

Д.В. Суетин, Н.И. Медведева  
(Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург)

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛИБДАТОВ $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$ ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{In}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ) СО СТРУКТУРОЙ АЛЛЮДИТА

В последние годы многокомпонентные оксиды, содержащие литий и натрий, привлекли значительное внимание исследователей из-за их использования в различных областях, таких как фотолюминесценция и ионные аккумуляторы. В настоящее время актуальным является замена литиевых батарей на натриевые ввиду более широкой распространенности натрия и его значительно более низкой стоимости, а также возможности создания устойчивого производства и эксплуатации. В этой связи представляет несомненный интерес исследование новых соединений натрия со структурой аллюодита, среди которых обнаружены хорошие ионные проводники [1]. Наряду с экспериментальными методиками, широкое распространение получило также теоретическое моделирование сложных систем с использованием *ab initio* расчетных методов.

В настоящей работе выполнено изучение электронных свойств молибдатов двухвалентных и трехвалентных металлов  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{In}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ), имеющих структуру аллюодита. Эти молибдаты отличаются различным заполнением подрешеток металла и натрия, и поэтому важно установить закономерности в изменении электронной структуры в зависимости от заполнения и типа металла. Фрагмент моноклинной кристаллической структуры аллюодита (пр. гр. C2/c) на примере  $\text{Na}_{5.33}\text{Sc}_{1.33}(\text{MoO}_4)_4$  (или  $\text{Na}_4\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ ) приведен на рис. 1. Расчеты электронной структуры были проведены с использованием метода проекционных присоединенных волн и пакета VASP [2, 3]. Для обменно-корреляционного функционала использовалось приближение GGA в схеме PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [4].

Зонные VASP-GGA расчеты проводились для трех 80-атомных ячеек с различным заполнением металлической подрешетки M или  $\text{Na}_4$  (8f-позиция):  $\text{Na}_{20}(\text{MoO}_4)_{12}$  с заполнением исключительно атомами Na,  $\text{Na}_{16}\text{M}_4(\text{MoO}_4)_{12}$  с одинаковым заполнением атомами Na и M данной позиции, а также  $\text{Na}_{12}\text{M}_8(\text{MoO}_4)_{12}$ , содержащим только атомы M. Для всех исследованных молибдатов была найдена оптимизированная структура, для которой рассчитывались электронные свойства.

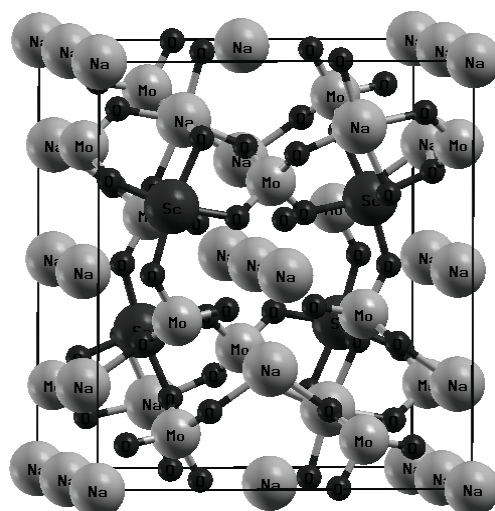


Рис. 1. Кристаллическая структура молибдата  $\text{Na}_{5.33}\text{Sc}_{1.33}(\text{MoO}_4)_4$  с равным заполнением позиции  $8f$  атомами Na и Sc.

Для анализа электронных свойств молибдатов трехвалентных металлов в зависимости от содержания Sc(In) получены полные и парциальные плотности электронных состояний, см. рис. 2. Установлено, что валентная зона определяется состояниями O  $2p$ , Mo  $4d$  и Sc  $3d$ , а дно зоны проводимости - состояниями скандия и индия (Рис. 2) и увеличение концентрации Sc(In) приводит к уменьшению запрещенной щели. Для  $\text{Na}_{5.33}\text{Sc}(\text{In})_{1.33}(\text{MoO}_4)_4$  (наиболее близко соответствующего экспериментальному составу), рассчитанная величина  $E_g$  равна 3.5 и 2.9 эВ для  $M = \text{Sc}$  и  $\text{In}$  соответственно. При этом уменьшение запрещенной щели происходит различным образом: если молибдатов скандия оно происходит немонотонно, то для молибдатов индия – монотонным образом, см. Таблица.

Аналогичным образом проанализирована электронная структура молибдатов двухвалентных металлов  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ). Установлено, что все рассмотренные составы являются широкозонными диэлектриками. С ростом концентрации металла  $M$ , ширина запрещенной щели снижается с 4 эВ до 3.2 эВ ( $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ ) и до 3.7 эВ ( $M = \text{Mg}$ ), причем данное снижение носит немонотонный характер, см. Таблица. Рассчитанные полные и парциальные плотности состояний показывают, что состояния Zn  $4s, 4p$  и Cd  $5s, 5p$  дают существенный вклад в валентной зоне и зоне проводимости, а вклад Mg  $3s, 3p$ -состояний значительно меньше, см. рис. 3.

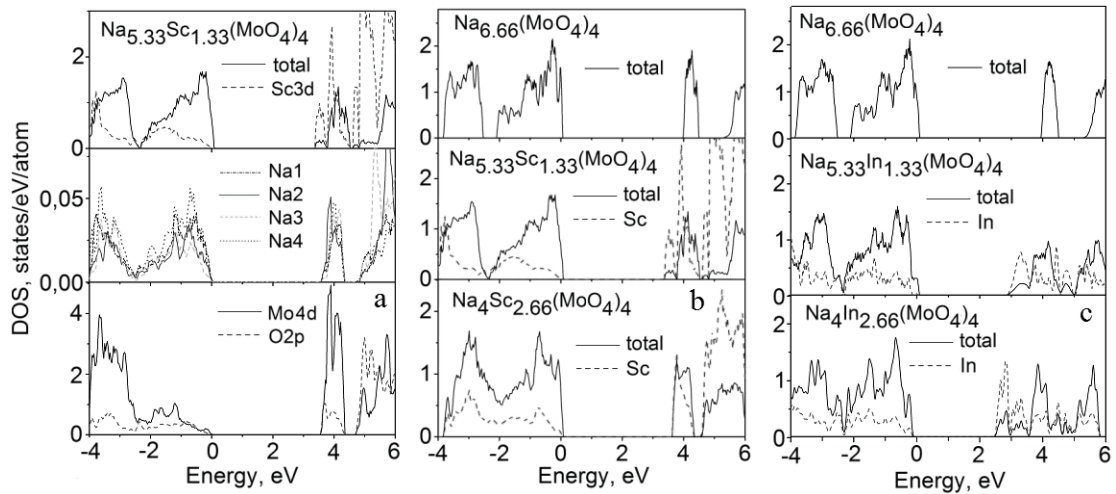


Рис. 2 (a) Полные и парциальные плотности электронных состояний  $\text{Na}_{5.33}\text{Sc}_{1.33}(\text{MoO}_4)_4$ ; (b) полные и парциальные Sc состояния для  $\text{Na}_x\text{Sc}_y(\text{MoO}_4)_4$ , (c) полные и парциальные In состояния для  $\text{Na}_x\text{In}_y(\text{MoO}_4)_4$ .

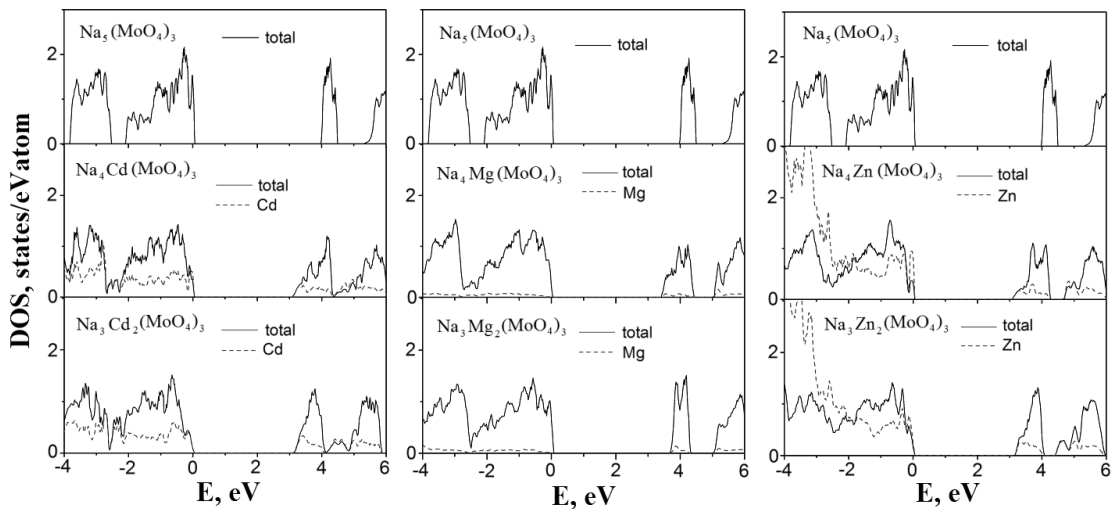


Рис. 3. Полные и парциальные плотности электронных состояний  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{M}=\text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$ .

Таблица. Значения запрещенной щели ( $E_g$ , в эВ) для молибдатов  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{In}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ).

структура	$E_g$	структура	$E_g$
$\text{Na}_{6.66}(\text{MoO}_4)_4$	3.96	$\text{Na}_4\text{Cd}(\text{MoO}_4)_3$	3.13
$\text{Na}_{5.33}\text{Sc}_{1.33}(\text{MoO}_4)_4$	3.48	$\text{Na}_3\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$	3.16
$\text{Na}_4\text{Sc}_{2.66}(\text{MoO}_4)_4$	3.59	$\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$	3.48
$\text{Na}_{5.33}\text{In}_{1.33}(\text{MoO}_4)_4$	2.90	$\text{Na}_3\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$	3.74
$\text{Na}_4\text{In}_{2.66}(\text{MoO}_4)_4$	2.16	$\text{Na}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$	3.12
$\text{Na}_5(\text{MoO}_4)_3$	4.03	$\text{Na}_3\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$	3.22

Данная работа была выполнена при поддержке гранта РНФ (18-12-00395).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Savina A.A., Solodovnikov S.F. et al // J. Solid State Chem. – 2014. – Vol. 220. – P. 217.
2. Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B – 1996. – Vol. 54. – P. 11169.
3. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B – 1999. – Vol. 59. – P. 1758.
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865.

УДК 678.072; 678.01

А.А. Таганова, студентка, А.С. Мостовой, к.техн.н.,  
(ЭТИ (филиал) ФГБОУ ВО СГТУ имени Гагарина Ю.А., г.Энгельс)

### **ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

Полимерные материалы на основе эпоксидных смол находят широкое применение при герметизации изделий электронной техники, при изоляции токоведущих частей деталей электротехнического назначения, для пропитки и заливки узлов в авиа-, судо- и автомобилестроении [1-4].

Поиск новых подходов и способов получения материалов с необходимыми промышленности свойствами является одной из главных задач современного материаловедения [1-4].

Введение нанодисперсных наполнителей является наиболее широко применяемым и высокоэффективным способом направленного регулирования свойств эпоксидных полимеров, позволяющим повысить показатели механической прочности и жесткости, химической стойкости, теплостойкости, диэлектрических свойств [3].

Целью данной работы являлось повышение эксплуатационных свойств эпоксидных композитов с применением в качестве наноструктурирующей добавки  $Al_2O_3$ .

В качестве полимерной матрицы использован ранее разработанный состав, состоящий из 100 масс.ч. эпоксидной смолы марки ЭД-20, 40 масс.ч. – трихлорэтилфосфата (ТХЭФ) и 15 масс.ч. отвердителя – полиэтиленполиамиона (ПЭПА).

ТХЭФ выполняет одновременно функции и пластификатора, и замедлителя горения. При этом достигается повышение в 2-2,5 раза