

Сердцев А.В., Медведева Н.И.  
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии  
твердого тела Уральского отделения Российской академии наук)

## **ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И КВАДРУПОЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$ , $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$**

Литиевые источники тока применяются повсеместно, однако литий – это относительно редкий и дорогой металл, и в последние годы ведется активный поиск альтернативных материалов. Одним из направлений поиска являются натриевые катодные материалы, которые имеют хорошие электрохимические свойства и дешевле в производстве. Недавно было обнаружено, что молибдат марганца  $\text{Na}_{2.67}\text{Mn}_{1.67}(\text{MoO}_4)_3$  со структурой аллюодита имеет высокий потенциал (3.45 В) хорошую цикличность и высокую скорость заряда. Кристаллическая структура аллюодита относится к моноклинной сингонии ( $\text{C}2/\text{c}$ ,  $Z = 4$ ). Параметры кристаллической решетки  $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$  равны  $a = 12.7387$  Å,  $b = 13.6716$  Å,  $c = 7.1904$  Å,  $\beta = 112.404^\circ$ . В этой структуре имеется 12 неэквивалентных позиций. Атомы натрия располагаются в трех разных кристаллографических позициях (Na1, Na2, Na3), две из которых (Na2 и Na3) образуют прямые каналы диффузии вдоль оси  $c$ .

В рамках теории функционала электронной плотности нами впервые исследованы электронная структура и магнитные свойства молибдатов  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co и Ni}$ ), являющихся перспективными материалами для натриевых батарей. Расчеты электронной структуры выполнены с использованием метода проекционных присоединенных волн и пакета VASP. Применялся обменно-корреляционный функционал в обобщенном градиентном приближении GGA PBE, а корреляционные эффекты учитывались в схеме GGA+ $U$  с эффективным параметром  $U_{\text{eff}}$ . Для интегрирования в обратном пространстве применялась схема Монкхорста–Пака с сеткой  $k$ -точек  $2 \times 2 \times 4$ . Оптимизация координат атомов в ячейке проводилась до достижения сил на всех атомах в ячейке  $< 0.02$  эВ/Å при фиксированных параметрах элементарной ячейки. Для молибдата марганца рассмотрены различные составы с отличающимся заполнением позиции  $8f$  в структуре аллюодита, предложенные в работах [2,3]. Расчеты полных энергий показали, что наиболее стабилен состав  $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$  [3], в котором имеется шесть

атомов марганца и два атома натрия в позиции  $8f$ , а также две вакансии натрия в позиции  $\text{Na}3$ .

Установлен тип магнитного упорядочения в парах  $M\text{-}M$ : показано, что для всех  $M$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co и Ni}$ ) ферромагнитное упорядочение более выгодно, а антиферромагнитное упорядочение выше по энергии на 0.08–0.31 эВ и возможно только как метастабильное состояние.

С увеличением степени корреляции (с ростом  $U_{\text{eff}}$ ) магнитные моменты атомов металла увеличиваются, а с ростом атомного номера величина магнитного момента снижается от марганца к никелю (Табл. 1).

Таблица 1. Магнитные моменты в  $\text{Na}_3M_2(\text{MoO}_4)_3$  в зависимости от величины кулоновского отталкивания  $U$

	$\text{Na}_3\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$
$U=0$	4.25	3.41	2.28	1.34
$U=4$	4.58	3.69	2.48	1.51
$U=6$	4.67	3.78	2.52	1.63

Установлена важная роль корреляционных эффектов в формировании зонной щели  $E_g$  этих соединений. В расчетах с  $U = 0$  получены заниженные значения  $E_g$  (0.1–1.2 эВ). При значениях  $U_{\text{eff}}$ , равных 4 эВ (Fe) и 6 эВ (Mn, Co и Ni),  $E_g$  возрастает до 2.82, 1.85, 3.10 и 2.75 эВ для  $M = \text{Mn, Fe, Co и Ni}$ , соответственно, что примерно соответствует экспериментальным величинам запрещенной щели в этих молибдатах. Величина щели для состояний со спином вверх и вниз существенно отличается для  $M = \text{Mn}$  и Fe и одинакова для  $M = \text{Co и Ni}$ . Вклад  $3d$  состояний переходного металла в интервале от –2 эВ до 0 уменьшается с ростом атомного номера.

Квадрупольные частоты  $v_q$  и параметры асимметрии  $\eta$  для неэквивалентных ядер  $^{23}\text{Na}$  в  $\text{Na}_xM_y(\text{MoO}_4)_3$  рассчитаны в приближении GGA для немагнитного и ферромагнитного состояний, а также с использованием метода GGA+ $U$  (для ферромагнитного состояния). Проведенные расчеты показали, что квадрупольные частоты существенно зависят от кристаллографической позиции натрия. По результатам проведенных расчетов, наименьшая (по абсолютной величине) квадрупольная частота соответствует позиции Na1, а максимальная позиции Na2. Учет корреляционных эффектов в

схеме GGA+ $U$  приводит в некоторых случаях к смене знака градиента электрического поля и  $v_q$  (Табл. 1).

Таблица 2. Квадрупольные частоты  $v_q$  (МГц) на ядрах  $^{23}\text{Na}$  в  $\text{Na}_3M_2(\text{MoO}_4)_3$ . (NM – немагнитный расчет; FM – ферромагнитный расчет; U – ферромагнитный GGA+U расчет с  $U=4$  эВ для Fe и 6 эВ для Mn, Co и Ni).

	$\text{Na}_3\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$
Na1	1.04 NM	-0.85 NM	-0.67 NM	0.66 NM
	0.64 FM	-0.81 FM	-0.63 FM	-0.66 FM
	-0.43 U	0.50 U	0.56 U	-0.60 U
Na2	2.06 NM	-1.75 NM	1.80 NM	1.70 NM
	1.55 FM	-1.58 FM	1.63 FM	1.56 FM
	1.67 U	1.71 U	1.75 U	1.65 U
Na3	1.25 NM	1.15 NM	-1.04 NM	-1.28 NM
	1.63 FM	1.54 FM	-1.31 FM	-1.25 FM
	1.38 U	1.48 U	1.37 U	-0.98 U

По результатам немагнитного расчета квадрупольные частоты равны 0.7–1.0, 1.7–2.1 и 1.0–1.3 МГц, для Na1, Na2 и Na3 ядер соответственно. В GGA расчете ферромагнитного состояния – 0.6–0.8, 1.5–1.7, и 1.2–1.6 МГц, соответственно. Учет корреляционных эффектов в схеме GGA+ $U$  существенно сужает диапазоны изменения квадрупольных частот в ряду Mn–Fe–Co–Ni. В этом случае они равны ~ 0.5, 1.7 и 1.4 МГц, соответственно. Различие квадрупольных частот для неэквивалентных ядер  $^{23}\text{Na}$  позволит сделать выводы о диффузии натрия в разных позициях по изменению экспериментальных спектров ЯМР с температурой.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 18-12-00395.

А.Л. Бузлуков<sup>1</sup>, А.В. Скачков<sup>2</sup>, Медведева<sup>2</sup>, Т.А. Денисова<sup>2</sup>,  
Я.В. Бакланова<sup>2</sup>, А.А. Савина<sup>3</sup>, Е.Г. Хайкина<sup>3</sup>  
(<sup>1</sup>ИФМ, Екатеринбург, <sup>2</sup>ИХТТ, Екатеринбург, <sup>3</sup>БИП, Улан-Удэ)

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДИФФУЗИИ ИОНОВ НАТРИЯ В ИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ $\text{Na}_9\text{R}(\text{MoO}_4)_6$ , $\text{R}=\text{Al, Sc, In}$

С целью определения механизма переноса ионов натрия в структуре перспективных ионных проводников состава  $\text{Na}_9\text{R}(\text{MoO}_4)_6$