

PACS: 66.10.Ed

В.И. Барбашов¹, Е.В. Несова²

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ПРИМЕСЬЮ ИТТРИЯ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 23 января 2017 года

Выполнено моделирование методом молекулярной динамики твердых растворов $ZrO_2-xY_2O_3$ ($x = 0, 4, 8, 12 \text{ mol\%}$) в изотермическом ансамбле при температурах 600, 800 и 1200 К. Рассчитанные концентрационные зависимости коэффициента диффузии ионов кислорода и электропроводности в $ZrO_2-Y_2O_3$ демонстрируют качественное согласие с экспериментом. Данные кривые имеют максимум при 8 mol% Y_2O_3 . В результате анализа кривых функций радиального распределения ионов кислорода в твердом растворе $ZrO_2-Y_2O_3$ установлено, что увеличение концентрации стабилизирующей примеси и повышение температуры приводят к разупорядочению его анионной подрешетки.

Ключевые слова: диоксид циркония, молекулярная динамика, диффузия, ионная проводимость, структурное разупорядочение

Введение

Диоксид циркония ZrO_2 является одним из хорошо изученных ионных проводников, востребованных для рабочих элементов топливных ячеек, датчиков концентрации кислорода, электролизеров и других устройств.

При атмосферном давлении существуют три кристаллические модификации чистого ZrO_2 : моноклинная m , термодинамически устойчивая при температурах ниже 1400 К; тетрагональная t – в температурном диапазоне от 1400 до 2570 К и кубическая c – выше 2570 К до точки плавления (2980 К) [1]. Модификация c , обладающая наивысшей ионной проводимостью среди других фаз, имеет структуру типа флюорита, в которой катионы Zr^{4+} образуют обычную гранецентрированную подрешетку, а атомы кислорода занимают тетраэдральные междоузлия.

Высокотемпературные модификации диоксида циркония c и t могут быть получены при комнатной температуре под давлением. В работе [2] было обнаружено существование тетрагональной фазы диоксида циркония при комнатной температуре при приложении внешнего гидростатического давления

(по разным источникам, от 7 до 23 GPa). Аналогичный результат наблюдается при уменьшении размера зерна материала (что связано с действием сил поверхностного натяжения) [3] и при введении добавочных примесей.

При образования твердых растворов ZrO_2 с оксидами редко- и щелочно-земельных элементов (CaO , MgO , Y_2O_3 , Sc_2O_3) внутрикристаллическое давление создается катионом примеси замещения с радиусом, отличным от радиусов матричных ионов.

Ранее [4] был предложен подход к описанию процесса электропроводности в ZrO_2 , предполагающий, что влияние концентрации примеси аналогично действию внешнего давления или повышению температуры, рост которых приводит к последовательным структурным фазовым $m \rightarrow t \rightarrow c$ -переходам. В результате высокотемпературная кубическая модификация ZrO_2 со структурой типа флюорита становится стабильной при комнатной температуре. Стабилизированный диоксид циркония при высоких температурах имеет ионную проводимость O^{2-} , появляющуюся в результате накопления кислородных вакансий, компенсирующих при образовании твердого раствора недостаток положительного заряда катионов.

В настоящей работе компьютерное моделирование методом молекулярной динамики (МД) использовали для обоснования применения обсуждаемого подхода при рассмотрении механизмов диффузии ионов кислорода и электропроводности в твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3$. Данный метод уже неоднократно применялся для исследования диффузии ионов кислорода и электропроводности в этих растворах [5–10]. С его помощью в работе [11] изучали диффузию катионов в данном материале. Также данный метод использовали авторы работы [12] для рассмотрения сегрегации катионов иттрия и диффузии ионов кислорода вдоль высокосимметричных границ зерен в $ZrO_2-Y_2O_3$.

В настоящей работе компьютерное моделирование методом молекулярной динамики проводили в программе Moldy для твердых растворов $ZrO_2-x \cdot Y_2O_3$ ($x = 0, 4, 8, 12 \text{ mol\%}$). Как известно, кубический твердый раствор ZrO_2 со структурой типа флюорита образуется при концентрации Y_2O_3 $x = 8 \text{ mol\%}$ [13].

Моделируемые системы

Рассмотрим конкретные входные данные, которые были использованы для моделирования твердых растворов на основе диоксида циркония. Вычислительная ячейка (бокс) представляла собой куб с линейными размерами, втрое превышающими стороны элементарной ячейки, т.е. бокс включал 9 элементарных ячеек и содержал для нелегированного ZrO_2 в кубической модификации 108 катионов и 216 анионов. Ионы иттрия и кислородные вакансии были случайным образом распределены для всех исследуемых составов.

При осуществлении МД-расчетов в широком диапазоне температур необходимо учитывать изменение плотности системы, т.е. вводить поправку на тепловое расширение кристалла. Постоянная элементарной ячейки ZrO_2 со структурой типа флюорита была выбрана в качестве базиса и составляла 5.22 Å. Коэффициент термического расширения $\alpha_a = 10^{-5} K^{-1}$ использовали в моделировании всех составов.

Для МД-расчетов использовали термостат Гаусса. Расчеты проводили при температурах 600 и 800 К. В качестве сравнения выполнены МД-расчеты для нелегированного ZrO_2 при температурах 600, 800 и 1200 К. Модельное время жизни системы $t = 5$ ps, что оказалось достаточным для изучения термодинамических и кинетических свойств. Шаг по времени – 5 fs. Радиус обрезания не должен был превышать половину линейного размера бокса и составлял 6 Å.

В МД-расчетах применяли модель жестких ионов с парным потенциалом Букингема $A \exp(-r/\rho) - C/r^6$. Параметры взаимодействий A , C , ρ были взяты из работы [5] (таблица). Стоит отметить, что авторы указанных выше работ использовали в своих МД-расчетах разные наборы параметров.

Таблица

Параметры межчастичного взаимодействия для ZrO_2 – Y_2O_3

Взаимодействие	A , eV	ρ , Å	C , eV·Å ⁶
$Zr^{4+}-Zr^{4+}$	0	–	0
$Y^{3+}-Y^{3+}$			
$Y^{3+}-Zr^{4+}$			
$Y^{3+}-O^{2-}$	826.744	0.35587	
$Zr^{4+}-O^{2-}$	1453.8	0.35	
$O^{2-}-O^{2-}$	22764.3	0.149	27.89

Обсуждение результатов

Движение ионов. Коэффициент диффузии кислорода и ионная проводимость

Движение ионов удобно характеризовать с помощью среднеквадратичных смещений $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$. Как известно [14], временные зависимости $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$ могут быть представлены следующим выражением:

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = A + 6Dt, \quad (1)$$

где коэффициент A описывает тепловые флуктуации частиц, не приводящие к смещению; D – коэффициент диффузии.

Характерные виды зависимостей $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$ для моделируемых твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ приведены на рис. 1, 2. С повышением концентрации легирующей примеси иттрия величина смещений катионов растет, в то время как наклон зависимостей $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$ остается неизменным (рис. 1,а,б). Данный факт позволяет сделать вывод, что катионы иттрия и циркония находятся лишь в тепловом колебательном движении около своих равновесных позиций. Рост величины смещений катионов с повышением концентрации легирующей примеси однозначно свидетельствует об увеличении коэффициентов A , т.е. тепловые колебания катионов существенно возрастают (рис. 1,а,б). Практически одинаковый угол наклона зависимостей $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$ для катионов дает возможность утверждать, что их диффузия не наблюдается. В реальных системах коэффициент диффузии катионов в $ZrO_2-Y_2O_3$ отличен от нуля, но величина его слишком мала, чтобы ее можно было зарегистрировать МД-методом.

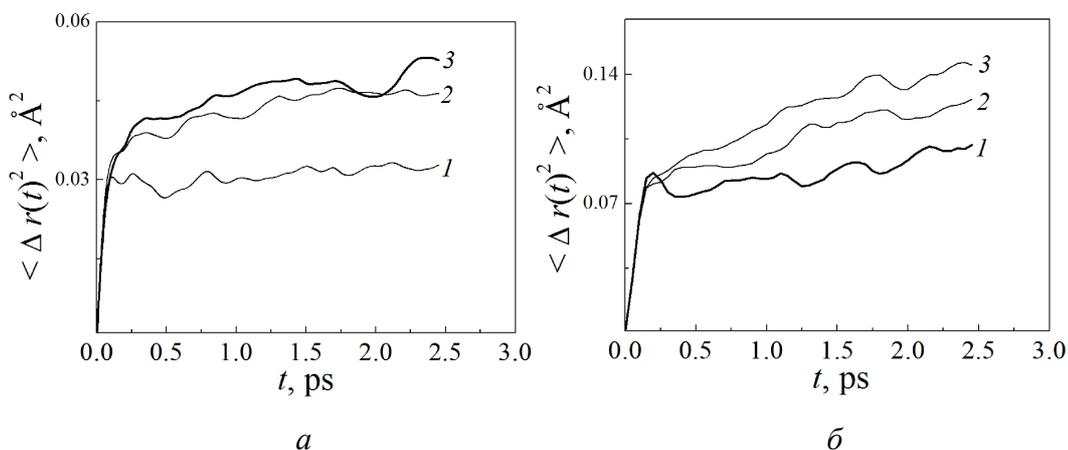


Рис. 1. Среднеквадратические смещения ионов циркония (а) и иттрия (б) в твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3$ ($T = 800$ К) при концентрации Y_2O_3 , mol%: 1 – 4, 2 – 8, 3 – 12

Анализ среднеквадратичных смещений ионов кислорода (рис. 2) для легированного оксидом иттрия диоксида циркония однозначно свидетельствует об их диффузии. С ростом концентрации оксида иттрия в ZrO_2 анионы кислорода начинают участвовать в диффузионном движении, о чем свидетельствует характерный вид кривых $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$, присущий жидкому или расплавленному состоянию. Коэффициенты диффузии, определенные из наклона зависимостей $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$, имеют величину порядка $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, что согласуется с результатами работы [8].

Для нелегированного диоксида циркония повышение температуры от 600 до 1200 К сопровождается ростом величины смещений анионов на кривых $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$. Угол наклона кривых для всех температур остается неизменным.

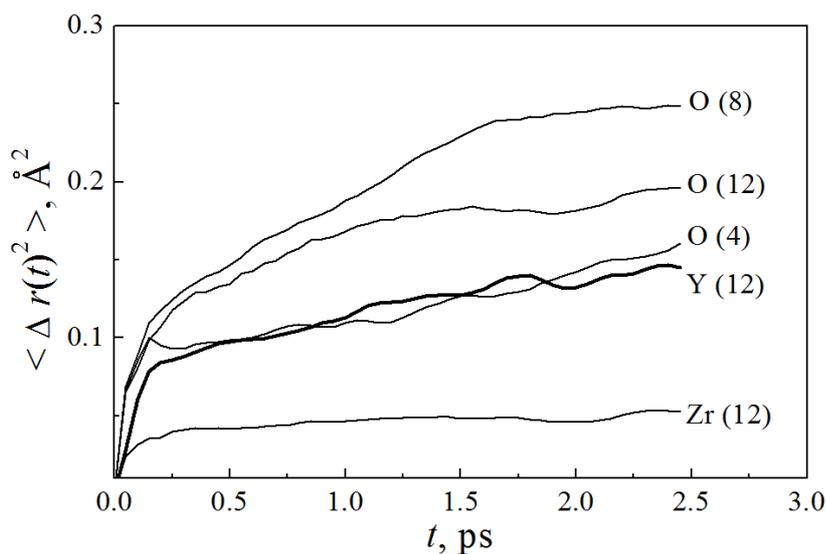


Рис. 2. Среднеквадратические смещения ионов циркония, иттрия и кислорода в твердых растворах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ($T = 800 \text{ K}$). В скобках указано содержание Y_2O_3 , mol%

Это свидетельствует об отсутствии диффузии кислорода, либо слишком малой ее величине, чтобы ее можно было зарегистрировать МД-методом. Кроме того, подтверждается тот факт, что ионный перенос в диоксиде циркония происходит за счет существования вакантных позиций в его анионной под решетке, которые образуются в основном за счет легирования ZrO_2 примесями, и в меньшей степени – термодинамически.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости рассчитанного коэффициента диффузии ($T = 600$ и 800 K) и ионной проводимости для системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ($T = 800 \text{ K}$).

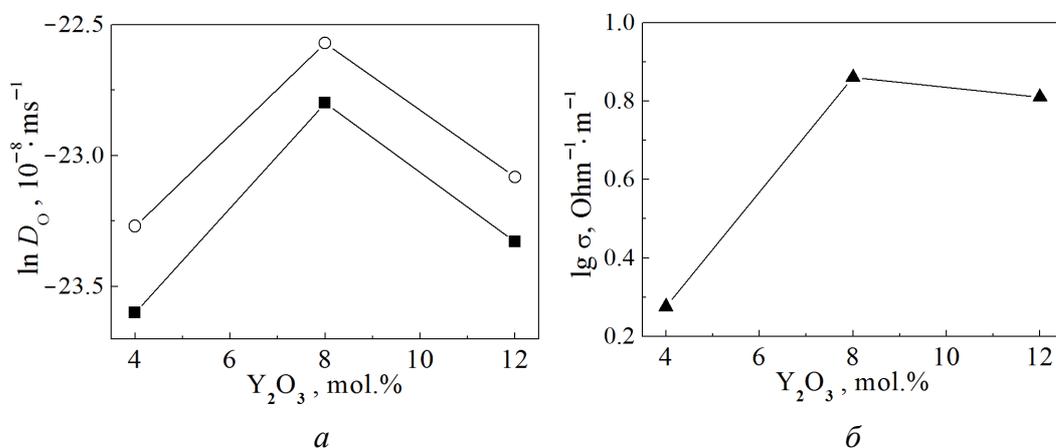


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии ионов кислорода (*a*: ■ – при $T = 600 \text{ K}$, ○ – при $T = 800 \text{ K}$) и проводимости (*б* при $T = 800 \text{ K}$) $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (МД – расчет)

Видно, что с ростом температуры коэффициент диффузии D увеличивается (рис. 3,а), что согласуется с экспериментом. Проводимость ZrO_2 , легированного оксидом иттрия, σ рассчитывали по полученным значениям D , используя коэффициент Хейвена $H_R = 0.65$ (для всех моделируемых составов и используемых температур) и соотношение Нернста–Эйнштейна:

$$\sigma = \frac{nq^2D}{k_B T H_R}, \quad (2)$$

где n – концентрация носителей заряда (ионов кислорода), q – заряд ионов.

Как видим из рис. 3, кривые имеют максимум при 8 mol% Y_2O_3 . Характер концентрационных зависимостей проводимости твердых растворов ZrO_2 – Y_2O_3 , установленный для среднетемпературного диапазона ($T = 600$ – 800 К) совпадает с экспериментальными данными, полученными для области более высоких температур ($T = 1273$ К) [15].

Функции радиального распределения

Информация о разупорядочении твердых растворов может быть получена из рассмотрения функций их радиального распределения $g(r)$ [16,17], которые вычисляются либо методами молекулярной динамики и Монте-Карло, либо через уравнения Орнштейна–Цернике.

Координационные числа $\nu(r)$ рассчитываются интегрированием функций радиального распределения до первого минимума.

Функции радиального распределения ионов кислорода для ZrO_2 – Y_2O_3 при 600 К представлены на рис. 4,а. При низких концентрациях Y_2O_3 кривые $g_{O-O}(r)$ имеют ярко выраженные пики при $r \sim 2.6$ и 3.7 Å. С повышением концентрации Y_2O_3 кривые становятся менее структурированными: наблюдается лишь один – первый (характеризующий расположение ближайших соседей), ярко выраженный пик, а все остальные сильно сглажены. Отметим также, что амплитуда пиков в функциях радиального распределения по мере повышения концентрации оксида иттрия уменьшается с одновременным увеличением расстояния до следующего пика. Такой вид функций типичен для жидкостного состояния и указывает, что анионы образуют слабо коррелированную подсистему, т.е. происходит структурное разупорядочение анионной подрешетки.

Как видно из кривых $g_{O-O}(r)$, приведенных на рис. 4,а, с увеличением концентрации Y_2O_3 пики второго и первого максимумов смещаются по направлению друг к другу. Это позволяет утверждать, что введение примесных атомов иттрия вызывает локальное искажение решетки со смещением атомов кислорода из их идеальных позиций в решетке нелегированного ZrO_2 по направлению к вакансии. По результатам работы [18] данное смещение составляет 0.37 Å.

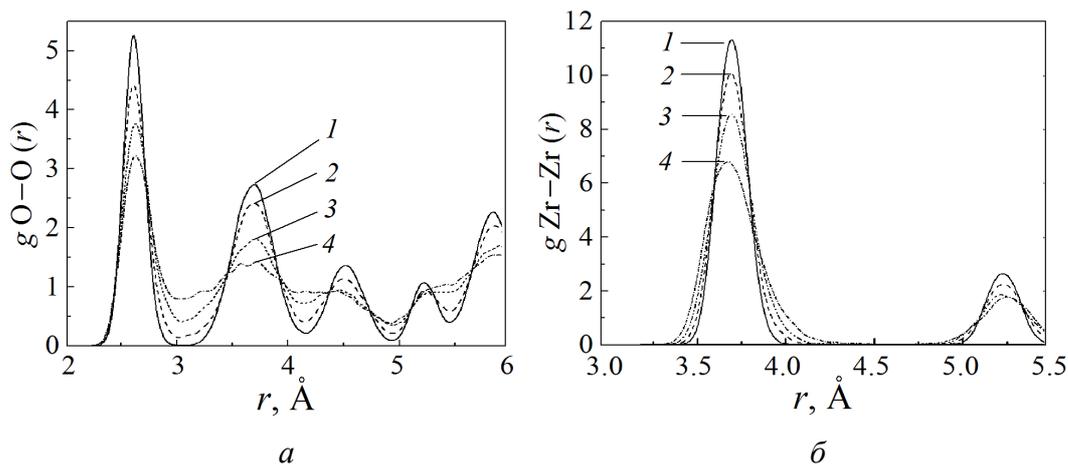


Рис. 4. Функции радиального распределения ионов кислорода в $ZrO_{2-x} \cdot Y_2O_3$ при $T = 600$ К и концентрации Y_2O_3 , mol%: 1 – 0, 2 – 4, 3 – 8, 4 – 12

Такое структурное разупорядочение отражается на проводящих свойствах ZrO_2 : существенное изменение структуры наблюдается при изменении концентрации Y_2O_3 от 4 до 8 mol%, а электропроводность перестает ощутимо зависеть от состава при $x > 12$ mol%.

Расчет кривых $g_{O-O}(r)$ при $T = 800$ К показал, что колебательные амплитуды ионов кислорода увеличиваются с ростом температуры, но при этом от ее величины слабо зависит положение пиков.

В случае нелегированного ZrO_2 повышение температуры изменяет форму кривых $g_{O-O}(r)$ таким же образом, как и увеличение концентрации Y_2O_3 . Данный факт доказывает упомянутое ранее предположение, что влияние концентрации стабилизирующей примеси аналогично действию гидростатического давления или температуры.

Функции радиального распределения катионов в твердых растворах $ZrO_{2-x} \cdot Y_2O_3$ ($x = 0, 4, 8, 12$ mol%) приведены на рис. 4,б и 5.

Известно, что в идеальной структуре флюорита расстояния от катиона циркония до ближайшего и следующего ближайшего аниона кислорода должны быть равны $a\sqrt{11}/4$, а между первыми ближайшими катионами циркония – $a/\sqrt{2}$, где a – постоянная решетки. Как и ожидалось, первые пики на кривых $g(r)$ для нелегированного диоксида циркония расположены при $r \sim 2.23$ и 3.69 Å.

Рис. 4,б и 5 демонстрируют кривые функций радиального распределения для пар $Zr-O$, $Y-O$ и $Zr-Zr$ при $T = 600$ К. Кривые $g_{Y-Y}(r)$ не приводятся, поскольку по внешнему виду и расположению пиков практически полностью совпадают с кривыми $g_{Zr-Zr}(r)$, представленными на рис. 4,б.

Первые пики на кривых $g(r)$ расположены при $r \sim 2.17, 3.7$ и 4.35 Å (это расстояния соответственно от катиона до ближайшего аниона, между первыми ближайшими катионами и от катиона до следующего ближайшего аниона).

Расчет кривых g катион–катион (r) при другой температуре показал, что с ее ростом расположение их пиков не изменяется. В случае нелегированного ZrO_2 повышение температуры изменяет форму кривых g катион–катион (r) таким же образом, как и увеличение концентрации Y_2O_3 .

Чтобы изучить локальное расположение катионов, мы рассмотрели только первые пики функций радиального распределения, т.е. только расстояния между ближайшими парами $Zr-O$ и $Y-O$. Кривые g $Me-O$ (r) для $x = 4$ и $12 \text{ mol\% } Y_2O_3$ приведены на рис. 5. Видно, что основное расстояние между парой $Y-O$ короче, чем между парой $Zr-O$. С увеличением концентрации Y_2O_3 основные пики смещаются влево для кривых g $Zr-O$ (r) и g $Y-O$ (r). Однако для последней кривой величина эффекта больше. Выше отмечалось, что анионы кислорода смещаются относительно вакансий на 0.37 \AA . Это должно сопровождаться уменьшением расстояния между парой катион–кислород (релаксацией) до 2.02 \AA для $x = 12 \text{ mol\% } Y_2O_3$, что мы и наблюдаем на рис. 5.

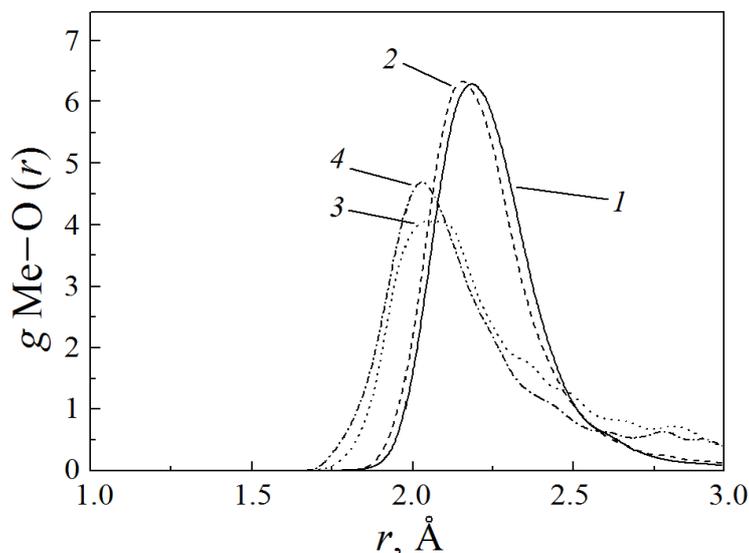


Рис. 5. Функции радиального распределения пар ионов $Zr-O$ ($1 - x = 8$, $2 - 12 \text{ mol\%}$) и $Y-O$ ($3 - x = 8$, $4 - 12 \text{ mol\%}$) в $ZrO_{2-x} \cdot Y_2O_3$ при $T = 600 \text{ K}$

Стоит заметить, что более острая форма кривой g $Zr-O$ (r) по сравнению с кривой g $Y-O$ (r) свидетельствует о том, что локальное структурное расположение ионов иттрия более разупорядочено, чем у ионов циркония.

Выводы

Результаты, представленные в настоящей работе, показывают, что диффузия кислорода в твердых растворах $ZrO_{2-x} \cdot Y_2O_3$ ($x = 0, 4, 8, 12 \text{ mol\%}$) происходит посредством дискретного прыжкового механизма. Рассчитанные зависимости коэффициента диффузии и проводимости исследованных растворов от концентрации Y_2O_3 показали качественное согласие с экспери-

ментом. Изменение вида кривых функций радиального распределения пар анионов кислорода наблюдалось при увеличении содержания Y_2O_3 от 4 до 8 mol% и однозначно свидетельствовало об изменении кристаллической структуры твердых растворов ZrO_2 , влияющем на их проводящие свойства. С ростом концентрации Y_2O_3 вид кривых распределения катионных пар не изменяется, максимумы кривых распределения пар $Zr-O$ и $Y-O$ смещаются влево, что указывает на переход в более плотноупакованную структуру. Однако величина эффекта для кривой пар $Y-O$ больше, что связано со смещением анионов кислорода относительно вакансий на 0.37 \AA .

1. Б.Я. Сухаревский, А.М. Гавриш, Б.Г. Алапин, в сб.: Теоретические и технические исследования в области огнеупоров, К.Г. Романченко (ред.), Металлургиздат, Москва (1968), вып. 9 (56), с. 5.
2. В.Н. Стрекаловский, Ю.М. Полежаев, С.Ф. Пальгугев, Оксиды с примесной разупорядоченностью. Состав, структура, фазовые превращения, Наука, Москва (1987).
3. E. Bernstein, M.G. Blanchin, R. Ravelle-Chapius, J. Rodriguez-Carvajal, J. Mater. Sci. **27**, 6519 (1992).
4. В.И. Барбаиш, Ю.А. Комыса, Е.В. Несова, ФТВД **18**, № 3, 148 (2008).
5. X. Li, B. Hafskjold, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 1255 (1995).
6. H.W. Brinkman, W.J. Briels, H. Verwei, Chem. Phys. Lett. **247**, 386 (1995).
7. M. Kilo, C. Argirusis, G. Borchardt, R.A. Jackson, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 2219 (2003).
8. R. Devanathana, W.J. Weber, S.C. Singhal, J.D. Gale, Solid State Ionics **177**, 15 (2006).
9. K.C. Lau, B.I. Dunlap, in: Theoretical Developments and Applications in Nanotechnology and Energy, L. Wang (ed.), InTech (2012), p. 341–370.
10. V. Sizov, Solid State Ionics **266**, 29 (2014).
11. R.L. González-Romero, J.J. Meléndez, D. Gómez-García, F.L. Cumbreira, A. Dominguez-Rodriguez, F. Wakai, Solid State Ionics **204–205**, 1 (2011).
12. R.L. González-Romero, J.J. Meléndez, J. Alloys Comp. **622**, 708 (2015).
13. V.S. Stubican, R.C. Hink, S.P. Ray, J. Amer. Soc. **61**, № 1–2, 17 (1978).
14. Ю.К. Товбин, Метод молекулярной динамики в физической химии, Наука, Москва (1996).
15. Ch. Peters, Grain-size effects in nanoscaled electrolyte and cathode thin films for solid oxide fuel cells (SOFC), Karlsruhe (2009).
16. Г.Н. Саркисов, УФН **172**, 647 (1995).
17. Р. Балеску, Равновесная и неравновесная статистическая методика, Т. 1, Мир, Москва (1978).
18. M. Morinaga, J.B. Cohen, J. Faber, Jr, Acta Cryst. **A35**, 789 (1979).

V. Barbashov, E. Nesova

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF THE ZrO₂-Y₂O₃ SOLID SOLUTIONS

Molecular dynamics simulations of solid solutions ZrO_{2-x}·Y₂O₃ ($x = 0, 4, 8, 12$ mol%) are performed with using the isothermal ensemble at the temperatures of 600, 800 and 1200 K. The calculated concentration dependences of diffusion coefficient of the oxygen ions and ionic conductivity in ZrO₂-Y₂O₃ give satisfactory agreement with the experimental values. The temperature dependence of conductivity shows a maximum at 8 mol% Y₂O₃. Also analysis of the radial distribution function for the oxygen ions is carried out with ZrO₂-Y₂O₃. We have found that an increase in doping concentration disorders the anion sublattice of solid solution. Similar results are obtained for the temperature rise.

Keywords: zirconia, molecular dynamics, diffusion, ionic conductivity, structural disorder

Fig. 1. Mean square bias of the zirconium (a) and yttrium ions (b) in solid solutions of ZrO₂-Y₂O₃ ($T = 800$ K) at the Y₂O₃ concentration, mol%: 1 – 4, 2 – 8, 3 – 12

Fig. 2. Mean square bias of the zirconium, yttrium and oxygen ions in solid solutions of ZrO₂-Y₂O₃ ($T = 800$ K). The Y₂O₃ content is marked in brackets, mol%

Fig. 3. Concentration dependences of the diffusion coefficient of the oxygen ions (a : ■ – at $T = 600$ K, ○ – at $T = 800$ K) and conductivity (b at $T = 800$ K) ZrO₂-Y₂O₃ (MD – calculation)

Fig. 4. Radial distribution of the oxygen ions in ZrO_{2-x}·Y₂O₃ at $T = 600$ K and concentration of Y₂O₃, mol%: 1 – (0), 2 – (4), 3 – (8), 4 – (12)

Fig. 5. Radial distribution of the ion pairs of Zr-O ($1 - x = 8, 2 - 12$ mol%) and Y-O ($3 - x = 8, 4 - 12$ mol%) in ZrO_{2-x}·Y₂O₃ at $T = 600$ K