

УДК 531.19

**Р. Н. Ласовский, Я. Г. Грода, Д. В. Гапанюк, Н. Г. Грода**  
Белорусский государственный технологический университет

### **ПРОВОДИМОСТЬ В ТРЕХМЕРНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ МОДЕЛЯХ С КОНКУРИРУЮЩИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ**

Рассмотрена трехмерная решеточная модель керамического ионного проводника, содержащая зерно и межзеренную прослойку, описываемую слоем с сегрегированными неподвижными ионами. Выполнено моделирование описанной системы по кинетическому методу Монте-Карло. При этом кулоновская энергия определялась суммированием Эвальда для систем со сляб геометрией. Определены зависимости числа прошедших через границу частиц, которое пропорционально величине электрического тока, от обратной температуры, имеющие типичный для твердотельных электролитов характер. Отмечено, что повышение концентрации подвижных ионов, равно как и увеличение сопротивления межзеренной границы, приводит к увеличению энергии активации, т. е. к снижению лабильности ионов.

**Ключевые слова:** ионный проводник, межзеренная граница, метод Монте-Карло, суммирование Эвальда, проводимость, распределение заряда, энергия активации.

**Для цитирования:** Ласовский Р. Н., Грода Я. Г., Гапанюк Д. В., Грода Н. Г. Проводимость в трехмерных решеточных моделях с конкурирующим взаимодействием // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2021. № 2 (248). С. 28–32.

**R. N. Lasovsky, Ya. G. Groda, D. V. Gapanjuk, N. G. Groda**  
Belarusian State Technological University

### **CONDUCTIVITY IN THREE-DIMENSIONAL LATTICE MODELS WITH COMPETITIVE INTERACTION**

A three-dimensional lattice model of a ceramic ionic conductor containing a grain and an intergranular boundary is considered. The boundary is described by a layer with segregated immobile ions. The simulation of the described system using the Monte-Carlo kinetic method was performed. The Coulomb energy was determined by the Ewald summation for systems with a slab geometry. The dependences of the particles number passing through the boundary, which is proportional to the electric current, on the reciprocal temperature are determined. These dependences are typical for solid electrolytes. It was noted that an increase in the concentration of mobile ions, as well as an increase in the resistance of the grain boundary, leads to an increase in the activation energy, i.e. to reduce the lability of ions.

**Key words:** ionic conductor, grain boundary, Monte Carlo method, Ewald's summation, conductivity, charge distribution, activation energy.

**For citation:** Lasovsky R. N., Groda Ya. G., Gapanjuk D. V., Groda N. G. Conductivity in three-dimensional lattice models with competitive interaction. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2021, no. 2 (248), pp. 28–32 (In Russian).

**Введение.** Одной из задач, стоящих перед человечеством, является производство энергии экономически выгодным и экологически безопасным способом. Традиционные методы производства энергии на тепловых, атомных и гидроэлектростанциях сопряжены с серьезными экологическими проблемами. К электрохимическим устройствам для накопления и преобразования энергии относятся химические батареи, аккумуляторы, топливные элементы, суперконденсаторы и т. д. В настоящее время в электрохимических системах активно используются жидкие растворы ионных солей или полимерные ионообменные мембраны, что сопряжено с опасностью появления утечек и воспламенения. Переход к электрохимическим элементам с твердотельными электролитами позволит

повысить прочность, долговечность, безопасность и экологичность источников энергии, расширить диапазон рабочих температур [1].

Среди различных электрохимических устройств литиевые системы характеризуются наиболее высокой плотностью энергии и представляют особый интерес. Базовыми компонентами литиевых твердотельных устройств служат твердые электролиты с проводимостью по ионам лития.

Одним из наиболее простых способов изучения твердотельных электролитов является их описание в рамках решеточной модели. Эта модель используется в тех случаях, когда рассматриваемая система может быть представлена двумя подсистемами: относительно жесткой несущей подсистемой, создающей потенциальный рельеф, и

подсистемой лабильных частиц. Изучению равновесных свойств и кинетики таких систем посвящено много публикаций [2–6].

В данной работе исследуется проводимость в решеточной системе с короткодействующим притяжением и дальнедействующим электростатическим отталкиванием между подвижными частицами.

**Алгоритм моделирования.** Рассматривается трехмерная решеточная модель керамического ионного проводника из  $n$  частиц, которые могут перемещаться по  $N = L_x \times L_y \times L_z$  решеточным узлам (при моделировании принималось  $30 \times 10 \times 10$ , узлы образуют простую кубическую решетку, параметр решетки  $a = 0,4$  нм). Средняя решеточная концентрация ионов  $\rho_c = n / N$ .

Проводимость поликристаллической керамики обычно намного ниже ионной проводимости монокристалла из-за наличия межзеренных границ. Для воспроизводства эффекта повышенного сопротивления межзеренной границы будем моделировать ее слоем с  $n_b$  сегрегированными неподвижными ионами концентрацией  $c_b = n_b / (L_y \times L_z)$ , которые, однако, не блокируют решеточные узлы (рис. 1).

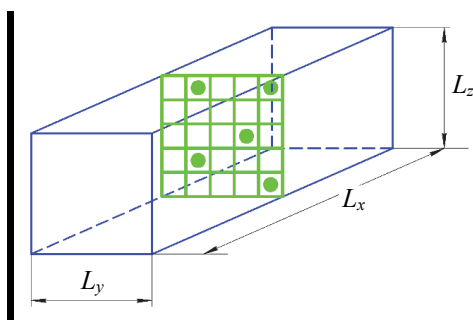


Рис. 1. Модель межзеренной границы

Для моделирования случайным образом выбирается узел  $j$ , занятый частицей. После этого также случайно определяется направление возможного прыжка частицы в один из ближайших узлов  $i$ . Если второй выбранный узел оккупирован частицей, то переход частицы в него считается невозможным, однако попытка такого перехода учитывается.

Поскольку ионы выполняют термоактивированные прыжки, то их вероятность определяется выражением

$$w_{ji} = \exp\left(-\frac{U + J(z_j - z_i) + \Delta U_{\text{Coul}}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $U = 0,2 \text{ эВ}$  – член, учитывающий внешнее поле;  $J$  – энергия ван-дер-ваальсового притяжения ближайших соседей;  $z_j, z_i$  – число ближайших соседей  $j$ -го и  $i$ -го узла соответственно;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

Изменение кулоновской энергии в результате прыжка иона определяется выражением

$$\Delta U_{\text{Coul}} = U_{\text{Coul}}^{\text{end}} - U_{\text{Coul}}^{\text{start}}. \quad (2)$$

Величину энергии кулоновских взаимодействий для системы со сляб геометрией с использованием суммирования Эвальда можно записать в виде [7, 8]

$$U_{\text{Coul}} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left( q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij}|)}{|\mathbf{r}_{ij}|} + \frac{1}{\pi V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_i q_j \frac{4\pi^2}{\alpha^2} \exp\left(-\frac{k^2}{\alpha^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right) + \frac{2\pi}{V} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \right], \quad (3)$$

где  $q_i$  – заряд  $i$ -го иона;  $\alpha = 5 / L$  – параметр Эвальда;  $\mathbf{r}_{ij}$  – радиус-вектор частицы  $j$  относительно частицы  $i$ ;  $V = L_x L_y L_z$  – объем системы;  $\mathbf{k} = 2\pi(\gamma'_x / L_x, \gamma'_y / L_y, \gamma'_z / L_z)$  – вектор обратной решетки;  $\gamma'_x, \gamma'_y, \gamma'_z$  – целые числа.

При моделировании обрезание при суммировании в прямом пространстве производилось по половине длины вдоль каждого направления, а также принималось  $\gamma'_{\max y} = \gamma'_{\max z} = 4, \gamma'_{\max x} = 12$ , что соответствует размеру «вакуумных областей», необходимых при моделировании системы со сляб геометрией [9, 10], равному двум размерам основной ячейки моделирования в направлении оси  $x$ , и учету 334  $k$ -векторов в обратном пространстве.

Вычисленная в соответствии с соотношением (1) вероятность  $w_{ji}$  сопоставлялась со случайным числом  $w_r$  из диапазона  $[0; 1]$ . При этом если  $w_r \leq w_{ji}$ , то переход считается произошедшим. В противном случае изменение состояния моделируемой системы не происходит. Повторение данной процедуры  $n$  раз определяет один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

Моделировалась одна траектория. Первые 500 Монте-Карло шагов (МКШ) отводились на установление стационарного состояния, последующее усреднение производилось по  $10^4$  (для системы с  $\rho = 0,1$ ) и  $10^5$  (для системы с  $\rho = 0,03$ ) МКШ.

**Результаты моделирования.** На рис. 2 и 3 показано распределение концентрации заряженных частиц в окрестности межзеренной границы.

Из рисунков видно, что с ростом числа сегрегированных на межзеренной границе частиц (увеличением сопротивления границы) глубина и ширина обедненной приграничной зоны увеличиваются.

На рис. 4 и 5 показаны зависимости числа прошедших через границу частиц  $I$ , которое пропорционально величине электрического тока, от обратной температуры. Как и следовало ожидать, температурная зависимость носит аррениусовский характер. Это позволяет определить энергию активации  $E_a$ , график которой показан на рис. 6.

Из рисунка видно, что повышение концентрации подвижных ионов и увеличение сопротивления межзеренной границы приводит к увеличению энергии активации (снижению лабильности ионов).

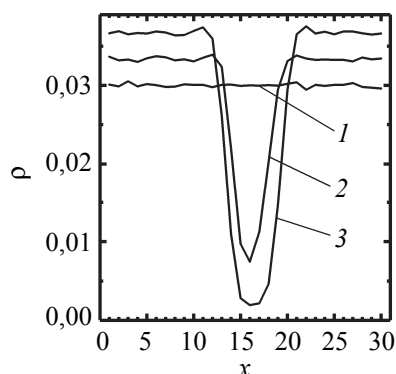


Рис. 2. Распределение концентрации заряженных частиц в окрестности межзеренной границы при  $\rho_c = 0,03$ ,  $T = 1000$  К,  $\varepsilon = 20$ ,  $c_b = 0$  (кривая 1); 0,1 (2); 0,2 (3)

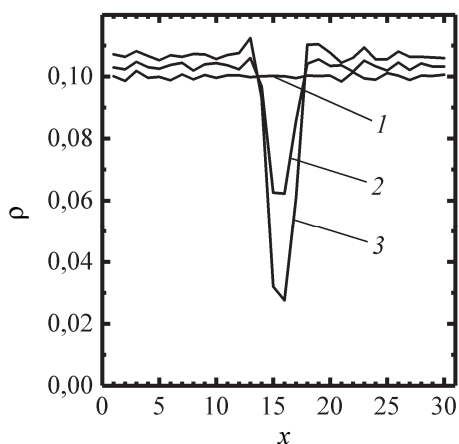


Рис. 3. Распределение концентрации заряженных частиц в окрестности межзеренной границы при  $\rho_c = 0,1$ ,  $T = 1000$  К,  $\varepsilon = 20$ ,  $c_b = 0$  (кривая 1); 0,1 (2); 0,2 (3)

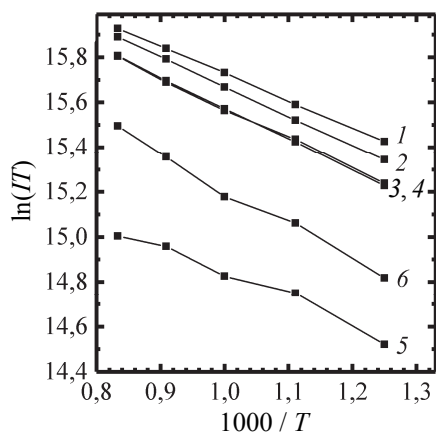


Рис. 4. Температурная зависимость электрического тока при  $\rho_c = 0,03$ ,  $c_b = 0$ ,  $\varepsilon = 20$  (кривая 1);  $c_b = 0$ ,  $\varepsilon = 40$  (2);  $c_b = 0,1$ ,  $\varepsilon = 20$  (3);  $c_b = 0,1$ ,  $\varepsilon = 40$  (4);  $c_b = 0,2$ ,  $\varepsilon = 20$  (5);  $c_b = 0,2$ ,  $\varepsilon = 40$  (6)

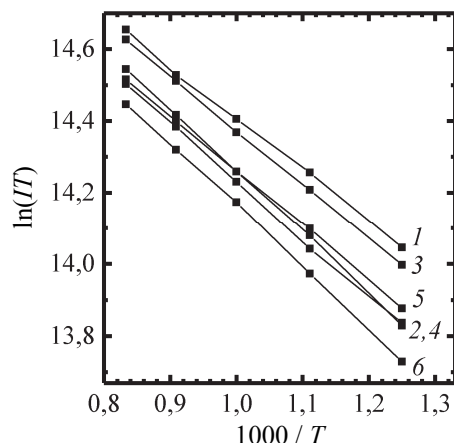


Рис. 5. Температурная зависимость электрического тока при  $\rho_c = 0,1$ ,  $c_b = 0$ ,  $\varepsilon = 20$  (кривая 1);  $c_b = 0$ ,  $\varepsilon = 40$  (2);  $c_b = 0,1$ ,  $\varepsilon = 20$  (3);  $c_b = 0,1$ ,  $\varepsilon = 40$  (4);  $c_b = 0,2$ ,  $\varepsilon = 20$  (5);  $c_b = 0,2$ ,  $\varepsilon = 40$  (6)

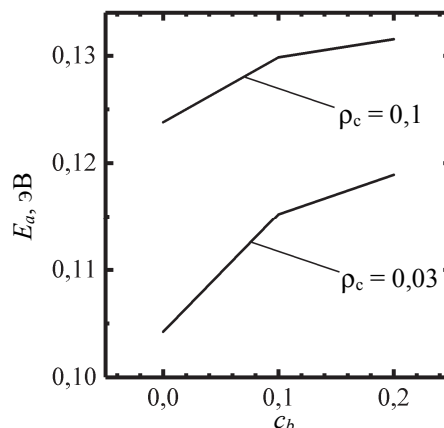


Рис. 6. Зависимость энергии активации от величины межфазной границы

**Заключение.** Рассмотрена трехмерная решеточная модель керамического ионного проводника, содержащая зерно и межзеренную прослойку, описываемую слоем с сегрегированными неподвижными ионами. Выполнено моделирование описанной системы по кинетическому методу Монте-Карло. При этом кулоновская энергия определялась суммированием Эвальда для систем со слаб геометрий.

Показано, что зависимости числа прошедших через границу частиц, которое пропорционально величине электрического тока частиц, от обратной температуры носят аррениусовский характер. Это позволило определить энергию активации.

Работа выполнена при грантовой поддержке научной программы Евросоюза HORIZON-2020 (проект AMD-734276-CONIN) и Национального агентства академических обменов Польши в рамках программы «Solidarity with scientists Initiative».

### Список литературы

1. Rechargeable Batteries: Grasping for the Limits of Chemistry / E. J. Berg [et al.] // *Journ. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162, no. 14. P. A2468–A2475.
2. Lasovsky R. N., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Concentration kinetics of intercalation systems // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2010. Vol. 46, no. 4. P. 389–400.
3. Ласовский Р. Н., Бокун Г. С., Вихренко В. С. Диаграммное приближение для неравновесных и неоднородных состояний решеточных систем // *Труды БГТУ*. 2010. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 59–62.
4. Грода Я. Г., Ласовский Р. Н. Транспортные свойства решеточного флюида с SALR-потенциалом на плоской квадратной решетке // *Журнал БГУ. Физика*. 2021. № 1. С. 90–101.
5. Nanostructurization caused by first order phase transitions in systems with hopping dynamics / G. S. Bokun [et al.] // *Solid State Ionics*. 2013. Vol. 251. P. 51–54.
6. Unusual properties of a model of an intergrain boundary in solid oxide ceramic electrolytes / G. S. Bokun [et al.] // *Solid State Ionics*. 2017. Vol. 302. P. 25–29.
7. Allen M. P., Tildesley D. J. *Computer simulation of liquids*. New York: Clarendon Press, 1989. 385 p.
8. Frenkel D., Smit B. *Understanding Molecular Simulation*. San Diego: Academic Press, 2002. 638 p.
9. Yeh C., Berkowitz M. L. Ewald summation for systems with slab geometry // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 111. P. 3155–3162.
10. Santos A., Girotto M., Levin Y. Simulations of Coulomb systems with slab geometry using an efficient 3D Ewald summation method // *J. Chem. Phys.* 2016. Vol. 144. Art. 144103.

### References

1. Berg E. J., Villevieille C., Streich D., Trabesinger S., Novák P. Rechargeable Batteries: Grasping for the Limits of Chemistry. *Journ. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, no. 14, pp. A2468–A2475.
2. Lasovsky R. N., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Concentration kinetics of intercalation systems. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010, vol. 46, no. 4, pp. 389–400.
3. Lasovsky R. N. Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Diagram approximation for nonequilibrium and inhomogeneous states of lattice systems. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2010, no. 6: Physics and Mathematics. Informatics, pp. 59–62 (In Russian).
4. Groda Ya. G., Lasovsky R. N. Transport properties of lattice fluid with SALR potential on a simple square lattice. *Zhyrнал BГУ. Fizika* [Journal of the Belarusian State University. Physics], 2021, no. 1, pp. 90–101 (In Russian).
5. Bokun G. S. Lasovsky R. N., Vikhrenko V. S. Nanostructurization caused by first order phase transitions in systems with hopping dynamics. *Solid State Ionics*, 2013, vol. 251, pp. 51–54.
6. Bokun G. S., Groda Y. G., Lasovsky R. N., Vikhrenko V. S. Unusual properties of a model of an intergrain boundary in solid oxide ceramic electrolytes. *Solid State Ionics*, 2017, vol. 302, pp. 25–29.
7. Allen M. P., Tildesley D. J. *Computer simulation of liquids*. New York, Clarendon Press Publ., 1989. 385 p.
8. Frenkel D., Smit B. *Understanding Molecular Simulation*. San Diego, Academic Press Publ., 2002. 638 p.
9. Yeh C., Berkowitz M. L. Ewald summation for systems with slab geometry. *J. Chem. Phys.*, 1999, vol. 111, pp. 3155–3162.
10. Santos A., Girotto M., Levin Y. Simulations of Coulomb systems with slab geometry using an efficient 3D Ewald summation method. *J. Chem. Phys.*, 2016, vol. 144, art. 144103.

### Информация об авторах

**Ласовский Руслан Николаевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lasovsky@tut.by

**Грода Ярослав Геннадьевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: groda@belstu.by

**Гапанюк Дмитрий Владимирович** – кандидат физико-математических наук, заместитель декана факультета химической технологии и техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gapdm@mail.ru

**Грода Надежда Георгиевна** – заведующая лабораторией кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gng@tut.by

#### Information about the authors

**Lasovsky Ruslan Nikolaevich** – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lasovsky@tut.by

**Groda Yaroslav Gennad'yevich** – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: groda@belstu.by

**Gapanjuk Dmitry Vladimirovich** – PhD (Physics and Mathematics), Vice-dean of the Chemical Technology and Engineering Faculty. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gapdm@mail.ru

**Groda Nadezhda Georgievna** – head of laboratory, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gng@tut.by

*Поступила после доработки 08.09.2021*