

05

## Электронная структура и квадрупольные взаимодействия в перспективных катодных материалах $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$ , $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ и $\text{Ni}$

© Н.И. Медведева, А.В. Сердцев

Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: medvedeva@ihim.uran.ru

В рамках теории функционала электронной плотности с использованием приближений GGA и GGA+U впервые исследована электронная структура и магнитные свойства молибдатов  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$ , ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  и  $\text{Ni}$ ), являющихся перспективными материалами для натриевых батарей. Расчеты показали, что все соединения являются ферромагнитными диэлектриками. Установлена важная роль корреляционных эффектов, обусловленных кулоновским взаимодействием между электронами на одном узле, в формировании зонной щели этих соединений. Квадрупольные константы для ядер  $^{23}\text{Na}$  рассчитаны в немагнитном и ферромагнитном состояниях в схемах GGA и GGA+U. Показано, что квадрупольные частоты для неэквивалентных кристаллографических позиций натрия находятся в разных частотных диапазонах, что позволяет исследовать диффузию натрия в этих соединениях методом ядерного магнитного резонанса.

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

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47575.04F

### 1. Введение

Литиевые батареи, появившиеся почти 30 лет тому назад, используются повсеместно — от цифровой техники до электрических автомобилей. Однако литий является относительно редким и дорогим для промышленной добычи химическим элементом, поэтому в последние годы ведется активный поиск альтернативных материалов для источников энергии [1–4]. В качестве замены предлагается использовать натриевые катодные материалы (НКМ), которые демонстрируют хорошие электрохимические свойства и производятся из более дешевого и распространенного натрия [5–11]. НКМ включают ряд соединений натрия со структурой аналогичной литиевым катодным материалам. Примерами таких соединений являются слоистые оксиды  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  и оксиды со структурой оливина  $\text{NaMPO}_4$ , а также соединения со специфической структурой, такие как карбофосфаты. Недавно многокомпонентные оксиды со структурой аллюодита предложены как перспективные катодные и электролитные натриевые материалы [12–15]. Эти соединения с общей формулой  $A(1)A(2)M(1)M(2)_2(XO_4)_3$  могут иметь различный химический состав ( $A, M(1) = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ;  $M(2) = \text{Mn}^{2+,3+}, \text{Fe}^{2+,3+}, \text{Co}^{2+,3+}, \text{Ni}^{2+,3+}, \text{In}^{3+} \dots$ ;  $X = \text{P}, \text{As}, \text{S}, \text{Mo}, \text{W}$ ), и частичное заполнение позиций  $A$  и  $M$  [16]. Среди аллюодитоподобных соединений, сульфат железа  $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$  рассматривается как наиболее перспективный кандидат для НКМ, поскольку имеет высокий потенциал (3.8 В), хорошую цикличность и высокую скорость заряда [17]. Недавно было показано, что изоструктурный молибдат марганца  $\text{Na}_{2.67}\text{Mn}_{1.67}(\text{MoO}_4)_3$  также демонстрирует хорошие электрохимические свойства [16].

Структура аллюодита допускает существование близких по химическому составу соединений. Молибдат марганца  $\text{Na}_x\text{Mn}_y(\text{MoO}_4)_3$  согласно экспериментальным данным может иметь различный химический состав в структуре аллюодита. В статье Солодовникова и др. [18] приводится соединение  $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$ , с заполнением кристаллографических позиций:  $A(1) = \text{Na}_4$ ,  $A(2) = \text{Na}_{3.81}\square_{0.19}$ ,  $M(1) = \text{Na}_{2.46}\square_{1.54}$ ,  $M(2) = \text{Na}_{2.26}\text{Mn}_{5.74}$  (символом  $\square$  обозначена вакансия). В молибдате  $\text{Na}_{2.67}\text{Mn}_{1.67}(\text{MoO}_4)_3$ , полученном в [16], приводится другое заполнение позиций:  $A(1) = \text{Na}_4$ ,  $A(2) = \text{Na}_{2.67}\square_{1.33}$ ,  $M(1) = \text{Na}_4$ ,  $M(2) = \text{Mn}_{6.64}\square_{1.36}$ .

В последнее время *ab initio* методы широко используются для исследования структурных и электронных свойств материалов. Эти подходы являются весьма плодотворными, поскольку позволяют предсказать стабильную кристаллическую структуру, электронное строение, объяснить микроскопические причины наблюдаемых физико-химических свойств и предсказать направления для дальнейших экспериментальных исследований. Следует отметить, что электронная структура молибдатов  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$ , ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  и  $\text{Ni}$ ) еще не была исследована.

Известно, что оксиды переходных 3d-металлов относятся к сильнокоррелированным системам, в которых величины энергетической щели могут быть корректно предсказаны в рамках приближения локальной электронной плотности лишь с учетом одноузельного кулоновского взаимодействия. В наиболее часто используемые обменно-корреляционные функционалы (LDA или GGA) вводится поправка Хаббарда на внутриатомное взаимодействие, которая выражается через экранированные кулоновский  $U$  и обменный параметры  $J$  (ме-

тоды LDA +  $U$  или GGA +  $U$ ) [19,20]. Многочисленные исследования показали, что обменный параметр лишь незначительно зависит от переходного металла ( $J \sim 1$  eV), тогда как даже для одного металла не существует универсальной величины  $U$ , которая могла бы быть пригодной как для любых соединений этого металла, так и для моделирования различных свойств одного соединения [21–24]. Параметр Хаббарда для Mn3d-электронов,  $U_{\text{Mn}}$ , в бинарных и тройных оксидах марганца выбирался в различных работах в диапазоне от 2 до 8 eV [25–29]. Для бинарных оксидов железа, кобальта и никеля предложены значения  $U_{\text{Fe}} = 3.9\text{--}4.1$  eV,  $U_{\text{Co}} = 3.3\text{--}3.4$  eV и  $U_{\text{Ni}} = 6.0\text{--}6.4$  eV [19,30]. Для описания магнитных свойств оксида кобальта выбрано  $U_{\text{Co}} = 6$  eV [31]. В [32] для расчета соединений со структурой оливина предложены  $U$ , равные 4.5, 6.1 и 5.7 eV для Mn, Co и Ni соответственно. В расчетах сульфатов железа со структурой аллюодита взяты значения для Fe  $U_{\text{eff}} = U - J = 5.4$  eV [15].

В настоящей работе нами проведены расчеты электронной структуры  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$  для различных значений кулоновского параметра  $U$  при фиксированном значении  $J = 1$  eV для каждого металла  $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  и  $\text{Ni}$ . Эти расчеты позволили проанализировать изменение запрещенной щели в зависимости от величины  $U$  и определить, при каких значениях  $U$  можно воспроизвести в расчете экспериментальное значение щели.

Одним из экспериментальных методов, позволяющих исследовать диффузию ионов натрия, является метод ядерного магнитного резонанса на ядре  $^{23}\text{Na}$  ( $^{23}\text{Na}$  ЯМР). Для многокомпонентных систем сложно однозначно отнести спектральные линии неэквивалентным магнитным ядрам  $^{23}\text{Na}$ . Такое отнесение может быть проведено на основе расчета тензора градиента электрического поля (ГЭП), определяемого неоднородностью электронной плотности вблизи ядра. В настоящей работе тензор ГЭП на ядрах  $^{23}\text{Na}$  рассчитывался для немагнитных и ферромагнитных структур  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$  в рамках GGA и GGA +  $U$ , что позволило установить влияние магнитных взаимодействий и корреляционных эффектов на компоненты тензора ГЭП на ядрах натрия в неэквивалентных позициях.

## 2. Методы расчета

Расчеты электронной структуры выполнены в рамках теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) с использованием метода проекционных присоединенных волн (Projector-Augmented Wave, PAW) [33,34] и пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [35,36]. Для обменно-корреляционного функционала использовалось приближение GGA (Generalized Gradient Approximation) в схеме, предложенной Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [37]. В базис были включены плоские волны с энергией до 350 eV. Для натрия исполь-

зовался псевдопотенциал с полуустовными состояниями (Na  $2p^6$ ), который предсказывает в два раза большие значения ГЭП на ядрах натрия, чем псевдопотенциал с валентными состояниями, и дает лучшее согласие с экспериментальными квадрупольными частотами [38]. Интегрирование в обратном пространстве по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монкхорста–Пака [39] с использованием сетки  $k$ -точек  $2 \times 2 \times 4$ . Релаксация атомных координат проводилась минимизацией атомных сил градиентным методом [40] до достижения сил на всех атомах в ячейке менее  $0.02$  eV/Å. Из-за сложности кристаллической структуры и большого количества атомов в элементарной ячейке (моноклинная структура  $C2/c$  и 80 атомов, неплотно упакованных в элементарной ячейке), использовалась лишь частичная релаксационная схема с параметрами моноклинной решетки, фиксированными при экспериментальных значениях. Для учета одноузельных кулоновских корреляций в методе GGA +  $U$  использовался подход Дударева и др. [41], где кулоновский ( $U$ ) и обменный ( $J$ ) параметры представлены эффективным параметром  $U_{\text{eff}} = U - J$ . Исследована зависимость магнитных свойств и зонной щели от величины  $U_{\text{eff}}$ , варьируемой в пределах (0, 4, 6 eV), которые включают значения, используемые в GGA +  $U$  расчетах оксидов этих переходных металлов.

Тензор градиента электрического поля (ГЭП) описывает неоднородность электрического поля вблизи ядра. Компоненты этого тензора на ядрах атомов рассчитываются как [42]:

$$V_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_i(\mathbf{r})}{\partial r_j} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_k \frac{\partial E_k(\mathbf{r})}{\partial r_k}. \quad (1)$$

Электрическое поле электронов кристалла  $E(\mathbf{r})$  вычисляется через электронную плотность  $\rho_0(\mathbf{r})$

$$E_i(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i) d\mathbf{r}'. \quad (2)$$

После диагонализации тензора собственные оси выбираются таким образом, чтобы выполнялось неравенство  $|V_{zz}| > |V_{xx}| > |V_{yy}|$ . На основе полученных компонент тензора ГЭП рассчитываются квадрупольная константа  $C_q$  и параметр асимметрии  $\eta$ , которые необходимы для интерпретации ЯМР-спектров

$$C_q = \frac{eQV_{zz}}{\hbar}, \quad (3)$$

$$\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}, \quad (4)$$

где  $Q$  — квадрупольный момент ядра ( $Q = 104.0$  mb для  $^{23}\text{Na}$ ). Расчеты тензора ГЭП проводились для всех неэквивалентных позиций Na в решетке с полностью заполненными позициями металла и натрия для ферромагнитного (GGA, GGA +  $U$ ) и немагнитного состояний.

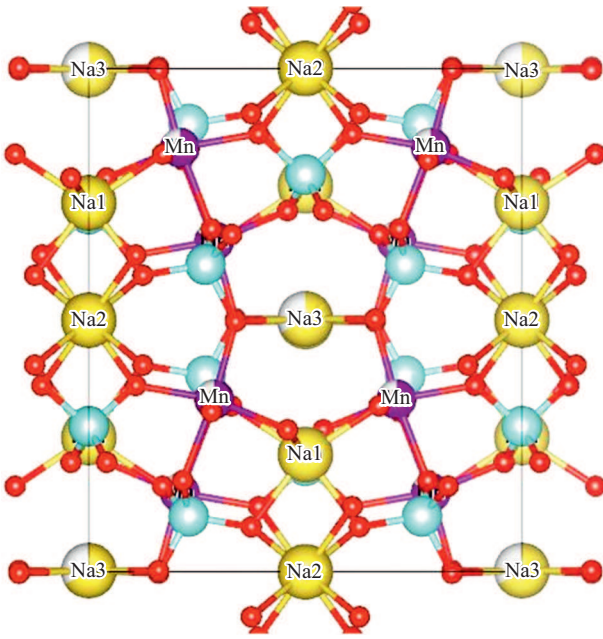


Рис. 1. Проекция структуры аллюодита в плоскости  $ab$  для  $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$  [18].

### 3. Кристаллическая структура

По данным рентгеноструктурного анализа молибдаты  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$  имеют моноклинную структуру  $C2/c$  ( $Z = 4$ ) с параметрами решетки равными  $a = 12.7387 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.6716 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.1904 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.404^\circ$  [18] для  $M = \text{Mn}$ ,  $a = 12.646 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.685 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.206 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.56^\circ$  [43] для  $M = \text{Fe}$ ;  $a = 12.6381 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.4888 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.1244 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.127^\circ$  [18] для  $M = \text{Co}$  и  $a = 12.613 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.348 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.086 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.85^\circ$  [44] для  $M = \text{Ni}$ . Имеются три типа неэквивалентных позиций Na1 ( $4e$ ), Na2 ( $4b$ ) и Na3 ( $4e$ ) с частичным заполнением позиции Na3. Тетраэдры  $\text{MoO}_4$  и октаэдры  $\text{MO}_6$  образуют в данной структуре трехмерный каркас с широкими каналами вдоль оси  $c$ . Благодаря такой структуре ионы натрия могут диффундировать вдоль отдельных Na2–Na2 и Na3–Na3 каналов в направлении оси  $c$  (рис. 1).

Согласно данным для  $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$  [18], заполнение позиции  $8f$  ионами марганца составляет 0.717 (и 0.280 — ионами натрия). Таким образом, из восьми  $f$ -позиций металла в элементарной ячейке примерно шесть заполнены марганцем и две — натрием. Заполнение позиций Na1 и Na2 близко к 1, а заселенность Na3 равна 0.614. В структурных исследованиях для немного отличающегося состава  $\text{Na}_{2.67}\text{Mn}_{1.67}(\text{MoO}_4)_3$  [16], степень заполнения позиции Mn равна 0.83, а ионы натрия в этой позиции отсутствуют. В этом случае имеется примерно семь атомов марганца в элементарной ячейке в позиции  $8f$ . Позиция Na3 имеет заполнение 0.670 [16]. В молибдатах железа, кобальта и никеля заполнение металлом позиции  $8f$  составляет 1.0, 0.660 и 0.654 соот-

ветственно, а степень заполнения позиции Na3 равна 1.0, 0.719 и 0.693 соответственно [18,43,44].

Моделирование структур с разупорядочением и частичным заполнением атомных позиций в рамках теории функционала электронной плотности затруднено, поскольку она предназначена для периодических структур, в которых каждая позиция в элементарной ячейке заполнена одним атомом. Для моделирования частичного заполнения позиций и дефектов с низкой концентрацией необходимо использовать огромные суперячейки с большим количеством атомов, что для структуры аллюодита (80 атомов в элементарной ячейке) является проблематичным. В настоящей работе расчеты  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$  проведены для структур с полным заполнением металлических позиций  $8f$  и позиций натрия, а также для электрически нейтральных ячеек с частичным заполнением этих позиций.

## 4. Результаты и обсуждение

### 4.1. Моделирование структуры

Для всех молибдатов  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$ , ( $M = \text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ ) проведена релаксация атомных координат для структур с полным заполнением всех позиций. Оптимизированные и экспериментальные координаты атомов в различных неэквивалентных позициях и их заполнение  $n$  для  $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$  приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно хорошее согласие теоретических и экспериментальных координат для всех атомов, входящих в ячейку. Это указывает на то, что структурная модель, соответствующая составу  $\text{Na}_3\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$  с полностью заполненной позицией металла является достаточно хорошим приближением для описания структуры аллюодита с небольшим разупорядочением в заполнении.

Элементарная ячейка, соответствующая составу  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$ , является заряженной. Для молибдата марганца со структурой аллюодита предложены два состава с разным заполнением позиции  $8f$  [16,18], мы сравнили их стабильность, рассчитав полные энергии. Для выбора электрически нейтральной ячейки с частичным заполнением позиций были проведены расчеты трех структур с различным расположением вакансий. Первая структура (обозначена как  $M7$ ) получается из идеальной путем удаления двух атомов натрия из позиции Na3 и одного атома металла  $M$ , что соответствует экспериментальной структуре [16]. Во второй и третьей структурах электронейтральной ячейки  $\text{Na}_3\text{M}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$  (далее обозначены как  $M6_{\text{near}}$  и  $M6_{\text{far}}$  соответственно) тоже удалены два атома натрия Na3, а два атома металла замещены на атомы натрия, что соответствует структуре [18]. В  $M6_{\text{near}}$  для замещения выбраны наиболее близкие друг к другу атомы металла, а в  $M6_{\text{far}}$  — наиболее удаленные атомы металла в ячейке. Структура с полностью заполненными позициями обозначена как  $M8$ . Сравнение энергий различных структур проведено с учетом полных энергий марганца и натрия в их

**Таблица 1.** Координаты атомов: оптимизированные для  $\text{Na}_3\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$  с позициями  $8f$ , полностью заполненными марганцем, и экспериментальные для  $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$  [16]

Позиция	Координаты атомов						
	Оптимизированные			Экспериментальные			$n$
Mo1 $4e$	0.0000	0.2815	-0.2500	0.0000	0.2893	-0.2500	1.000
Mo2 $8f$	0.2668	0.3921	0.3758	0.2693	0.3898	0.3758	1.000
Mn $8f$	0.2864	0.3426	-0.1248	0.2895	0.3427	-0.1219	0.830
Na1 $4e$	0.5000	0.2324	0.7500	0.5000	0.2332	0.7500	1.000
Na2 $4b$	0.0000	0.5000	0.0000	0.0000	0.5000	0.0000	1.000
Na3 $4e$	0.5000	0.5087	0.7500	0.5000	0.5026	0.7500	0.670
O1 $8f$	0.3272	0.3303	0.6111	0.3300	0.3297	0.6100	1.000
O2 $8f$	0.1193	0.4161	0.3087	0.1247	0.4107	0.3141	1.000
O3 $8f$	0.2788	0.3214	0.1676	0.2831	0.3184	0.1793	1.000
O4 $8f$	0.3468	0.5074	0.4076	0.3389	0.5028	0.3945	1.000
O5 $8f$	0.1105	0.3657	-0.2445	0.1083	0.3704	-0.2469	1.000
O6 $8f$	0.0433	0.2042	-0.0248	0.0413	0.2176	-0.0289	1.000

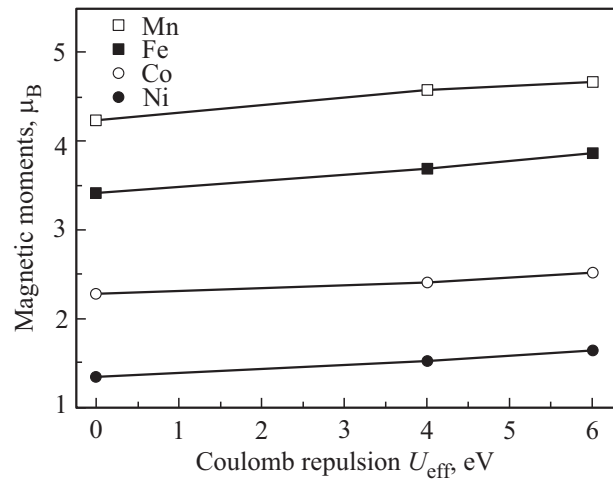
основном состоянии. Установлено, что во всех случаях  $Mb_{\text{far}}$  является энергетически более предпочтительной на 0.6 eV. Наличие вакансии в незаполненной металлом позиции  $8f$  энергетически невыгодно на 2.7 eV, и две вакансии натрия находятся в позиции Na3. Электрически нейтральная ячейка, соответствующая конфигурации  $Mb_{\text{far}}$  с двумя удаленными вакансиями Na3 использовалась для расчета электронной структуры.

#### 4.2. Магнитная структура

В работе [16] отмечается, что в структуре аллюодита наблюдается образование пар атомов металла  $M-M$ . Известно, что магнитные моменты имеют тенденцию к АФМ-упорядочению в парах магнитных переходных металлов с короткими расстояниями между атомами. Для структур с полным заполнением подрешетки металла ( $M8$ ) нами были рассчитаны полные энергии при ферромагнитном и антиферромагнитном упорядочениях магнитных моментов ближайших атомов металла. Расчеты показали, что во всех случаях ферромагнитное упорядочение более выгодно, антиферромагнитное упорядочение выше по энергии на  $\sim 0.08$  eV (Mn), 0.31 eV (Fe), 0.14 eV (Co), 0.22 eV (Ni) и может существовать как метастабильное состояние. Наименее вероятно АФМ упорядочение в парах Fe-Fe. Рассчитанные расстояния между парами атомов металла уменьшаются в ряду Mn-Fe-Co-Ni как при ферромагнитном, так и при антиферромагнитном упорядочении. В первом случае расстояния равны 3.43, 3.33, 3.22 и 3.22 Å, во втором — 3.43, 3.39, 3.27 и 3.26 Å для  $M = \text{Mn, Fe, Co}$  и Ni соответственно.

С увеличением степени корреляции (с ростом  $U_{\text{eff}}$ ) магнитные моменты атомов металла увеличиваются (рис. 2). При этом с ростом атомного номера величина магнитного момента снижается от марганца к никелю.

Магнитные моменты рассчитывались также и для электронейтральной ячейки  $Mb_{\text{far}}$  с неполным заполне-



**Рис. 2.** Зависимость магнитного момента атомов металла в  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$  от  $U_{\text{eff}}$ .

нием позиций металла и вакансиями в позиции Na3. В отсутствие дополнительной корреляции молибдаты марганца и железа демонстрируют схожее магнитное поведение. Все шесть атомов марганца (железа) ферромагнитно упорядочены и имеют примерно одинаковый магнитный момент  $4.29 \mu_B$  ( $3.56 \mu_B$ ), который линейно растет с увеличением  $U_{\text{eff}}$  и достигает значений  $4.68 \mu_B$  ( $U_{\text{eff}} = 6$  eV) и  $3.73 \mu_B$  ( $U_{\text{eff}} = 4$  eV) соответственно. В GGA-расчетах  $Mb_{\text{far}}$  молибдата кобальта магнитный момент неспаренных атомов уменьшается до  $0.91 \mu_B$ , а магнитный момент в парах равен  $2.52 \mu_B$ . В молибдате никеля (GGA-расчет) устанавливается антиферромагнитное взаимодействие в парах с магнитным моментом  $\pm 1.5 \mu_B$ . В GGA + U-расчетах ( $U_{\text{eff}} = 6$  eV) молибдатов кобальта и никеля атомы металла упорядочены ферромагнитно с магнитным моментом, одинаковым на всех шести атомах металла, 2.80 и  $1.80 \mu_B$  для  $M = \text{Co}$  и Ni соответственно.

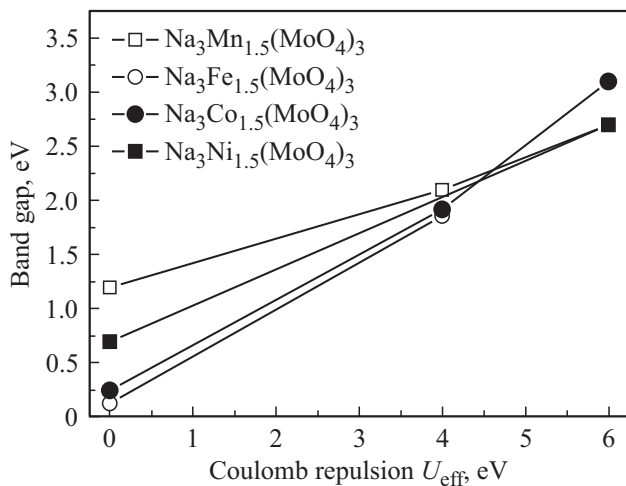


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны  $\text{Na}_3M_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$  от  $U_{\text{eff}}$ .

#### 4.3. Плотности состояний

Расчеты плотности состояний выполнены для электронной ячейки  $M6_{\text{far}}$ , которая наиболее близко соответствует стабильным составам двойных молибдатов

с переходным металлом. В рамках приближения GGA без учета межатомных электронных корреляций все молибдаты должны быть полупроводниками с величиной запрещенной щели  $E_g$  равной 1.2, 0.7, 0.13, 0.25 eV для  $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  и  $\text{Ni}$  соответственно. Полученная величина  $E_g$  существенно меньше, чем наблюдаемая в молибдатах, фосфатах и сульфатах переходных металлов. Расчеты в приближении GGA +  $U$  предсказывают линейное возрастание ширины запрещенной щели с увеличением  $U_{\text{eff}}$  (рис. 3).

На рис. 4, *a-d* представлены графики полной плотности состояний (TDOS) и парциальной плотности  $3d$ -состояний металла (PDOS  $M3d$ ), полученные при выбранных выше значениях  $U_{\text{eff}}$  для  $\text{Na}_3M_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$  ( $M6_{\text{far}}$ ).

Как видно из рис. 4, *a*  $3d$ -уровни марганца со спином вверх ( $3d^{\uparrow}$ ) формируют верх валентной зоны, при этом плотность  $3d$ -электронов со спином вниз ( $3d^{\downarrow}$ ) мала, что приводит к высокоспиновому состоянию марганца (магнитный момент марганца  $\sim 4.6 \mu_B$ ). Плотность  $3d$ -состояний марганца в зоне проводимости мала, дно зоны проводимости формируется пустыми  $4d$ -уровнями молибдена. Величина щели для состояний со спином вверх и вниз различна,  $E_{g\uparrow} = 2.82$  eV и  $E_{g\downarrow} = 3.68$  eV соответственно. В молибдате железа (рис. 4, *b*) потолок

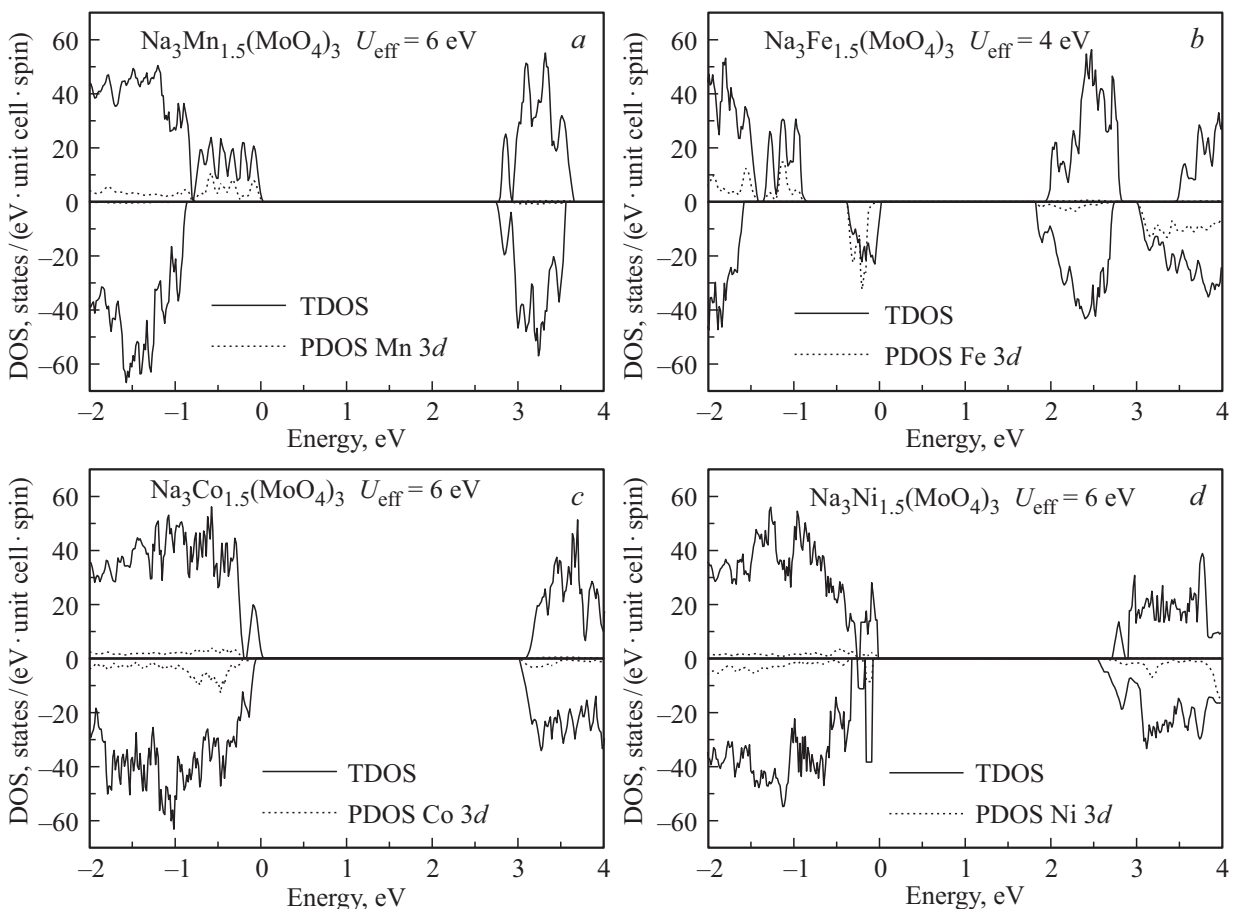


Рис. 4. Полные и парциальные плотности состояний в  $\text{Na}_3M_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Mn}$  (*a*),  $\text{Fe}$  (*b*),  $\text{Co}$  (*c*) и  $\text{Ni}$  (*d*)), рассчитанные методом GGA +  $U$ .

**Таблица 2.** Квадрупольные константы  $C_q$  (MHz) и параметры асимметрии  $\eta$  (в скобках) на ядрах  $^{23}\text{Na}$  в  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$  в немагнитном (NM) и ферромагнитном (FM) состояниях (расчеты GGA) и с учетом электронной корреляции ( $U$ )

	$\text{Na}_3\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$
Na1	2.08 (0.88) NM 1.28 (0.75) FM -0.85 (0.90) U	-1.70 (0.84) NM -1.62 (0.79) FM 0.99 (0.64) U	-1.34 (0.97) NM -1.27 (0.73) FM 1.12 (0.82) U	1.49 (0.55) NM -1.12 (1.00) FM -1.16 (0.70) U
Na2	-4.12 (0.57) NM 3.10 (0.90) FM 3.34 (0.59) U	-3.50 (0.89) NM -3.16 (0.98) FM 3.42 (0.52) U	3.59 (0.74) NM 3.26 (0.69) FM 3.51 (0.52) U	3.76 (0.5) NM 3.47 (0.46) FM 3.65 (0.32) U
Na3	2.51 (0.70) NM 3.26 (0.52) FM 2.76 (0.51) U	2.29 (0.92) NM 3.08 (0.62) FM 2.96 (0.11) U	-2.08 (0.72) NM -2.63 (0.93) FM 2.75 (0.74) U	2.63 (0.58) NM 2.39 (0.86) FM 2.11(0.97) U

валентной зоны образован состояниями  $\text{Fe}3d^1$ , запрещенная щель уменьшается за счет отдельного пика в плотности этих состояний. Дно зоны проводимости в молибдате железа образовано преимущественно пустыми  $4d$ -уровнями молибдена с примесью  $\text{Fe}3d^1$ , а состояния  $\text{Fe}3d^1$  полностью заполнены. Величина щели для состояний со спином вверх и вниз различна,  $E_{g\uparrow} = 2.82 \text{ eV}$  и  $E_{g\downarrow} = 1.85 \text{ eV}$  соответственно. В молибдатах кобальта и никеля (рис. 4, *c* и *d*) зонная щель для состояний со спином вверх и вниз примерно одинакова,  $E_g = 3.10 \text{ eV}$  и  $E_g = 2.75 \text{ eV}$  для  $M = \text{Co}$  и  $\text{Ni}$  соответственно. Вклад  $3d$ -состояний металла в интервале от  $-2 \text{ eV}$  до  $0$  уменьшается по сравнению с молибдатами марганца и железа, и они дают небольшой вклад в зону проводимости.

Таким образом, при значениях  $U_{\text{eff}}$  равных  $4 \text{ eV}$  для Fe и  $6 \text{ eV}$  для Mn, Co и Ni,  $E_g$  в  $\text{Na}_3\text{M}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$  составляет  $2.82$ ,  $1.85$ ,  $3.10$  и  $2.75 \text{ eV}$  для  $M = \text{Mn}$ , Fe, Co и Ni соответственно. Согласно оптическим измерениям ширина запрещенной щели в молибдате никеля  $\text{Na}_{2.67}\text{Ni}_{0.67}(\text{MoO}_4)_2$  равна  $3.59 \text{ eV}$  [45], что уже неплохо воспроизводится в расчетах  $\text{Na}_3\text{Ni}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$  с параметром  $U_{\text{eff}} = 6 \text{ eV}$  для никеля. Следует подчеркнуть, что расчеты, проведенные для ячейки с вакансиями в позициях натрия и неполным заполнением металлической подрешетки, дают заниженное значение щели из-за вакансионных пиков вблизи верха валентной зоны и/или дна зоны проводимости (рис. 4).

#### 4.4. Тензор градиента электрического поля на ядрах $^{23}\text{Na}$

Квадрупольные константы  $C_q$  и параметры асимметрии  $\eta$  для неэквивалентных ядер  $^{23}\text{Na}$  в  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$ , рассчитанные в приближении GGA для немагнитного и ферромагнитного состояний, а также с использованием метода GGA +  $U$  ( $U_{\text{eff}}$  равно  $4 \text{ eV}$  для Fe и  $6 \text{ eV}$  для Mn, Co и Ni) приведены в табл. 2.

Расчеты показывают, что константа  $C_q$  существенно зависит от магнитного состояния и меняется как ее величина, так и знак. Для всех молибдатов абсолютные значения  $C_q$ , рассчитанные в приближении GGA для

позиций Na1 и Na2, в немагнитном состоянии выше, чем в ферромагнитном. Для позиции Na3 получена обратная зависимость (кроме  $M = \text{Ni}$ ).

В молибдате марганца при переходе от немагнитной к ферромагнитной структуре существенно уменьшается квадрупольная константа для Na1, при этом значение параметра асимметрии остается большим. Это свидетельствует о значительном уменьшении не только компоненты  $V_{zz}$  тензора ГЭП, но и разности компонент, т.е. электрическое поле на ядрах Na1 становится более однородным. В расчете GGA +  $U$  квадрупольная константа меняет знак и уменьшается по абсолютной величине, параметр асимметрии при этом увеличивается. Для Na2 величина  $C_q$  уменьшается при переходе от NM к FM, а расчеты GGA +  $U$  предсказывают существенное изменение только параметра асимметрии, в то время как  $C_q$  примерно совпадает с GGA значением, рассчитанным для FM-состояния. В Na3 наоборот, ГЭП увеличивается в FM-состоянии по результатам GGA расчета и снижается при расчете с учетом корреляций. Это может быть связано с тем, что позиция Na3, в отличие от остальных, окружена ионами марганца.

В молибдате железа  $C_q$  для Na1 также уменьшается при переходе от NM к FM-GGA и GGA +  $U$ , и меняет знак при включении в расчет кулоновской корреляции. Для Na2 также наблюдается смена знака и уменьшение параметра асимметрии при переходе к GGA +  $U$ , но  $C_q$  в меньшей степени зависит от схемы расчета. Аналогично результатам расчетов для молибдата марганца, спин-поляризованные расчеты предсказывают более высокие значения ГЭП для Na3, при этом значение параметра асимметрии существенно уменьшается, особенно в схеме GGA +  $U$ .

В молибдате кобальта квадрупольная константа на ядре Na1 уменьшается по абсолютной величине при переходе от NM к FM-GGA и GGA +  $U$ , и кроме того, учет корреляций меняет знак  $C_q$ . В позиции Na2 величина  $C_q$  почти не зависит от схемы расчета, а  $\eta$  уменьшается в схеме GGA +  $U$ . Квадрупольные константы для Na3 увеличиваются по абсолютному значению при переходе от NM к FM-GGA и GGA +  $U$ . Для молибдата никеля спин-поляризованные расчеты предсказывают смену знака  $C_q$

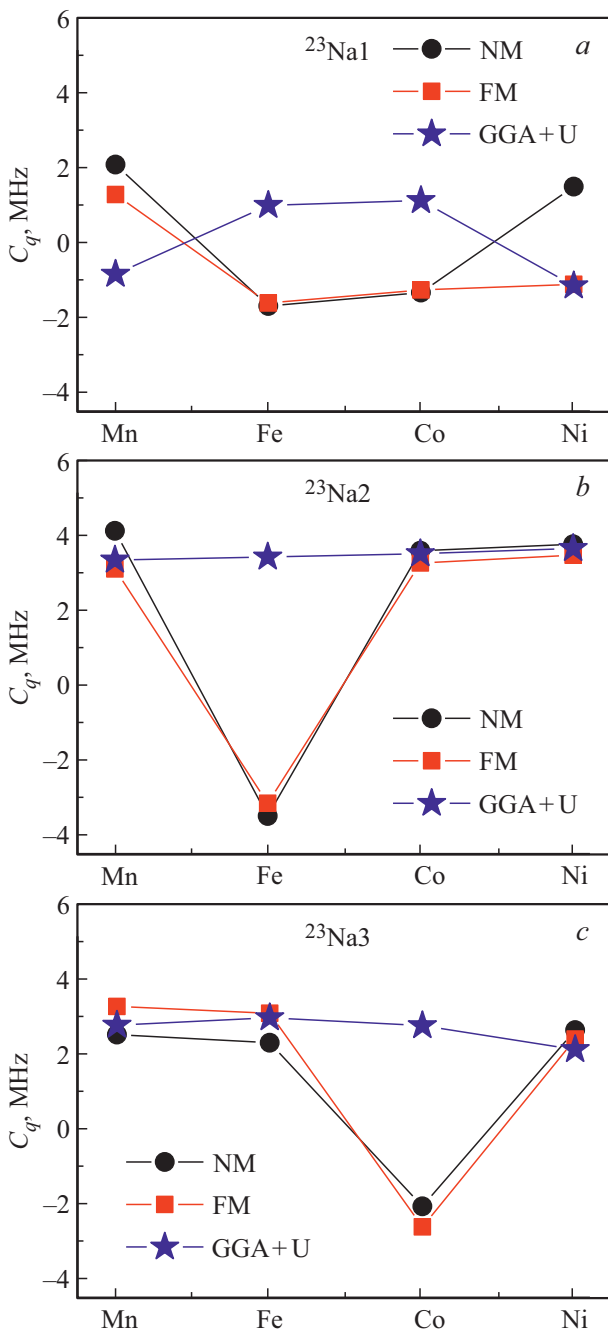


Рис. 5. Графики зависимости квадрупольных констант от переходного металла  $M$  в структуре  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$  для ядер Na1 (a), Na2 (b) и Na3 (c).

и более высокую анизотропию для позиции Na1, чем расчет немагнитной фазы. Для Na2 все схемы расчета дают близкие  $C_q$ , а в случае GGA +  $U$  существенно уменьшается параметр асимметрии. Для Na3 в GGA +  $U$  получено минимальное значение квадрупольной константы и максимальный параметр асимметрии.

Проведенные расчеты показывают, что трем неэквивалентным позициям натрия в  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$  соответствуют различные квадрупольные константы, которые зависят от типа металла ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Для

всех молибдатов, вне зависимости от магнитного состояния и схемы расчета (GGA или GGA +  $U$ ), абсолютные величины квадрупольных констант находятся в последовательности  $C_q(\text{Na2}) > C_q(\text{Na3}) > C_q(\text{Na1})$ , т.е. наименьший градиент электрического поля на ядре Na1, а максимальный на ядре Na2. На рис. 5, наглядно видно, что основное влияние учета корреляционных эффектов в схеме GGA +  $U$  — это смена знака  $C_q$  на ядрах Na1 ( $M = \text{Fe}$  и  $\text{Co}$ ), Na2 ( $M = \text{Fe}$ ) и Na3 ( $M = \text{Co}$ ).

Анализируя абсолютные величины квадрупольных частот, которые определяются как  $\nu_q = (3e^2QV_{zz}) / (2I(2I - 1)\hbar)$ , где  $I$  — спин ядра натрия, можно сделать вывод, что при использовании оптимального значения  $U_{\text{eff}}$ , квадрупольные частоты слабее зависят от переходного элемента, чем в GGA расчетах. В приближении GGA +  $U$ , частоты  $\nu_q$  примерно равны 0.5, 1.7 и 1.4 MHz, для Na1, Na2 и Na3 ядер соответственно. Для ферромагнитного состояния в GGA расчете эти частоты варьируются в пределах 0.6–0.8, 1.5–1.7 и 1.2–1.6 MHz, а расчет магнитно неупорядоченной фазы дает значительно больший разброс значений: 0.7–1.0, 1.7–2.1 и 1.0–1.3 MHz соответственно. Вследствие того, что квадрупольные частоты для неэквивалентных ядер  $^{23}\text{Na}$  в разных позициях отличаются друг от друга, по их температурной зависимости можно судить о диффузии ионов натрия в данной структуре.

## 5. Заключение

Проведено *ab initio* исследование влияния одноузельных кулоновских корреляций на электронную и магнитную структуру, а также квадрупольные взаимодействия в  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$  для  $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  и  $\text{Ni}$ . Расчеты без учета корреляций показали, что исследуемые молибдаты должны быть полупроводниками с шириной запрещенной зоны  $E_g = 0.13\text{--}1.2\text{ eV}$ . Включение в расчет одноузельных корреляций позволило получить значения  $E_g = 1.85\text{--}3.68\text{ eV}$ , более близкие к экспериментальным данным.

Ферромагнитное упорядочение предсказано в GGA-расчетах для  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$  с полным заполнением всех позиций. Для электронейтральных составов с частичным заполнением подрешеток металла и натрия расчеты в приближении GGA предсказывают различное магнитное упорядочение в зависимости от типа металла. При учете корреляций в рамках метода GGA +  $U$  расчеты предсказывают ферромагнитное упорядочение для всех соединений.

Расчеты тензора ГЭП на ядрах  $^{23}\text{Na}$  показали, что квадрупольная константа и параметр асимметрии существенно зависят от магнитного состояния атомов и учета одноузельных корреляций. Установлено, что вне зависимости от схемы расчета атомы натрия из разных кристаллографических позиций имеют существенно отличающиеся квадрупольные параметры. Это делает возможным исследование диффузии атомов натрия в данных соединениях методами ЯМР спектроскопии.

## Список литературы

- [1] D. Larcher, J.M. Tarascon. *Nature Chem.* **7**, 1, 19 (2015).
- [2] H. Kim, H. Kim, Z. Ding, M.H. Lee, K. Lim, G. Yoon, K. Kang. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1600943 (2016).
- [3] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi. *Nature* **407**, 724 (2000).
- [4] A. Ponrouch, C. Frontera, F. Bardé, M.R. Palacín. *Nature Mater.* **15**, 169 (2016).
- [5] J.-M. Tarascon. *Phil. Trans. R. Soc. London. Ser. A* **368**, 3227 (2010).
- [6] H. Liu, H. Zhou, L. Chen, Z. Tang, W. Yang. *J. Power Sources* **196**, 2, 814 (2011).
- [7] X. Lu, G. Xia, J.P. Lemmon, Zh. Yang. *J. Power Sources* **195**, 2431 (2010).
- [8] J. Lu, Q. Jiang, L. Qin. *Adv. Mater. Res.* **443–444**, 189 (2012).
- [9] I. Kim, J.-Y. Park, Ch.H. Kim, J.-W. Park, J.-P. Ahn, J.-H. Ahn, K.-W. Kim, H.-J. Ahn. *J. Power Sources* **301**, 332 (2016).
- [10] X. Lu, J.P. Lemmon, J.Y. Kim, V.L. Sprenkle, Zh. Yang. *J. Power Sources* **224**, 312 (2013).
- [11] M.D. Slater, D. Kim, E. Lee, Ch.S. Johnson. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 947 (2013).
- [12] G. Oyama, S. Nishimura, Y. Suzuki, M. Okubo, A Yamada. *Chem. Electro Chem.* **2**, 7, 1019 (2015).
- [13] K. Trad, D. Carlier, L. Croguennec, A. Wattiaux, M. Ben Amara, C. Delmas. *Chem. Mater.* **22**, 19, 5554 (2010).
- [14] X. Wang, S. Kajiyama, H. Inuma, E. Hosono, Sh. Oro, I. Moriguchi, M. Okubo, A. Yamada. *Nature Commun.* **6**, 6544 (2015).
- [15] L.L. Wong, H.M. Chen, S. Adams. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 14, 9186 (2015).
- [16] J. Gao, P. Zhao, K. Feng. *Chem. Mater.* **29**, 940 (2017).
- [17] G. Oyama, O. Pecher, K.J. Griffith, S.I. Nishimura, R. Pigiapochi, C.P. Grey, A. Yamada. *Chem. Mater.* **28**, 15, 5321 (2016).
- [18] S.F. Solodovnikov, Z.A. Solodovnikova, E.S. Zolotova, V.N. Yudin, O.A. Gulyaeva, Y.L. Tushinova. *J. Solid State Chem.* **253**, 121 (2017).
- [19] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [20] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen. *Phys. Rev. B* **52**, R5467 (1995).
- [21] A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 979 (2003).
- [22] F. Zhou, M. Cococcioni, C.A. Marianetti, D. Morgan, G. Ceder. *Phys. Rev. B* **70**, 235121 (2004).
- [23] B. Loschen, J. Carrasco, K. Neyman, F. Illas. *Phys. Rev. B* **75**, 035115 (2007).
- [24] C. Franchini, R. Podloucky, J. Paier, M. Marsman, G. Kresse. *Phys. Rev. B* **75**, 195128 (2007).
- [25] S. Satpathy, Z.S. Popović, F.R. Vukajlovic. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 960 (1996).
- [26] L. Uba, S. Uba, L.P. Germash, L.V. Bekenov, V.N. Antonov. *Phys. Rev. B* **85**, 125124 (2012).
- [27] J. Hong, A. Stroppa, J. Iniguez, S. Picozzi, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **85**, 54417 (2012).
- [28] F. Bridges, C.H. Booth, G.H. Kwei, J.J. Neumeier, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **61**, R9237 (2000).
- [29] M. Molinari, D.A. Tompsett, S.C. Parker, F. Azough, R. Freer. *J. Mater. Chem. A* **2**, 14109 (2014).
- [30] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyżyk, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).
- [31] S. Selcuk, A. Selloni. *J. Phys. Chem. C* **119**, 18, 9973 (2015).
- [32] F. Zhou, C. Marinetti, M. Cococcioni, D. Morgan, G. Ceder. *Phys. Rev. B* **70**, 235121 (2004).
- [33] P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [34] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [35] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [36] G. Kresse, J. Furthmuller. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [37] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).
- [38] A.A. Savina, V.A. Morizov, A.L. Buzlukov, I.Yu. Arapova, S.Yu. Stefanovich, Y.V. Balklanova, T.A. Denisova, N.I. Medvedeva, M. Bardet, J. Hadermann, B.I. Lazoryak, E.G. Khaikina. *Chem. Mater.* **29**, 8901 (2017).
- [39] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 12, 5188 (1976).
- [40] D.M. Bylander, L. Kleinman, S. Lee. *Phys. Rev. B* **42**, 2, 1394 (1990).
- [41] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton. *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
- [42] H.M. Petrilli, P.E. Blöchl, P. Blaha, K. Schwarz. *Phys. Rev. B* **57**, 23, 14690 (1998).
- [43] E. Muessig, K.G. Bramnik, H. Ehrenberg. *Acta Crystallogr.* **59**, 5, 611 (2003).
- [44] R.F. Klevtsova, S.V. Borisov, N.A. Bliznyuk, L.A. Glinskaya, P.V. Klevtsov. *J. Struct. Chem.* **32**, 6, 885 (1992).
- [45] В.К. Слепухин, В.С. Кийко, В.М. Жуковский, Ю.Г. Петросян. Спектроскопические свойства молибдатов элементов второй группы. *Химия твердого тела* **2**, Свердловск (1978). С. 151–155.

Редактор Ю.Э. Кумаев