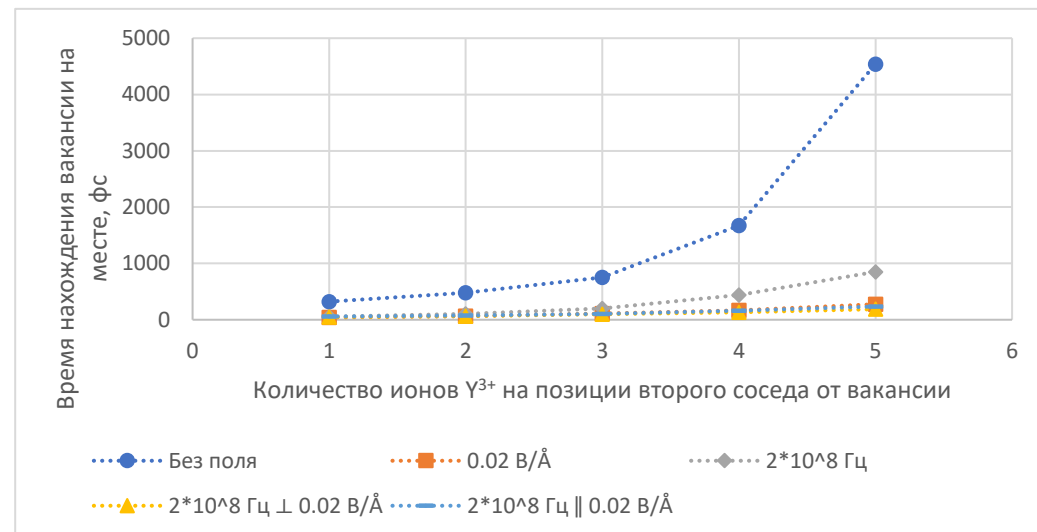
а)



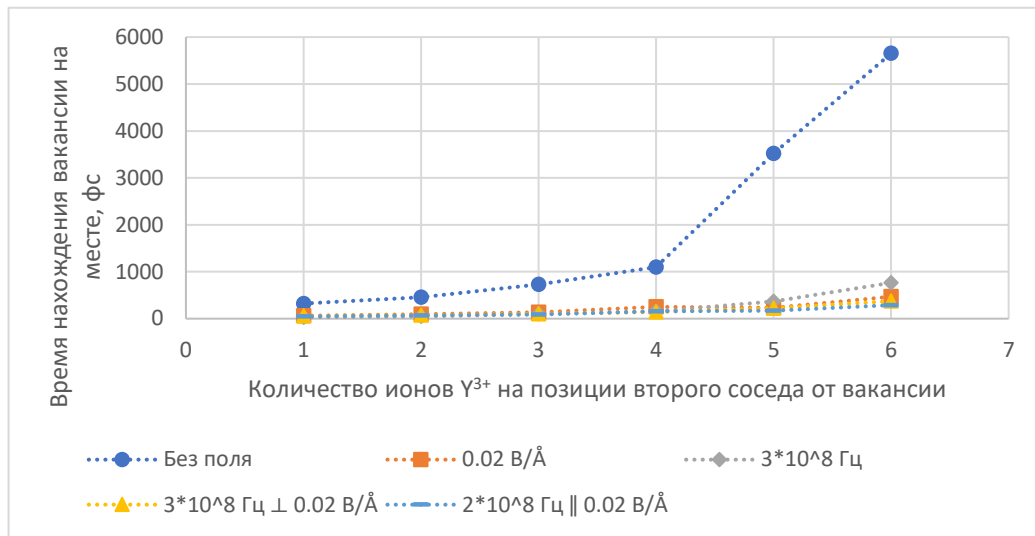
б)



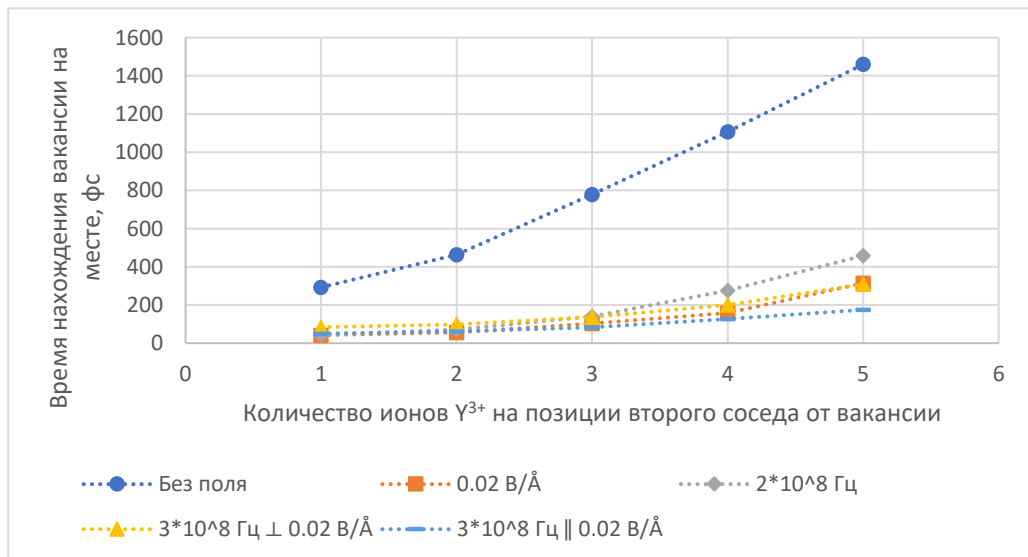
в)



Г)



Д)



е)

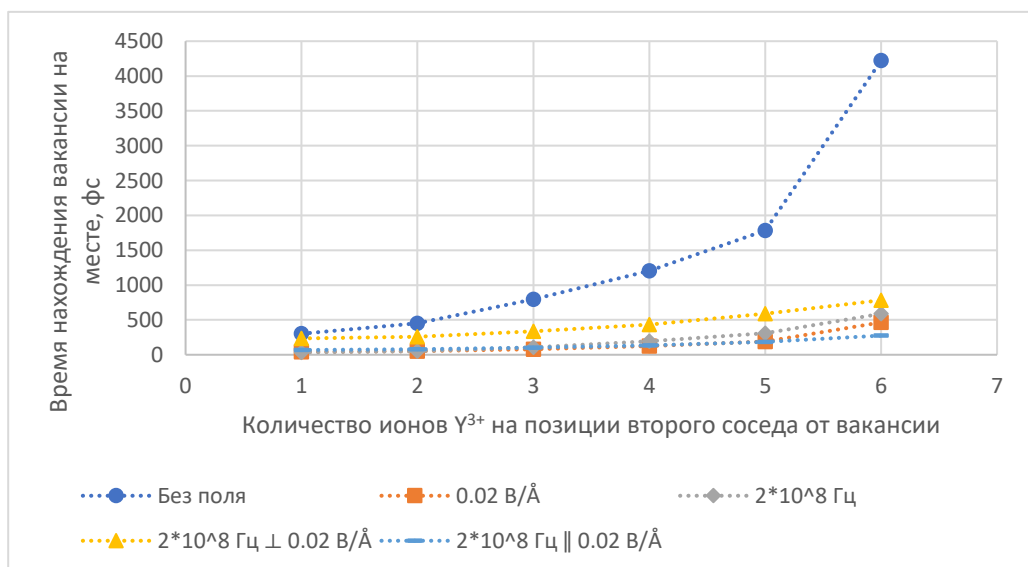


Рис. 46. Время нахождения вакансии в одном узле кристаллической решетки при  $T = 1073\text{K}$  и  $P = 1$  бар в зависимости от количества ионов  $Y^{3+}$  как соседей второго порядка по отношению к этому узлу и содержания допанта: а) 2 мол.%; б) 3 мол.%; в) 4 мол.%; г) 4.6 мол.%; д) 5.7 мол.%; е) 8.9 мол.%. Если указана напряженность поля, значит было наложено постоянное поле такой напряженности; если указана частота, значит было наложено переменное поле такой частоты с амплитудой напряженности  $0.02 \text{ В/Å}$ .

Из рисунка 46 видно, во-первых, что время нахождения вакансии на одном месте значительно понижается при наложении любого электрического поля из исследованных. Во-вторых, чем больше ионов иттрия на позиции второго соседа относительно вакансии, тем дольше она находится на месте, причем эта зависимость нелинейная, близка к экспоненциальной. Таким образом, время жизни ассоциатов коррелирует как с составом системы, так и с внешними условиями. Уменьшение времени жизни ассоциата при наложении внешнего электрического поля коррелирует с увеличением доли свободных и низкокоординированных вакансий, продемонстрированного выше (Рис. 45).

В целом, анализируя влияние электрического поля на относительные доли координированных вакансий с различными координационными числами, можно однозначно утверждать, что влияние электрического поля связано с разрушением ассоциатов  $VY_n$  и увеличением доли низкокоординированных вакансий. Во всех системах доля высококоординированных ассоциатов при наложении поля становится ниже, чем в кристалле без приложенного поля. При этом влияние постоянного и переменного поля оказывают сравнимое по величине эффект, хотя эффект переменного поля будет ниже, если его частота не равна резонансной. Уменьшение доли высококоординированных ассоциатов, очевидно, приводит к увеличению подвижности вакансий и, таким образом, улучшению проводимости

твёрдого электролита. Таким образом, статистика образования ассоциатов полностью коррелирует с изменениями коэффициента диффузии и изменениями электропроводности.

## Основные результаты и выводы

1. Методом молекулярной динамики с потенциалами, калиброванными по расчетам DFT, изучено влияние состава, температуры, и внешнего постоянного и переменного электрического поля на кинетические характеристики диффузии ионов и кислородных вакансий в кубическом диоксиде циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ).

2. На основе периодического расчета DFT с использованием метода NEB для поиска переходных состояний установлены величины энергий активации движения ионов кислорода через барьеры между различными катионами в кристалле YSZ:  $E_{ZrZr} = 1.03$  эВ,  $E_{ZrY} = 1.41$  эВ,  $E_{YY} = 2.71$  эВ. Проведена репараметризация межатомного потенциала Бакингема и получен набор потенциальных параметров, обеспечивающий улучшенную оценку энергию активации диффузии ионов  $O^{2-}$  в YSZ при содержании  $Y_2O_3$  8.9 мол.% и ниже.

3. Показано, что наибольшей проводимостью обладает диоксид циркония с содержанием оксида иттрия 3 мол.%. Установлено, что при увеличении содержания оксида иттрия с 3 до 15.7 мольных % коэффициенты диффузии ионов кислорода при  $T=1073$  К монотонно понижаются с  $0.238 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с до  $0.039 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с (средняя относительная погрешность 0.1%). Энергии активации диффузии ионов кислорода в кубическом YSZ в температурном интервале  $T=873-1273$  К увеличиваются с 0.45 эВ до 0.79 эВ (средняя относительная погрешность 12.6%) при повышении содержания допанта с 4.6 мол.% до 15.7 мол.%. Значения коэффициента диффузии кислородных вакансий при  $T=1073$  К понижаются с  $42.2 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/сек до  $0.88 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/сек (средняя относительная погрешность 0.3%). при увеличении содержания оксида иттрия в твердом электролите с 2.5 до 15.7 мольных %.

4. Постоянное электрическое поле напряженностью в 0.02 В/Å, приложенное к ячейке кубического YSZ, увеличивает коэффициент диффузии ионов примерно в 3 раза при содержании  $Y_2O_3 = 4.6$  мол.% и  $T=1073$  К. Энергия



активации уменьшается с 0.45 эВ без наложения электрического поля до 0.32 эВ при наложении постоянного поля 0.08 В/Å (средняя относительная погрешность определения  $E_a$  10.8%). Электрическое поле способствует разрушению ассоциатов кислородных вакансий с ионами  $Y^{3+}$ .

5. В ходе МД моделирования диффузии в YSZ в условиях приложенного переменного электрического поля установлено, что существует резонансная частота, зависящая от состава системы, при которой значение коэффициента диффузии резко возрастает. Наложение переменного электрического поля с амплитудой напряженности 0.02 В/Å увеличивает максимальное значение коэффициента диффузии в 1.7 раза, а наложение переменного поля амплитудой 0.02 В/Å и сонаправленного постоянного поля напряженностью 0.02 В/Å увеличивает его в 4.5 раза.

### Список сокращений

TOTЭ – твердооксидные топливные элементы

YSZ – yttria-stabilized zirconia (оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия)

МД – молекулярно-динамический

КПД – коэффициент полезного действия

ЭДС – электродвижущая сила

DFT – density functional theory (теория функционала плотности)

NEB – nudged elastic band

GDC – gadolinium-doped ceria (оксид церия, допированный гадолинием)

ESB – erbia-stabilized bismuth oxide (оксид висмута, стабилизированный оксидом эрбия)

LSGM – галлат лантана, допированный стронцием и магнием

LAMOX –  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и его производные

BIMEVOX –  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и его производные

FCC – гранецентрированная решетка

APS - атмосферное плазменное напыление

КМС – кинетический метод Монте-Карло

СВЧ – сверхвысокие частоты

MSD – mean square displacement (среднеквадратичное смещение)

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

MEP – minimal energy path (путь минимальной энергии)

PEB – plain elastic band

LUP – Locally Updated Planes (метод локально обновляемых поверхностей)

LDA – local density approximation (локальная аппроксимация плотности)

GGA – generalized gradient approximation (обобщенное градиентное приближение)

### Список литературы

1. Ritchie, H. Energy / H. Ritchie, M. Roser, P. Rosado // Our World in Data, Дата обращения: 29.08. 2023. <https://ourworldindata.org/energy>
2. Твердооксидные топливные элементы: проблемы, пути решения, перспективы развития и коммерциализации // Москва. ФГБНУ "Научно-исследовательский институт - Республиканский исследовательский научно-консультационный центр экспертизы", 2015. – 21 с.
3. Фильштих, В. Топливные элементы / В. Фильштих // Москва: Мир, 1968. – 418 с.
4. Grove, W.R. On voltaic series and the combination of gases by platinum / W.R. Grove // Philos. Mag. – 1839. – V. 14. – № 86-87. – P. 127-130.
5. Ostwald, W. Die Wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die Technische der Zukunft / W. Ostwald // Z. Elektrochem. – 1894. – V. 1. – № 3. – P. 81-84.
6. Юсти, Э. Топливные элементы / Э. Юсти, А. Винзель // Москва: Мир, 1964. – 480 с.
7. Чирков, Ю. Электрохимическая энергетика / Ю. Чирков // Наука и жизнь. – 1981. – № 5. – С. 60-65.
8. Yamamoto, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects / O. Yamamoto // Electrochim. Acta. – 2000. –V. 45. – № 15. – P. 2423-2435.
9. Ivers-Tiffée, E. Materials and technologies for SOFC-components / E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbrist // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. –V. 21. – № 10. – P. 1805-1811.
10. Zakaria, Z. A review on recent status and challenges of yttria stabilized zirconia modification to lowering the temperature of solid oxide fuel cells operation / Z. Zakaria, S.H. Abu Hassan, N. Shaari et al. // Int. J. Energy Res. – 2020. –V. 44. – № 2. – P. 631-650.

11. Singh, M. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges / M. Singh, D. Zappa, E. Comini // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – № 54. – P. 27643-27674.
12. Fan, L. Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: Recent advances, challenges and opportunities / L. Fan, B. Zhu, P.-C. Su et al. // *Nano Energy* – 2018. – V. 45 – P. 148-176.
13. Mukai, T. Effect of Rate on Pulsed Laser Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia Electrolyte Thin Films for SOFCs / T. Mukai, T. Fujita, S. Tsukui et al. // *J. Fuel Cell Sci. Technol.* – 2015. – V. 12. – № 3. – P. 031002.
14. Kosacki, I. Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films / I. Kosacki, C.M. Rouleau, P.F. Becher et al. // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – № 13. – P. 1319–1326.
15. Kushima, A. Oxygen ion diffusivity in strained yttria stabilized zirconia: where is the fastest strain? / A. Kushima, B. Yildiz // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – № 23. – P. 4809–4819.
16. Araki, W. Molecular dynamics study on oxygen diffusion in yttria-stabilized zirconia subjected to uniaxial stress in terms of yttria concentration and stress direction / W. Araki, Y. Arai // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – № 33. – P. 1534-1541.
17. Dwivedi, S. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte / S. Dwivedi // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2020 – V. 45. – № 44. – P. 23988-24013.
18. Solovyev, A.A. Magnetron-Sputtered YSZ and CGO Electrolytes for SOFC / A.A. Solovyev, A.V. Shipilova, I.V. Ionov et al. // *J. Electron. Mater.* – 2016. – V. 45. – № 8. – P. 3921-3928.
19. Jaiswal, N. A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells / N. Jaiswal, K. Tanwar, R. Suman et al. // *J. Alloys Compd.* – 2019. – V. 781. – P. 984-1005.
20. Пикалова, Е.Ю. Подходы к повышению эффективности твердооксидных топливных элементов на основе керамических мембран со

смешанной проводимостью / Е.Ю. Пикалова, Е.Г. Калинина // Успехи химии. – 2021. – Т. 90. – № 6. – С. 703-749.

21. Hull, S. Superionics: crystal structures and conduction processes / S. Hull // Rep. Prog. Phys. – 2004. – V. 67. – № 7. – P. 1233.

22. Skinner, S.J. Oxygen ion conductors / S.J. Skinner, J.A. Kilner // Mater. Today. – 2003. – V. 6. – № 3. – P. 30-37.

23. Fergus, J.W. Electrolytes for solid oxide fuel cells / J.W. Fergus // J. Power Sources. – 2006. – V. 162. – № 1. – P. 30-40.

24. Cherry, M. Oxygen Ion Migration in Perovskite-Type Oxides / M. Cherry, M.S. Islam, C.R.A. Catlow // J. Solid State Chem. – 1995. – V. 118. – № 1. – P. 125-132.

25. Islam, M.S. Oxygen Diffusion in  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{LaCoO}_3$  Perovskite-Type Oxides: A Molecular Dynamics Study / M.S. Islam, M. Cherry, C.R.A. Catlow // J. Solid State Chem. – 1996. – V. 124. – № 2. – P. 230-237.

26. Read, M.S.D. Defect chemistry and surface properties of  $\text{LaCoO}_3$  / M.S.D. Read, M. Saiful Islam, G.W. Watson et al. // J. Mater. Chem. – 2000. – V. 10. – № 10. – P. 2298-2305.

27. Chen, C. A molecular dynamics study of oxygen ion diffusion in A-site ordered perovskite  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ : data mining the oxygen trajectories / C. Chen, D. Chen, F. Ciucci // PCCP. – 2015. – V. 17. – № 12. – P. 7831-7837.

28. Fisher, C.A.J. Oxide ion diffusion in perovskite-structured  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2.5}$ : A molecular dynamics study / C.A.J. Fisher, M. Yoshiya, Y. Iwamoto et al. // Solid State Ionics. – 2007. – V. 177. – № 39. – P. 3425-3431.

29. Hermet, J. Molecular dynamics simulations of oxygen diffusion in  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  / J. Hermet, G. Geneste, G. Dezanneau // Appl. Phys. Lett. – 2010. – V. 97. – № 17. – P. 174102.

30. Rupasov, D. Oxygen diffusion in  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.625}$ : A molecular dynamics study / D. Rupasov, A. Chroneos, D. Parfitt et al. // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 79. – № 17. – P. 172102.

31. Li, C. Study on the electrical conductivity and oxygen diffusion of oxide-ion conductors  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{T}_x\text{O}_{9-\delta}$  (T=Al, Fe, Mn, Nb, V) / C. Li, X.P. Wang, J.X. Wang et al. // *Mater. Res. Bull.* – 2007. – V. 42. – № 6. – P. 1077-1084.
32. Sadykov, V.A. Design of materials for solid oxide fuel cells, permselective membranes, and catalysts for biofuel transformation into syngas and hydrogen based on fundamental studies of their real structure, transport properties, and surface reactivity / V.A. Sadykov, N.F. Ereemeev, E.M. Sadovskaya et al. // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* – 2022. – V. 33. – P. 100558.
33. Крёгер, Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крёгер // Москва: Мир, 1969. – 656 с.
34. Кикоин, А.К. Молекулярная физика / А.К. Кикоин, И.К. Кикоин // Москва: Наука, 1976. – 480 с.
35. Гуртов, В.А. Физика твердого тела для инженеров / В.А. Гуртов, Р.Н. Осауленко // Москва: Техносфера, 2012. – 560 с.
36. Мерер, Х. Диффузия в твердых телах / Х. Мерер // Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2011. – 536 с.
37. Vineyard, G.H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes / G.H. Vineyard // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1957. – V. 3. – № 1. – P. 121-127.
38. Укше, Е.А. Твердые электролиты / Е.А. Укше, Н.Г. Букун // Москва: Наука, 1977. – 176 с.
39. Catlow, C.R.A. EXAFS Study of Ytria-Stabilized Zirconia / C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, G.N. Greaves et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1986. – V. 69. – № 3. – P. 272-277.
40. Sakib Khan, M. Cation doping and oxygen diffusion in zirconia: a combined atomistic simulation and molecular dynamics study / M. Sakib Khan, M. Saiful Islam, D. R. Bates // *J. Mater. Chem.* – 1998. – V. 8. – № 10. – P. 2299-2307.
41. Yamamura, Y. Molecular dynamics analysis of ionic conduction mechanism in yttria-stabilized zirconia / Y. Yamamura, S. Kawasaki, H. Sakai // *Solid State Ionics.* – 1999. – V. 126. – № 1. – P. 181-189.

42. Devanathan, R. Computer simulation of defects and oxygen transport in yttria-stabilized zirconia / R. Devanathan, W.J. Weber, S.C. Singhal et al. // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – № 15. – P. 1251-1258.
43. Li, X. Molecular dynamics simulations of yttrium-stabilized zirconia / X. Li, B. Hafskjold // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1995. – V. 7. – № 7. – P. 1255-1271.
44. Kilo, M. Oxygen diffusion in yttria stabilised zirconia—experimental results and molecular dynamics calculations / M. Kilo, C. Argirusis, G. Borchardt et al. // *PCCP*. – 2003. – V. 5. – № 11. – P. 2219-2224.
45. Lau, K.C. Molecular dynamics simulation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) crystalline and amorphous solids / K.C. Lau, B.I. Dunlap // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2011. – V. 23. – № 3. – P. 035401.
46. Sizov, V.V. Molecular dynamics simulation of oxygen diffusion in cubic yttria-stabilized zirconia: Effects of temperature and composition / V.V. Sizov, M.J. Lampinen, A. Laaksonen // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 266. – P. 29-35.
47. Sawaguchi, N. Simulated diffusion of oxide ions in  $\text{YO}_{1.5}\text{-ZrO}_2$  at high temperature / N. Sawaguchi, H. Ogawa // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 128. – № 1. – P. 183-189.
48. Huang, H.C. Molecular Dynamics Simulation of Oxygen Ion Diffusion in Yttria Stabilized Zirconia Single Crystals and Bicrystals / H.C. Huang, P.-C. Su, S.K. Kwak et al. // *Fuel Cells*. – 2014. – V. 14. – № 4. – P. 574-580.
49. Krishnamurthy, R. Oxygen Diffusion in Yttria-Stabilized Zirconia: A New Simulation Model / R. Krishnamurthy, Y.-G. Yoon, D.J. Srolovitz et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 87. – № 10. – P. 1821-1830.
50. Pornprasertsuk, R. Predicting ionic conductivity of solid oxide fuel cell electrolyte from first principles / R. Pornprasertsuk, P. Ramanarayanan, C.B. Musgrave et al. // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98. – № 10. – P. 103513.
51. Jaipal, M. Relative Occurrence of Oxygen-Vacancy Pairs in Yttrium-Containing Environments of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Doped  $\text{ZrO}_2$  Can Be Crucial to Ionic Conductivity / M. Jaipal, A. Chatterjee // *J. Phys. Chem. C*. – 2017. – V. 121. – № 27. – P. 14534-14543.



52. Ioffe, A.I. On the nature of the conductivity maximum in zirconia-based solid electrolytes / A.I. Ioffe, D.S. Rutman, S.V. Karpachov // *Electrochim. Acta.* – 1978. – V. 23. – № 2. – P. 141-142.
53. Filal, M. Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the “composite effect” / M. Filal, C. Petot, M. Mokchah et al. // *Solid State Ionics.* – 1995. – V. 80. – № 1. – P. 27-35.
54. Weller, M. Oxygen mobility in yttria-doped zirconia studied by internal friction, electrical conductivity and tracer diffusion experiments / M. Weller, R. Herzog, M. Kilo et al. // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 175. – № 1. – P. 409-413.
55. Zhang, C. Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte / C. Zhang, C.-J. Li, G. Zhang et al. // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2007. – V. 137. – № 1. – P. 24-30.
56. Заводинский, В.Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония / В.Г. Заводинский // *ФТТ.* – 2004. – V. 46. – № 3. – С. 441-445.
57. Токий, Н.В. Концентрационная и температурная зависимости энергии миграции кислорода в стабилизированном иттрием диоксиде циркония / Н.В. Токий, Б.И. Перекрестов, Д.Л. Савина и др. // *ФТТ.* – 2011. – V. 53. – № 9. – С. 1732-1736.
58. Ahamer, C. Revisiting the Temperature Dependent Ionic Conductivity of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) / C. Ahamer, A.K. Opitz, G.M. Rupp et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 2017. – V. 164. – № 7. – P. F790.
59. Schelling, P.K. Mechanism of the Cubic-to-Tetragonal Phase Transition in Zirconia and Yttria-Stabilized Zirconia by Molecular-Dynamics Simulation / P.K. Schelling, S.R. Phillpot, D. Wolf // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 84. – № 7. – P. 1609-1619.
60. Masó, N. Electronic Conductivity in Yttria-Stabilized Zirconia under a Small dc Bias / N. Masó, A.R. West // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27. – № 5. – P. 1552-1558.

61. Abelard, P. Study of the dc and ac electrical properties of an yttria-stabilized zirconia single crystal  $[(\text{ZrO}_2)_{0.88}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.12}]$  / P. Abelard, J.F. Baumard // *Phys. Rev. B.* – 1982. – V. 26. – № 2. – P. 1005-1017.
62. Kahlert, H. Defect Structure and Diffuse Scattering of Zirconia Single Crystals at Elevated Temperatures and Simultaneously Applied Electric Field / H. Kahlert, F. Frey, H. Boysen et al. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1995. – V. 28. – № 6. – P. 812-819.
63. Cologna, M. Flash Sintering of Nanograin Zirconia in  $<5$  s at  $850^\circ\text{C}$  / M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 93. – № 11. – P. 3556-3559.
64. Mohebbi, H. Influence of electric field strength on structure, microstructure, and electrical properties of flash sintered 8% mol Yttria-stabilized zirconia as a solid oxide fuel cell electrolyte / H. Mohebbi, S.M. Mirkazemi // *Ceram. Int.* – 2021. – V. 47. – № 14. – P. 20220-20229.
65. Vendrell, X. Induced p-type semiconductivity in yttria-stabilized zirconia / X. Vendrell, A.R. West // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2019. – V. 102. – № 10. – P. 6100-6106.
66. Волков, Н.В. Резонансный отклик проводимости в СВЧ-диапазоне на воздействие переменного тока в кристаллах  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$  / Н.В. Волков, Г.А. Петраковский, К.А. Саблина // *ФТТ.* – 1999. – Т. 41. – № 12. – С. 2187-2192.
67. Ho, S.-M. On the structural chemistry of zirconium oxide / S.-M. Ho // *Mater. Sci. Eng.* – 1982. – V. 54. – № 1. – P. 23-29.
68. Рожков, А.В. Потенциальные параметры для моделирования активационных характеристик ионной диффузии в твердых электролитах на основе стабилизированного оксида циркония / А.В. Рожков, С.К. Игнатов, Е.В. Сулейманов // *Всеросс. науч.-практ. конф. молодых ученых "Наука, инновации и технологии: от идей к внедрению"*, г. Комсомольск-на-Амуре, 16-17 ноября 2023. – С. 65-68.
69. Rozhkov, A.V. Effect of an external electric field on the diffusion of oxygen ions in zirconium dioxide doped with yttrium oxide. Molecular dynamics study / A.V. Rozhkov, S.K. Ignatov, E.V. Suleimanov // *Solid State Ionics.* – 2021. – V. 371. – P. 115758.

70. Rozhkov, A.V. Resonant increase of ionic conductance of yttria-stabilized zirconia in an alternating external electric field / A.V. Rozhkov, S.K. Ignatov, E.V. Suleimanov // *J. Solid State Electrochem.* – 2023. – V. 27. – № 5. – P. 1177-1184.
71. Рожков, А.В. Программа для ЭВМ "Vacancy Diffusion" / А.В. Рожков, С.К. Игнатов // Свидетельство о государственной регистрации №2023684719 от 20 ноября 2023.
72. Frenkel, D. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications / D. Frenkel, B. Smit // London: Academic Press, 2002. – 658 p.
73. Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / S. Plimpton // *J. Comput. Phys.* – 1995. – V. 117. – № 1. – P. 1-19.
74. Yashima, M. Application of an Ion-Packing Model Based on Defect Clusters to Zirconia Solid Solutions: II, Applicability of Vegard's Law / M. Yashima, N. Ishizawa, M. Yoshimura // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1992. – V. 75. – № 6. – P. 1550-1557.
75. Berendsen, H.J.C. Molecular dynamics with coupling to an external bath / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren et al. // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 81. – № 8. – P. 3684-3690.
76. Berendsen, H.J.C. Simulating the physical world / H.J.C. Berendsen // Cambridge: Cambridge University Press, 2007. – 626 p.
77. Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nosé // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 81. – № 1. – P. 511-519.
78. Nosé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble / S. Nosé // *Mol. Phys.* – 1984. – V. 52. – № 2. – P. 255-268.
79. Hoover, W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // *Phys. Rev. A.* – 1985. – V. 31. – № 3. – P. 1695-1697.
80. Martyna, G.J. Constant pressure molecular dynamics algorithms / G.J. Martyna, D.J. Tobias, M.L. Klein // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 101. – № 5. – P. 4177-4189.
81. Buckingham, R.A. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon / R.A. Buckingham // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1938. – V. 168. – № 933. – P. 264-283.

82. Iype, E. Parameterization of a reactive force field using a Monte Carlo algorithm / E. Iype, M. Hütter, A.P.J. Jansen et al. // *J. Comput. Chem.* – 2013. – V. 34. – № 13. – P. 1143-1154.
83. Giannozzi, P. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO / P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2017. – V. 29. – № 46. – P. 465901.
84. Giannozzi, P. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – V. 21. – № 39. – P. 395502.
85. Giannozzi, P. Quantum ESPRESSO toward the exascale / P. Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfà et al. // *J. Chem. Phys.* – 2020. – V. 152. – № 15. – P. 154105.
86. Mills, G. Quantum and thermal effects in H<sub>2</sub> dissociative adsorption: Evaluation of free energy barriers in multidimensional quantum systems / G. Mills, H. Jónsson // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 72. – № 7. – P. 1124-1127.
87. Mills, G. Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen / G. Mills, H. Jónsson, G.K. Schenter // *Surf. Sci.* – 1995. – V. 324. – № 2. – P. 305-337.
88. Jónsson, H. Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations. / H. Jónsson, G. Mills, K.W. Jacobsen // WORLD SCIENTIFIC, 1998. – P. 385-404.
89. Dal Corso, A. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu / A. Dal Corso // *Comput. Mater. Sci.* – 2014. – V. 95. – P. 337-350.
90. Terblanche, S. Thermal-expansion coefficients of yttria-stabilized cubic zirconias / S. Terblanche // *J. Appl. Crystallogr.* – 1989. – V. 22. – № 3. – P. 283-284.
91. Hockney, R.W. Computer simulation using particles / R.W. Hockney, J.W. Eastwood // CRC Press, 2021. – 540 p.
92. Swope, W.C. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters / W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens et al. // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 76. – № 1. – P. 637-649.

93. Murch, G.E. The Haven ratio in fast ionic conductors / G.E. Murch // *Solid State Ionics*. – 1982. – V. 7. – № 3. – P. 177-198.
94. Humphrey, W. VMD: Visual molecular dynamics / W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten // *J. Mol. Graph.* – 1996. – V. 14. – № 1. – P. 33-38.
95. Ignatov, S.K. Moltran v.2.5 — Program for molecular visualization and thermodynamic calculations. / S.K. Ignatov // Lobachevsky University of Nizhny Novgorod, 2021.
96. Henkelman, G. In: *Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry*. Edited by S.D. Schwartz / G. Henkelman, G. Jóhannesson, H. Jónsson // Dordrecht: Springer Netherlands, 2002. – P. 269-302.
97. Feynman, R.P. *Quantum Mechanics and Path Integrals* / R.P. Feynman, A.R. Hibbs // New York: McGraw Hill, 1965. – 371 p.
98. Elber, R. A method for determining reaction paths in large molecules: Application to myoglobin / R. Elber, M. Karplus // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – V. 139. – № 5. – P. 375-380.
99. Choi, C. Reaction path study of helix formation in tetrapeptides: Effect of side chains / C. Choi, R. Elber // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 94. – № 1. – P. 751-760.
100. Henkelman, G. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points / G. Henkelman, H. Jónsson // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113. – № 22. – P. 9978-9985.
101. Villarba, M. Diffusion mechanisms relevant to metal crystal growth: Pt/Pt(111) / M. Villarba, H. Jónsson // *Surf. Sci.* – 1994. – V. 317. – № 1. – P. 15-36.
102. Villarba, M. Atomic exchange processes in sputter deposition of Pt on Pt(111) / M. Villarba, H. Jónsson // *Surf. Sci.* – 1995. – V. 324. – № 1. – P. 35-46.
103. Uberuaga, B. P. Diffusion of Ge below the Si(100) Surface: Theory and Experiment / B.P. Uberuaga, M. Leskovaar, A.P. Smith et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84. – № 11. – P. 2441-2444.
104. Rasmussen, T. Atomistic Determination of Cross-Slip Pathway and Energetics / T. Rasmussen, K.W. Jacobsen, T. Leffers et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 79. – № 19. – P. 3676-3679.

105. Sørensen, M. R. Thermal Diffusion Processes in Metal-Tip-Surface Interactions: Contact Formation and Adatom Mobility / M.R. Sørensen, K.W. Jacobsen, H. Jónsson // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – № 25. – P. 5067-5070.
106. Bitzek, E. Structural Relaxation Made Simple / E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 97. – № 17. – P. 170201.
107. Guénoilé, J. Assessment and optimization of the fast inertial relaxation engine (fire) for energy minimization in atomistic simulations and its implementation in lammmps / J. Guénoilé, W.G. Nöhning, A. Vaid et al. // *Comput. Mater. Sci.* – 2020. – V. 175. – P. 109584.
108. Henkelman, G. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths / G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113. – № 22. – P. 9901-9904.
109. Nakano, A. A space–time-ensemble parallel nudged elastic band algorithm for molecular kinetics simulation / A. Nakano // *Comput. Phys. Commun.* – 2008. – V. 178. – № 4. – P. 280-289.
110. Maras, E. Global transition path search for dislocation formation in Ge on Si(001) / E. Maras, O. Trushin, A. Stukowski et al. // *Comput. Phys. Commun.* – 2016. – V. 205. – P. 13-21.
111. Игнатов, С.К. Квантовая химия. Химическая связь и теория молекул / С.К. Игнатов // Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2016. – 136 с.
112. Сатанин, А.М. Введение в теорию функционала плотности / А.М. Сатанин // Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2009. – 64 с.
113. Harrison, N.M. An Introduction to Density Functional Theory / N.M. Harrison // London: Imperial College of Science, Technology and Medicine, Дата обращения: 15.12.2023. [https://www.imperial.ac.uk/media/imperial-college/research-centres-and-groups/computational-materials-science/teaching/DFT\\_NATO.pdf](https://www.imperial.ac.uk/media/imperial-college/research-centres-and-groups/computational-materials-science/teaching/DFT_NATO.pdf)
114. Born, M. Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born, R. Oppenheimer // *Ann. Phys. (Berl.)*. – 1927. – V. 389. – № 20. – P. 457-484.

115. Hartree, D.R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods / D.R. Hartree // *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* – 1928. – V. 24. – № 1. – P. 89-110.
116. Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems / V. Fock // *Z. Phys.* – 1930. – V. 61. – № 1. – P. 126-148.
117. Slater, J.C. The Theory of Complex Spectra / J.C. Slater // *Phys. Rev.* – 1929. – V. 34. – № 10. – P. 1293-1322.
118. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136. – № 3B. – P. B864-B871.
119. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140. – № 4A. – P. A1133-A1138.
120. Dirac, P.A.M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom / P.A.M. Dirac // *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* – 1930. – V. 26. – № 3. – P. 376-385.
121. Ceperley, D.M. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method / D.M. Ceperley, B.J. Alder // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – V. 45. – № 7. – P. 566-569.
122. Gunnarsson, O. Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems / O. Gunnarsson, M. Jonson, B.I. Lundqvist // *Phys. Rev. B.* – 1979. – V. 20. – № 8. – P. 3136-3164.
123. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – № 7. – P. 5648-5652.
124. Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – № 18. – P. 3865-3868.
125. Gunn, D.S.D. Novel potentials for modelling defect formation and oxygen vacancy migration in  $Gd_2Ti_2O_7$  and  $Gd_2Zr_2O_7$  pyrochlores / D.S.D. Gunn, N.L. Allan, H. Foxhall et al. // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – № 11. – P. 4675-4680.
126. Dwivedi, A. A computer simulation study of the defect structure of calcia-stabilized zirconia / A. Dwivedi, A.N. Cormack // *Philos. Mag. A.* – 1990. – V. 61. – № 1. – P. 1-22.

127. Lam, L.T. Effects of temperature and dopant concentration on oxygen vacancy diffusion coefficient of yttria-stabilized zirconia / L.T. Lam, V.V. Hung // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2019. – V. 1274. – P. 012005.
128. Casselton, R.E.W. Low field DC conduction in yttria-stabilized zirconia / R.E.W. Casselton // *Phys. Status Solidi A.* – 1970. – V. 2. – № 3. – P. 571-585.
129. Ingel, R.P. Lattice Parameters and Density for  $Y_2O_3$ -Stabilized  $ZrO_2$  / R.P. Ingel, D.L. III // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1986. – V. 69. – № 4. – P. 325-332.
130. Chroneos, A. Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: mechanistic insights from atomistic simulations / A. Chroneos, B. Yildiz, A. Tarancón et al. // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – V. 4. – № 8. – P. 2774-2789.
131. Brinkman, H.W. Molecular dynamics simulations of yttria-stabilized zirconia / H.W. Brinkman, W.J. Briels, H. Verweij // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 247. – № 4. – P. 386-390.
132. Butz, B. Correlation between microstructure and degradation in conductivity for cubic  $Y_2O_3$ -doped  $ZrO_2$  / B. Butz, P. Kruse, H. Störmer et al. // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177. – № 37. – P. 3275-3284.
133. Butz, B. Decomposition of 8.5 mol.%  $Y_2O_3$ -doped zirconia and its contribution to the degradation of ionic conductivity / B. Butz, R. Schneider, D. Gerthsen et al. // *Acta Mater.* – 2009. – V. 57. – № 18. – P. 5480-5490.
134. Scott, H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system / H.G. Scott // *J. Mater. Sci.* – 1975. – V. 10. – № 9. – P. 1527-1535.
135. Ruh, R. Phase Relations in the System  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  at Low  $Y_2O_3$  Contents / R. Ruh, K.S. Mazdhyasni, P.G. Valentine, et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1984. – V. 67. – № 9. – P. C-190-C-192.
136. Yashima, M. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application / M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura // *Solid State Ionics.* – 1996. – V. 86-88. – P. 1131-1149.
137. Genreith-Schriever, A.R. Field-enhanced ion transport in solids: Reexamination with molecular dynamics simulations / A.R. Genreith-Schriever, R.A. De Souza // *Phys. Rev. B.* – 2016. – V. 94. – № 22. – P. 224304.