04,13,16

Структурные, электронные и термодинамические свойства пентаоксида ванадия, интеркалированного литием

© Е.М. Рогинский[1], А.В. Савин[1], Е.А. Панкрушина[2]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: e.roginskii@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 30 мая 2025 г.
Принята к публикации 31 мая 2025 г.

Детально изучены две структурные модификации пентаоксида ванадия, интеркалированного литием. С помощью *ab initio* теоретических подходов рассчитаны динамические, электронные и термодинамические свойства этих материалов. В результате уточнена структура и симметрия дельта- и эпсилон-фаз Li-V_2O_5, в спектрах комбинационного рассеяния выявлена характерная особенность в высокочастотной области спектра, которая позволяет идентифицировать полиморф в процессе интеркаляции. Расчет термодинамических свойств, выполненный в рамках квазигармонического приближения, позволил определить основные термодинамические характеристики и оценить величину теплопроводности, как для исходного пентаоксида ванадия, так и для интеркалированной литием структуры. Установлено, что интеркаляция структуры приводит к снижению свойств фононного транспорта.

Ключевые слова: катоды, ванадиевые бронзы, термодинамика.

DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60745.86-25

1. Введение

В сфере развития возобновляемой энергетики самым проблемным является вопрос эффективного накапливания энергии и использования ее по мере необходимости. Однако проблема выбора оптимального материала для катода до сих пор остается нерешенной. Наиболее широко в промышленном производстве таких аккумуляторов в качестве катодного материала используют слоистые кристаллы Li_xMO_2 (здесь M — атом переходного металла), например, катод из $LiFePO_4$ обеспечивает емкость 165 mA h/g. Альтернативой может служить наиболее термодинамически устойчивый оксид ванадия V_2O_5, который имеет слоистую кристаллическую структуру, что определяет его привлекательность в качестве катодного материала.

С тех пор, как была обнаружена возможность электрохимической интеркаляции лития в матрицу V_2O_5 (LiV_2O_5 бронзы), многочисленные исследования были направлены на применение интеркалированных структур в качестве катода в аккумуляторных батареях [1]. Ввиду того, что слои из которых состоит пентаоксид ванадия, связаны между собой слабым, Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием, а сами атомы ванадия относятся к группе переходных металлов с переменной валентностью, процесс интеркаляции протекает без существенных энергетических затрат, что потенциально обеспечивает высокую емкость и хорошую электронную проводимость [2].

Известно, что при нагревании LiV_2O_5 испытывает ряд фазовых переходов [3]: δ-$LiV_2O_5 \longrightarrow \varepsilon$-$LiV_2O_5 \longrightarrow \gamma$-$LiV_2O_5$. Стоит отметить, что химический синтез ванадиевых бронз обычно приводит к формированию наиболее устойчивой гамма-фазы γ-LiV_2O_5, которая существенно отличается от фазы δ-LiV_2O_5 по строению каждого слоя. Последнюю, как правило, получают электрохимической интеркаляцией лития в V_2O_5 [4], ввиду того, что такой синтез сопровождается минимальным выделенным тепла. Структура δ-LiV_2O_5 определялась неоднократно с помощью рентгеноструктурного анализа (см. например [3–5]). Дельта-фаза ванадиевой бронзы δ-LiV_2O_5 сохраняет слоистую структуру (как и в V_2O_5), однако соседние слои сдвинуты по отношению друг к другу в направлении [010] на половину параметра решетки ($b/2$). Вследствие этого был сделан вывод о сохранении центра инверсии в интеркалированнной структуре δ-LiV_2O_5 как и в объемном V_2O_5, что предполагает одинаковую валентность для всех атомов V. Из эксперимента была определена пространственная группа дельта-фазы — $Cmcm$, при этом элементарная ячейка удвоена в направлении, перпендикулярном к слою [001]. Однако, в эксперименте [6] также рассматривалось упорядочение атомов в структуре дельта фазы без центра инверсии, поэтому вопрос однозначного определения структурного порядка остается открытым. О динамических свойствах (полученных по данным как эксперимента, так и расчетов) наиболее устойчивой фазы γ-LiV_2O_5 сообщается во многих работах, в то время как для дельта-фазы

δ-LiV_2O_5, так и для метастабильной ε-LiV_2O_5 такие данные отсутствуют. Настоящая работа посвящена решению вопроса уточнения структурных параметров и симметрии дельта- и эпсилон-фазы ванадиевых бронз с помощью расчета динамических свойств в рамках теории функционала плотности (DFT). Полученные структурные параметры позволили в дальнейшем выполнить расчет фундаментальных свойств (электронная структура, спектроскопические и термодинамические свойства), этих важных в практическом применении материалов.

2. Параметры расчета

Расчеты из первых принципов проводились в рамках метода функционала плотности с помощью программы ABINIT [7]. В расчетах использовались функционалы, обменно-кореляционная часть которых описывалась в приближении обобщенных градиентов PBEsol [8]. Учет сильно коррелированных электронных состояний (3d электроны атомов V) выполнялся с помощью поправок Хаббарда к функционалу плотности [8], при этом величина поправки составляла $U = 4\,\text{eV}$. В расчетах использовалиись оптимизированные нелокальные (с двумя проекторами нелокальной части), сохраняющие норму псевдопотенциалы [10]. В качестве валентных, были выбраны электроны на орбиталях $2s2p$ для атома O и $3d4s4p$ для атома V. Для атомов лития использовался полно-электронный потенциал. Энергия обрезания при расчете электронной структуры составляла 35 Ha. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовались сетки Монхорста–Пака [11] размером $6 \times 6 \times 2$. В расчетах проводилась полная релаксация как положений атомов, так и параметров решетки. Релаксация проводилась до тех пор, пока силы, действующие на атомы, не становились менее $2 \cdot 10^{-5}$ Ha/Bohr при самосогласованном расчете полной энергии с точностью лучше 10^{-8} Ha, а отклонение от нулевого давления не превышало 0.1 kbar. Рамановский тензор и линейная диэлектрическая восприимчивость рассчитывались в рамках теории возмущения [7].

Расчет рамановской интенсивности i-ой колебательной моды в поляризации $\gamma\beta$ выполнен с помощью приближения Плачека [12] используя выражение:

$$I_{i\gamma\beta} = \frac{2\pi\hbar(\omega_L - \omega_i)^4}{c^4\omega_i}\,[n(\omega_i) + 1]\,(\alpha^i_{\gamma\beta})^2, \qquad (1)$$

где $n(\omega_i)$ — фактор заселенности Бозе-Эйнштейна

$$n(\omega_i) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/k_\text{B}T} - 1}, \qquad (2)$$

ω_L — частота источника возбуждения, ω_i — частота i-го фонона, T — температура, а α_{ij} — компонента рамановского тензора.

Поскольку экспериментальные спектры интеркалированных фаз, как правило, регистрируются для поликристаллических образцов, необходимо оперировать усредненным рамановским тензором или вращательными инвариантами тензора второго ранга [12]:

$$\xi_i = \frac{1}{3}\left(\alpha^i_{xx} + \alpha^i_{yy} + \alpha^i_{zz}\right), \qquad (3)$$

$$\gamma_i^2 = \frac{1}{2}\Big[(\alpha^i_{xx} - \alpha^i_{yy})^2 + (\alpha^i_{yy} - \alpha^i_{zz})^2 + (\alpha^i_{xx} - \alpha^i_{zz})^2\Big] + \frac{3}{4}\Big[(\alpha^i_{xy} + \alpha^i_{yx})^2 + (\alpha^i_{xz} + \alpha^i_{zx})^2 + (\alpha^i_{yz} + \alpha^i_{zy})^2\Big], \qquad (4)$$

Тогда интенсивность линий рамановского спектра для параллельной и скрещенной установки поляризаторов вычисляется с помощью выражений:

$$I_i^{\perp} = \frac{2\pi\hbar(\omega_L - \omega_i)^4}{c^4\omega_i}\,[n(\omega_i) + 1]\,\frac{\gamma_i^2}{15}, \qquad (5)$$

$$I_i^{\parallel} = \frac{2\pi\hbar(\omega_L - \omega_i)^4}{c^4\omega_i}\,[n(\omega_i) + 1]\,\frac{45\xi_i^2 + 4\gamma_i^2}{45}. \qquad (6)$$

Соответственно полная интенсивность рассеяния равна $I_i^{tot} = I_i^{\parallel} + I_i^{\perp}$. В данной работе спектры комбинационного рассеяния света рассчитывались для поликристаллических образцов.

3. Структурные свойства

Кристаллический пентаоксид ванадия состоит из цепочек O1-V-O2, которые по форме напоминают „лестницу“, как показано ранее в работе [13]. Эти „лестницы“ соединяются между собой атомами кислорода O3 которые выполняют функцию „мостов“, образуя слои, формирующие объемный кристалл с пространственной группой (ПГ) $Pmmn$ (#59) как показано на рис. 1. Атомы ванадия и атомы кислорода O1 и O2 занимают позиции Уайкофа $4f$, а „мостиковые“ O3 занимают высокосимметричную позицию $2a$. Полученные в результате оптимизации структурные параметры в сравнении с экспериментальными данными представлены в табл. 1.

Согласно литературным данным интеркалация V_2O_5 атомами лития приводит, во-первых, к внедрению последнего в межслоевое пространство, а во-вторых, к перестройке структуры, которая связана со смещением слоев друг относительно друга вдоль короткой кристаллографической оси на половину периода, в конечном итоге возникает дельта-фаза δ-LiV_2O_5 [6]. Рентгеноструктурный анализ предсказывает две возможные пространственные группы для этой структуры, одна центросимметричная $Amam$ (стандартная установка группы — $Cmcm$) и не центро-симметричная $A2_1an$ ($Cmc2_1$ в стандартной установке), в которой содержится четыре формульные единицы. Ввиду неоднозначности экспериментальных данных, в рамках настоящей статьи для проведения расчетов была выбрана структура с

Таблица 1. Параметры решетки и координаты атомов пентаоксида ванадия α-V_2O_5

Параметр	Эксперимент [1]	Расчет LDA [2]	Расчет GGA+U
	Параметры решетки		
a, Å	11.539	11.512	11.568
b, Å	3.572	3.564	3.568
c, Å	4.379	4.368	4.196
	Позиции атомов, отн. ед.		
V	(0.149, 0, 0.108)	(0.167, 0, 0.114)	(0.1491, 0, 0.1070)
O1	(0.15, 0, 0.471)	(0.168, 0, 0.486)	(0.1477, 0, 0.4868)
O2	(0.318, 0, 0.993)	(0.317, 0, 0.995)	(0.3138, 0, 0.9951)
O3	(0.0, 0, 0.006)	(0.0, 0, −0.004)	(0.0, 0, 0.0065)

Примечание. [1] Параметры из работы [14]. [2] Параметры из работы [15].

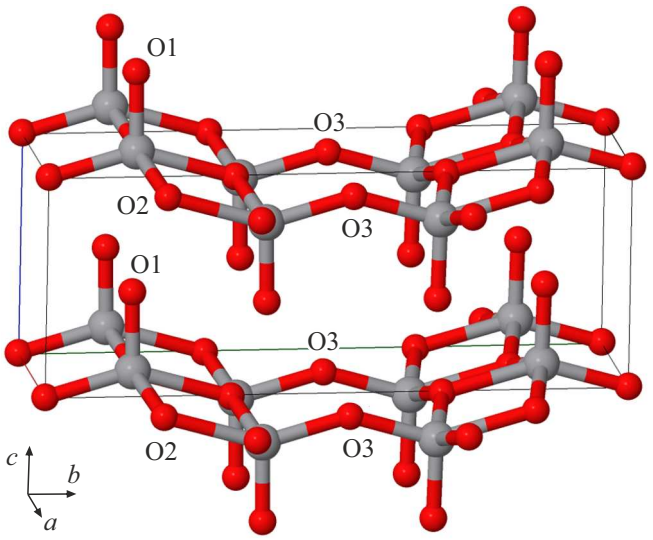

Рис. 1. Элементарная ячейка кристаллического V_2O_5. Серые шарики — атомы ванадия, маленькие красные шарики — атомы кислорода.

пространственной центросимметричной группой *Cmcm*. Согласно [3] при повышении температуры до $T_c = 433$ K происходит перестройка структурного порядка, сопровождаемая восстановлением взаимного расположения слоев, как в исходном неинтеракалированном V_2O_5 [3]. Такое строение ванадиевой бронзы назвали эпсилон-фазой ε-LiV_2O_5. Для ε-LiV_2O_5 эксперимент также предсказывает две близких структуры: центросимметричную *Pmmn* и с отсутствием центра инверсии $P2_1mn$ ($Pmn2_1$ в стандартной установке). В настоящей работе были взяты за основу структуры дельта- и эпсилон-фаз, содержащих центр инверсии. Была проведена оптимизация структурных параметров и результаты представлены в табл. 2 в сравнении с экспериментальными данными. Из таблицы видно хорошее согласие расчетов с экспериментальными данными, однако стоит отметить недооценку параметров решетки эпсилон-фазы, что вызвано эффектом температурного расширения (экспериментальные данные ε-LiV_2O_5 получены при температуре 433 K). Как будет показано ниже, бронзы с такими структурными параметрами являются не устойчивыми по отношению к фононному спектру, что указывает на необходимость уточнения структурных параметров, главным образом, определения наличия центра инверсии.

4. Динамические свойства

Расчет фононного спектра δ-LiV_2O_5 в центре (Г-точка) и в граничной точке Z зоны Бриллюэна (ЗБ) показал наличие „нестабильных“ мод, частоты которых обладают мнимой величиной, что указывает на нестабильность центро-симметричной структуры *Cmcm*. Атомные смещения мнимых мод построены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что данные „нестабильные“ моды, главным образом, характеризуются смещением атомов O3, связывающих V-O цепочки, причем в случае центрозонного фонона атомы O3 смещаются синфазно, а в случае краезонного фонона атомы смещаются в

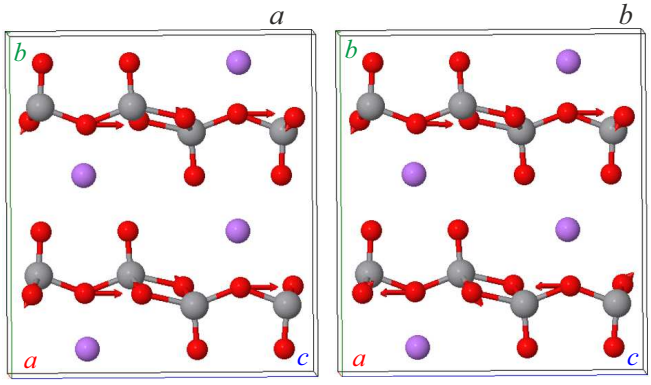

Рис. 2. Атомные смещения колебательной моды в Г-точке ЗБ с мнимым значением частоты i1080 cm^{-1} (a) и моды в Z-точке ЗБ с мнимой частотой i1062 cm^{-1} (b) центро-симметричной фазы δ-LiV_2O_5. Серые красные и фиолетовые шарики — атомы ванадия, кислорода и лития соответственно.

Таблица 2. Параметры решетки и координаты атомов ванадиевых бронз δ-LiV_2O_5 (ПГ $Cmcm$) и ε-LiV_2O_5 (ПГ $Pmmn$)

	δ-LiV_2O_5		ε-LiV_2O_5	
Параметр	Эксперимент[1]	Расчет GGA+U	Эксперимент[2]	Расчет GGA+U
Параметры решетки				
a, Å	3.6018	3.6008	11.3552	11.3005
b, Å	9.9055	9.8998	3.5732	3.5638
c, Å	11.2424	11.240	4.6548	4.5583
Позиции атомов, отн. ед.				
V	(0, 0.2063, 0.5990)	(0, 0.2062, 0.6015)	(0.4002, 0.25, 0.8932)	(0.4011, 0.25, 0.8893)
O1	(0, 0.0464, 0.8731)	(0, 0.0460, 0.8739)	(0.1193, 0.25, 0.5510)	(0.1172, 0.25, 0.5371)
O2	(0.5 0.2626 0.9271)	(0.5, 0.2601, 0.9289)	(0.5733, 0.25, 0.9778)	(0.5725, 0.25, 0.9794)
O3	(0, 0.2856 0.75)	(0, 0.2843, 0.75)	(0.25, 0.25, 0.0293)	(0.25, 0.25, 0.0237)
Li	(0, 0.1092 0.25)	(0, 0.0961, 0.25)	(0.25, 0.75, 0.2845)	(0.25, 0.75, 0.2981)

Примечание. [1] Параметры из работы [6]. [2] Расчеты из работы [3].

противофазе в соседних слоях, что вполне ожидаемо ввиду того, что в граничной точке Z ЗБ длина волны фононов равна периоду решетки в направлении перпендикулярно плоскости слоя. Всего обнаружено четыре моды с мнимой частотой: две в центре и две на границе (в Z-точке) зоны Бриллюэна.

Наличие мод с мнимыми частотами в фононном спектре указывает на неустойчивость данных структурных конфигураций, которые не отвечают минимуму энергии, смещение атомов вдоль нормальных координат „неустойчивых“ мод не вызывает возвращающих сил, а наоборот приводит к понижению энергии. Однако при таких смещениях теряются некоторые операции симметрии. Очевидно, что при смещении атомов O3 (как показано на рис. 2) теряется операция центра инверсии. Поэтапное искажение структуры вдоль координат мод с „мнимой“ частотой с увеличением амплитуды смещения позволяет установить более устойчивую по энергии конфигурацию и восстановить симметрию полученной структуры.

В работе была выполнена описанная выше процедура поиска устойчивых конфигураций δ-LiV_2O_5 путем искажения родительской структуры $Cmcm$ вдоль векторов атомных смещений „мнимых“ мод. Была установлена симметрия каждой искаженной структуры и проведена оптимизация структурных параметров с последующим расчетом фононного спектра и полной энергии полученного полиморфа. Диаграмма „группа-подгруппа“ (связь родительской фазы с производными полиморфами) приведена на рис. 3. Следует отметить, что в спектрах структур с ПГ $Cmc2_1$ и $Pnnm$ были вновь обнаружены моды с мнимыми частотами, поэтому была выполнена операция искажения вдоль мнимых мод повторно. Как результат, были получены подгруппы $Pna2_1$ и $P2_12_12_1$.

Из диаграммы рис. 3 видно, что структуры с симметрией $Pnnm$, $Cmc2_1$ и $Pna2_1$ характеризуются минимальной энергией. Причем отличия структуры с ПГ $Pna2_1$ от структуры с ПГ $Cmc2_1$ совпадают с точностью

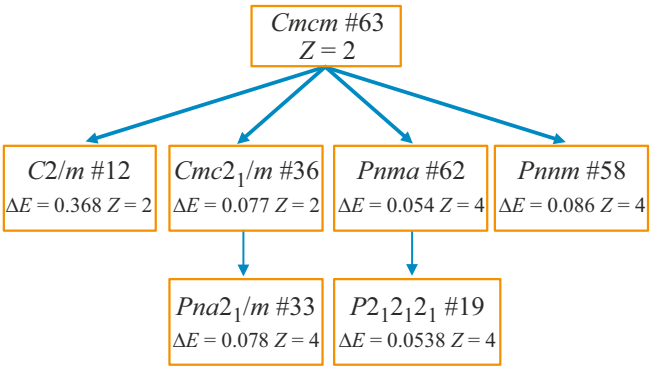

Рис. 3. Диаграмма группа-подгруппа для родительской фазы δ-LiV_2O_5. ΔE — разница энергии структуры по отношению к родительской фазе, Z — число формульных единиц.

до 0.01 Å, а отличие по энергии составляет менее 0.001 eV, поэтому с точки зрения структурного порядка эти структуры можно считать идентичными. Ввиду того, что в экспериментальной работе [6] упоминается группа $Cmc2_1$, все дальнейшие расчеты выполнены для этой группы. Поскольку эксперимент выполнен при комнатной температуре, а расчеты динамических свойств реализованы в гармоническом приближении, можно предположить, что при понижении температуры фаза $Pna2_1$ становится более выгодной по энергии, что способствует низкотемпературному структурному фазовому переходу (ФП).

Аналогичная процедура была осуществлена для бронзы ε-LiV_2O_5. Результат такого анализа представлен на диаграмме „группа-подгруппа“ на рис. 4.

Из диаграммы следует, что наиболее выгодной является структура с симметрией $Pmn2_1$, именно эта группа рассматривается как одна из возможных в эксперименте [3]. Таким образом согласно расчетам, как дельта-, так и эпсилон-фаза LiV_2O_5 демонстрирует отсутствие цен-

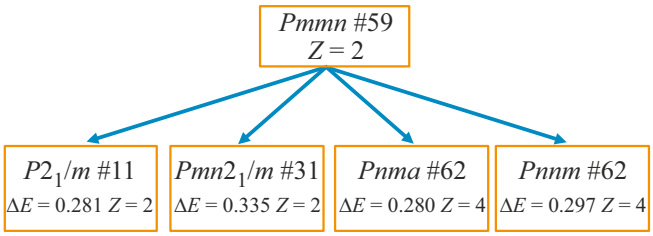

Рис. 4. Диаграмма „группа-подгруппа“ для родительской фазы δ-LiV_2O_5. ΔE — разница энергии структуры по отношению к родительской фазе, Z — число формульных единиц.

тра инверсии, это обстоятельство определяет правила отбора в спектроскопии комбинационного рассеяния.

5. Электронная структура, диэлектрические свойства и спектроскопия

Электронная структура V_2O_5, интеркалированного литием, изучалась ранее в работе [16], но для гамма-фазы, которая по структуре существенно отличается от рассматриваемых в этой работе дельта и эпсилон фазы. В бронзе γ-LiV_2O_5 слои претерпевают сильную деформацию, следовательно электронная структура может отличаться вплоть до проявления металлических свойств. Для прояснения ситуации были выполнены расчеты электронной зонной структуры дельта и эпсилон фазы, и результаты расчета для ε-LiV_2O_5 представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, прямой оптический переход в Г-точке ЗБ не является фундаментальным, переход из валентной зоны в зону проводимости с наименьшей энергией осуществляется в граничных точках ЗБ (X, S, U, R). Причем фундаментальный фазовый переход наблюдается в точке X с величиной запрещенной зоны $E_g = 1.04$ eV, эта точка имеет координату (0.5 0 0) в обратном пространстве, что говорит о том, что фундаментальные оптические свойства определяются структурой отдельного слоя.

Характерной особенностью ванадиевых бронз является узкая валентная зона, которая составлена всего из нескольких ветвей, причем эти ветви соответствуют состояниям с выделенным спином. На зонной структуре, построенной на рис. 5, эти ветви находятся в области энергий вблизи уровня Ферми (выделены черным цветом). Чтобы объяснить природу этих ветвей, был выполнен расчет суммарной плотности электронных состояний(DOS), с последующим проецированием на атомные орбитали (проекционные плотности). Результат приведен на правой части рис. 5. Как видно из рисунка, обсуждаемая узкая валентная зона образована электронами, локализованными на d-орбиталях переходного металла V. Причем ввиду того, что в термодинамически стабильной фазе $Pmn2_1$ есть два симметрично неэквивалентных атома V, каждый из которых занимает позиции Уайкофа $2a$, были построены проекции плотности электронных состояний для двух симметрично неэквивалентных атомов V. Анализ графиков показал, что именно d-электроны первого типа атомов V1 дают определяющий вклад в самую высокоэнергитичную валентную зону, в то время как d-электроны атомов ванадия второго типа V2 вносят вклад в самую низкоэнергитичную зону проводимости. Таким образом, очевидно, что в структуре ε-LiV_2O_5 имеется два типа симметрично неэквивалентных атома ванадия с различным валентным состоянием $V1^{4+}$ и $V2^{5+}$. Аналогичная ситуация наблюдается и для нецентросимметричной дельта фазы $Cmc2_1$ δ-LiV_2O_5, отличие только в величине ширины запрещенной зоны $E_g = 1.09$ eV. Такая схожесть электронной структуры двух полиморфов объясняется тем, что как отмечено выше, электронные свойства определяются структурой отдельного слоя, а слои в рассматриваемых эпислон и дельта фазах идентичны, отличие в их взаимном расположении.

Ввиду слоистой природы структуры ванадиевых бронз этих кристаллов, расчет диэлектрических свойств показал сильную анизотропию диэлектрического тензора, величина диагональных компонент которого в рамках теории возмущения для δ-LiV_2O_5 составила $\varepsilon_{xx} = 3.39$, $\varepsilon_{yy} = 4.77$, $\varepsilon_{zz} = 6.05$. Полученные значения для ε-LiV_2O_5 равны $\varepsilon_{xx} = 4.88$, $\varepsilon_{yy} = 3.89$, $\varepsilon_{zz} = 6.09$. Принимая во внимание то обстоятельство, что кристаллографические оси дельта- и эпсилон-фазы в плоскости слоя при переходе от одной фазы к другой трансформируются операцией поворота на 90 градусов, диэлектрические свойства фаз слабо отличимы. Таким образом, можно сделать вывод, что диэлектрические аномалии при фазовом переходе в ванадиевых бронзах отсутствуют.

Точечная группа термодинамически стабильных фаз ванадиевых бронз $mm2$ „допускает“ наличие ненулевой квадратной нелинейной восприимчивости $\chi^{(2)}$, однако изучение нелинейных оптических свойств это сложная задача, которая заслуживает отдельного прецизионного исследования, поэтому в настоящей работе значения тензора нелинейной восприимчивости не рассчитывались. Тем не менее довольно важным свойством материала является отклик линейной восприимчивости кристалла на смещения атомов, характерных для той или иной колебательной моды. Следует отметить, что это тоже нелинейный процесс, широко известный как колебательная спектроскопия.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР) света — это прецизионная методика, позволяющая детектировать локальные изменения структурных параметров в результате какого-то воздействия на вещество, например, в результате структурного фазового перехода. Был рассчитан СКР для эпсилон- и дельта-фаз LiV_2O_5 и результат построен на рис. 6.

Согласно теоретико-групповому анализу разложение фононов в центре ЗБ по неприводимым представлениям

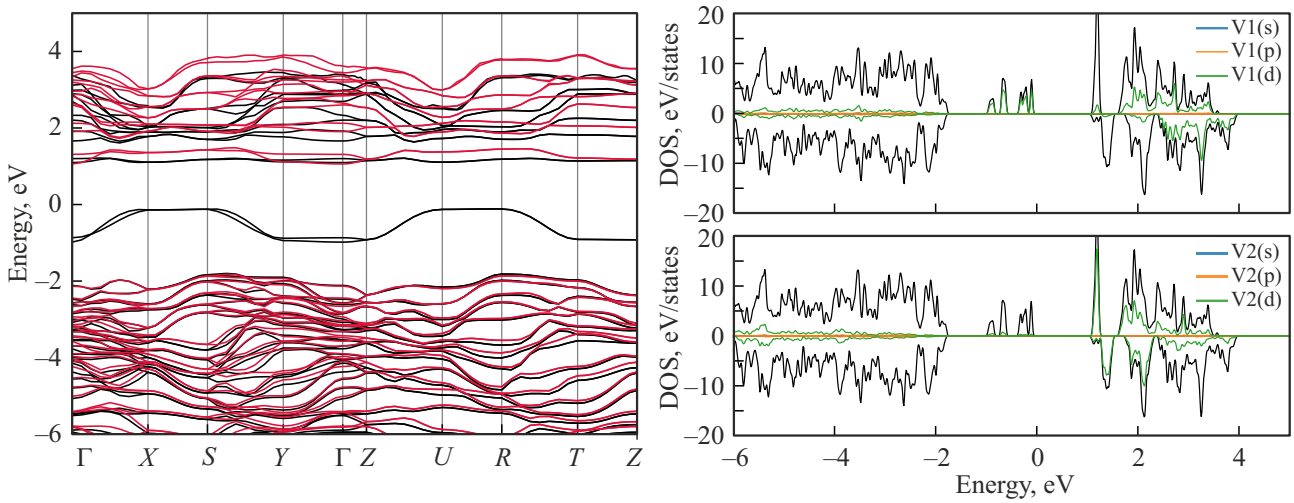

Рис. 5. Электронная зонная структура ε-LiV_2O_5 (слева) и плотность электронных состояний (справа). Шкала энергии построена относительно энергии Ферми. Черные и красные ветви на зонной структуре соответствуют состояниям со спином вверх и вниз соответственно. Черные кривые на графике плотности состояний соответствует суммарному вкладу, а синие красные и зеленые кривые — проекция состояний на s-, p- и d-состояния атомов ванадия. Состояния со спином вниз для наглядности построены с отрицательным знаком.

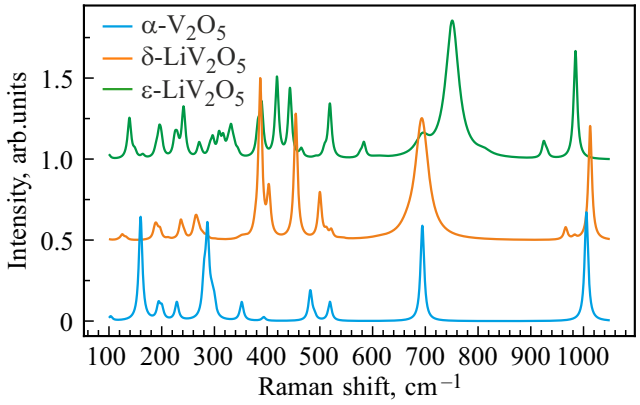

Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния света эпсилон и дельта полиморфа LiV_2O_5, рассчитанные для термодинамически устойчивых $Cmc2_1$ и $Pmn2_1$ фаз, в сравнении с рассчитанным спектром исходного порошка α-V_2O_5.

(НП) дельта- ($Cmc2_1$) и эпсилон-фаз (ПГ $Pmn2_1$) имеет следующий вид:

$$\Gamma = 15A_1 \oplus 8A_2 \oplus 7B_1 \oplus 15B_2, \qquad (7)$$

где все моды, за исключением тех, что преобразуются по НП A_2, оптически активные.

Несмотря на идентичность разложения, спектры имеют существенные отличия в высокочастотной области, где наблюдается дублет состоящий из сильной линии и слабого сателлита на низкочастотном крыле. При этом разница в положении этих интенсивных линий двух фаз составляет примерно $25\,\text{cm}^{-1}$. Стоит отметить, что смещение высокочастотной линии дельта-фазы по отношению к положению линии исходного V_2O_5 наблюдается в сторону увеличения частоты, а для эпсилон фазы смещение происходит в низкочастотную область. На рис. 7 построены векторы атомных смещений колебательных мод, соответствующие наиболее интенсивным высокочастотным линиям в спектре КР. Как можно видеть из рис. 7, данные моды являются валентными колебаниями V1-O1 (V2-O1), в которых смещения атомов кислорода O1 происходят вдоль связи. Необходимо отметить, что длина связи V1-O1 самая короткая в бронзах, поэтому эти валентные колебания самые высокочастотные.

Стоит напомнить, что эпсилон- и дельта-фазы отличаются взаимным расположением слоев вдоль короткой кристаллографической оси. Смещение одного слоя по отношению к другому на половину периода в ε-LiV_2O_5 приводит к тому, что плоскость, образованная атомами O1-Li-O1 (как показано на рис. 7), больше не перпендикулярна плоскости слоя, что приводит к ослаблению взаимодействия атомов O1 и ближайшего к нему Li. Ослабление взаимодействия приводит к смягчению частоты, что объясняет разность частот валентных колебаний в эпсилон- и дельта-фазах. Ранее, в работе [17], экспериментально регистрировался спектр КР для частично интеркалированной структуры ε-$Li_{0.52}V_2O_5$ и δ-LiV_2O_5. Сравнение экспериментальных спектров бронз со спектром объемного α-V_2O_5 в высокочастотной области (рис. 4, 8 статьи [17]) демонстрирует указанную выше тенденцию, что лишний раз подтверждает достоверность, полученных в настоящей работе, результатов.

В табл. 3 приведены частоты колебательных мод которые соответствуют интенсивным пикам в спектрах КР, полученных в данном расчете, в сравнении с экспериментом из работы [17]. В целом, удается выполнить

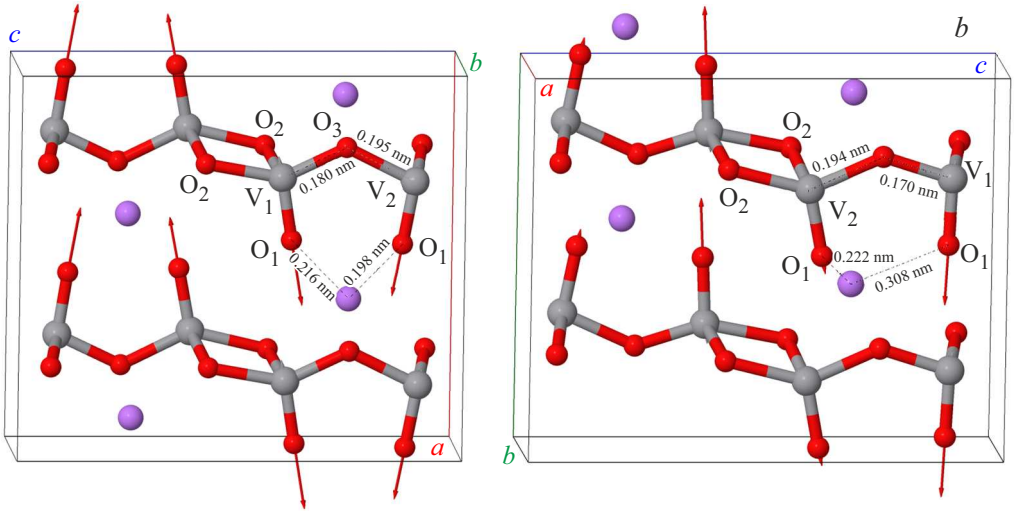

Рис. 7. Атомные смещения соответствующие колебаниям в δ-LiV_2O_5 с частотой 1012.5 cm^{-1} (НП A_1) (слева) и смещения для моды с частотой 984.7 cm^{-1} в ε-LiV_2O_5 (НП A_1) (справа).

Таблица 3. Значения частот центрозонных фононов, которые вносят существенный вклад в СКР, рассчитанные в рамках теории функционала плотности в сравнении с данными из эксперимента [17]

№	δ-LiV_2O_5			ε-LiV_2O_5		
	НП	DFT	Эксперимент	НП	DFT	Эксперимент
1	A_1	124	145	B_1	138	154
2	B_2	196		A_1	189	
3	A_2	236		B_2	194	
4	A_1	265		A_1	230	218
5	A_2	269	271	A_2	241	
6	A_1	386	355	B_1	270	284
7	A_1	402	420	A_2	296	
8	A_1	452	435	B_2	308	300
9	A_1	499		A_1	316	
10	A_1	519	533	A_2	331	
11	B_1	660	630	A_1	389	
12	A_1	691	690	A_1	418	420
13	A_1	965		A_1	443	486
14	B_2	982	973	A_1	519	535
15	A_1	1013	1008	B_1	583	
16				B_2	609	
17				B_1	692	
18				A_2	695	703
19				A_1	750	
20				A_1	924	
21				A_1	984	983

отнесение всех пиков, наблюдаемых в эксперименте к колебательным модам, полученных в расчетах. Ожидаемо, наиболее интенсивные линии в спектрах преобразуются по полносимметричному неприводимому представлению A_1. Тем не менее, в экспериментальных спектрах удается наблюдать также линии, которые относятся к колебаниям с симметрией A_2 и B_1. Стоит отметить, что экспериментально не удается разрешить все линии из расчетного спектра, что можно объяснить относительно большой полушириной линий и невысоким соотношением сигнал/шум. Причем, согласно данным из работы [17], образцы подвержены деградации при использовании больших мощностей источника света, а малая величина запрещенной зоны ванадиевых бронз может вызывать резонансные эффекты за счет фотон-электронного взаимодействия как обсуждается в работе [16], эти обстоятельства создают определенные сложности в экспериментальной спектроскопии. Тем не менее, ввиду хорошего воспроизведения экспериментального спектра, можно прийти к выводу о небольшой концентрации дефектов в экспериментальных кристаллических фазах или их полном отсутствии.

Таким образом, с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света можно определить пространственное строение ванадиевых бронз в процессе интеркаляции в режиме реального времени.

В спектре присутствует линия в области 700 cm^{-1}, которая также могла бы послужить репером при анализе состава, однако как показано в работе [16], эта линия имеет резонансный характер в экспериментальном спектре гамма-фазы γ-LiV_2O_5 и зависит от источника возбуждения, поэтому для определения структуры полиморфа ванадиевых бронз эта линия не подходит.

6. Термодинамические свойства

Ввиду того, что при использовании материала в качестве катода важно правильно определить условия эксплуатации, были выполнены расчеты термодинамических свойств ванадиевых бронз в рамках квазигармонического приближения. В данном приближении темпе-

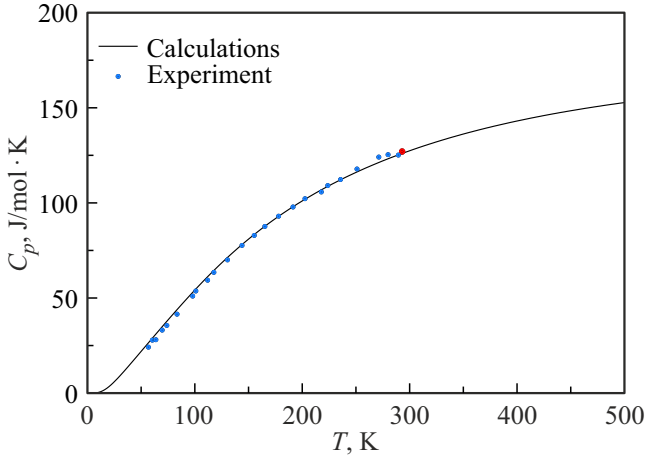

Рис. 8. Температурная зависимость теплоемкости C_p пентаоксида ванадия рассчитанная, в квазигармоническом приближении (сплошная линия) в сравнении с экспериментом. Синие точки — эксперимент из работы [18], красная точка — из работы [19].

ратурные эффекты рассчитываются посредством учета свободной энергии фононов. Свободная энергия Гельмгольца $F(T,V) = E_{DFT} + F_{ph}(T,V)$ включает в себя два вклада, полную энергию системы при заданном объеме элементарной ячейки V и энергию фононов $F_{ph}(T,V)$, которая зависит от объема элементарной ячейки и температуры:

$$E = \sum_{\mathbf{q}\nu} \hbar\omega(\mathbf{q}\nu)\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega(\mathbf{q}\nu)/k_{\mathrm{B}}T) - 1}\right], \qquad (8)$$

где фактор заселенности Бозе–Эйнштейна равен:

$$n = \frac{1}{\exp(\hbar\omega(\mathbf{q}\nu)/k_{\mathrm{B}}T) - 1}. \qquad (9)$$

Стоит отметить, что определение зависимости свободной энергии фононов от объема и волнового вектора требует расчета фононной дисперсии для структур с различной величиной объема элементарной ячейки, что является ресурсоемкой задачей. Полученная зависимость $F(T,V)$ аппроксимируется аналитически для каждой температуры в диапазоне от 0 до 1000 K, с помощью чего определяется равновесный объем ячейки, соответствующий минимуму свободной энергии Гельмгольца. В результате была получена зависимость объема элементарной ячейки от температуры, что позволило получить температурную зависимость теплоемкости при постоянном давлении C_p. На рис. 8 построена температурная зависимость рассчитанной теплоемкости в сравнении с экспериментом. Из рисунка видно хорошее воспроизведение литературных данных, что говорит об удовлетворительном описании термодинамических свойств ванадиевых бронз выбранным теоретическим подходом.

Другим важным параметром определяющим процессы ионного переноса за счет фононов является параметр Грюнайзена:

$$\gamma(\mathbf{q}\nu) = -\frac{V}{\omega(\mathbf{q}\nu)}\frac{\partial\omega(\mathbf{q}\nu)}{\partial V}. \qquad (10)$$

Данный параметр рассчитывается методом конечных разностей из дисперсии фононных ветвей для трех структур с различными объемами элементарной ячейки. Затем параметр усредняется по всем фононным состояниям по всей зоне Бриллюэна. Полученная величина при комнатной температуре для V_2O_5 составила $\gamma = 0.59$, что примерно в три раза меньше величины параметра Грюнайзена в оксиде галлия [20]. Ввиду того, что средне и высокочастотная область фононного спектра в V_2O_5 определяется свойствами слоя относительно небольшое значение γ указывает на слабое изменение структурных параметров отдельного слоя. Деформация структуры приходится, главным образом на межплоскостное расстояние, которое определяет низкочастотную область колебательного спектра.

Чтобы оценить величину теплопроводности ванадиевых бронз можно воспользоваться эмпирической формулой Слака–Морелли [21], которая показала успешное применения для широкого спектра материалов:

$$\kappa_L = A\frac{MT_D^3\delta}{\gamma^2 N^{2/3}T}, \qquad (11)$$

где N — это число атомов в элементарной ячейки, δ^3 — объем ячейки, отнесенный к числу атомов, M — средняя молярная масса формульной единицы, а эмперический параметр A задается выражением:

$$A = \frac{2.43 \cdot 10^{-8}}{1 - 0.514/\gamma + 0.228/\gamma^2}, \qquad (12)$$

T_D — температура Дебая, которая определяется из температурной зависимости теплоемкости как температура насыщения.

Полученная таким образом величина теплопроводности V_2O_5 при комнатной температуре равна $\kappa = 2.4$ W/mK, что хорошо согласуется с экспериментальными данными из работы [22], где величина теплопроводности при температуре $T = 500$ K составила $\kappa = 1.8$ W/mK.

Аналогичный подход был применен к ванадиевым бронзам, в результате чего установлена величина параметра Грюнайзена $\gamma = 0.3$, а величина теплопроводности составила $\kappa = 1.7$ W/mK, что примерно на 30 % меньше значения, полученного для чистого V_2O_5. Следовательно, можно предположить, что в результате интеркаляции структуры щелочными металлами величина теплопроводности уменьшается, что косвенно указывает на увеличение степени ангармонизма в ванадиевых бронзах.

7. Заключение

В настоящей работе представлены результаты комплексного изучения структурных, электронных и диэлектрических свойств ванадиевых бронз. Теоретически с использованием неэмпирических квантово-механических расчетов изучены структурные, электронные и термодинамические свойства ванадиевых бронз Li-V_2O_5. Изучение структурных свойств позволило устранить неоднозначность в экспериментальном определении симметрии дельта- и эпсилон-фаз. В спектре центросимметричных структур обнаружены колебательные моды, которые указывают на нестабильность такого пространственного упорядочения. Установлено, что термодинамически устойчивыми являются структуры с пространственными группами $Cmc2_1$ и $Pmn2_1$ для дельта и эпсилон фазы соответственно. Отсутствие центра инверсии в полученных структурах и анализ проекций плотности электронных состояний указывает на присутствие в структуре двух типов атомов ванадия с валентностью 4+ и 5+, как и в случае хорошо изученной гамма-фазы. Моделирование спектров комбинационного рассеяния выявило характерную особенность в высокочастотной области спектра, которая позволяет идентифицировать полиморф в процессе интеркаляции. Расчет термодинамических свойств в рамках квазигармонического приближения позволил определить основные термодинамические характеристики и оценить величину теплопроводности как для исходного пентоксида ванадия, так и для интеркалированной литием структуры.

Благодарности

Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютера ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Финансирование работы

Е.А. Панкрушина благодарит за финансовую поддержку Российский Научный Фонд (грант № 24-73-00009).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M.S. Whittingham. J. Electrochem. Soc. **123**, 315 (1976).
[2] E. Esparcia, J. Joo, J. Lee. CrystEngComm **23**, 5267 (2021).
[3] C. Satto, P. Sciau, E. Dooryhee, J. Galy, P. Millet. J. Solid State Chem. **146**, 103 (1999).
[4] J. Cocciantelli, M. Menetrier, C. Delmas, J. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller. Solid State Ion. **50**, 99 (1992).
[5] S. Caes, J.C. Arrebola, N. Krins, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, C. Henrist, R. Cloots, B. Vertruyen. J. Mater. Chem. A **2**, 5809 (2014).
[6] R. Cava, A. Santoro, D. Murphy, S. Zahurak, R. Fleming, P. Marsh, R. Roth. J. Solid State Chem. **65**, 63 (1986).
[7] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. C.ot.e, T. Deutsch, L. Genovese, P. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. Verstraete, G. Zerah, J. Zwanziger. Comput. Phys. Commun. **180**, 2582 (2009).
[8] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008).
[9] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen. Phys. Rev. B **52**, R5467 (1995).
[10] D.R. Hamann. Phys. Rev. B **88**, 085117 (2013).
[11] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **13**, 5188 (1976).
[12] M. Born, R. Huang. Dynamical Theory of Crystal lattices, Oxford University Press (1954).
[13] M.B. Smirnov, E.M. Roginskii, V.Y. Kazimirov, K.S. Smirnov, R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, V.S. Zhandun. J. Phys. Chem. C **119**, 20801 (2015).
[14] X. Shan, S. Kim, A.M.M. Abeykoon, G. Kwon, D. Olds, X. Teng. ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 54627 (2020).
[15] B. Zhou, D. He. J. Raman Spectrosc. **39**, 1475 (2008).
[16] E.M. Roginskii, M.B. Smirnov, K.S. Smirnov, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, A.N. Smirnov, V.Y. Davydov. J. Phys. Chem. C **125**, 5848 (2021).
[17] R. Baddour-Hadjean, E. Raekelboom, J.P. Pereira-Ramos. Chem. Mater. **18**, 3548 (2006).
[18] C.T. Anderson. J. Am. Chem. Soc. **58**, 564 (1936).
[19] W.M. Haynes. CRC Handbook of chemistry and physics, CRC Press, 95 edition (2014).
[20] Q. Liu, Z. Chen, X. Zhou. ACS Omega **7**, 11643 (2022).
[21] D.T. Morelli, G.A. Slack. High lattice thermal conductivity solids in high thermal conductivity materials, Springer-Verlag (2006).
[22] В.И. Фёдоров, И.Я. Давыдов. Теплофизические свойства веществ **16**, 765 (1978).

Редактор Ю.Э. Китаев