
钠电池锰氧化物层状材料中一种独特的动态亚稳态相

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/17035.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

钠电池锰氧化物层状材料中一种独特的动态亚稳态相。北京时间2022年1月6日0时，哈佛大学的李鑫教授团队与来自波士顿学院、美国国家标准技术研究所（NIST）、阿贡国家实验室、橡树岭国家实验室、布鲁克海文国家实验室的合作者在Matter上在线发表了一篇题为Dynamically preferred state with strong electronic fluctuations from electrochemical synthesis of sodium manganate的研究成果。

课题组以一种电化学合成所得到的钠电池锰氧化物层状材料 $\text{Na}_{1/2}\text{MnO}_2$ 为载体，文章揭示了其中存在的一种独特的由声电磁动态耦合形成的动态亚稳态相。其中电荷的动态分布可以有效关联晶格振动与异常的自旋涨落。

论文通讯作者是Xin Li（李鑫）教授；第一作者是博士研究生 Xi Chen（陈曦）。

层状钠离子过渡金属氧化物一方面是钠离子电池的典型材料，另一方面，钠有序相可以在这种材料中自发形成。这些相中由于钠原子有序层与金属氧化物层之间的相互作用，常常出现奇特的强关联电子现象，包括非常规超导、接近室温的金属-绝缘体转变和增强的热电效应。本文通过结合中子散射，拉曼等表征手段与第一性原理计算，揭示了 $\text{Na}_{1/2}\text{MnO}_2$ 中的动态亚稳态相及其动力学特性：由动态电荷通量关联起来的非谐声子耦合对自旋涨落的显著影响。

$\text{Na}_{1/2}\text{MnO}_2$ 中显著的磁涨落和非谐声子效应

通过比较钠含量为 $x=1$ 、 $5/8$ 、 $1/2$ 和 $1/3$ 的 Na_xMnO_2 母体材料以及几个主要的钠有序相由中子散射实验所得到的磁序测量， $x=1/2$ 的磁序参数明确揭示了 $T_{\text{Néel}}$ 温度以上异常强烈的自旋涨落（图1(a)）。对 $\text{Na}_{1/2}\text{MnO}_2$ 进行的拉曼光谱测量观察到显著的拉曼峰频率随温度的变化，表明存在强非谐声子耦合（图1(b)）。这促使作者进行更详细的建模，以了解 $\text{Na}_{1/2}\text{MnO}_2$ 的电荷、轨道、磁序和非谐声子耦合，以及这些现象如何相互影响。

$\text{Na}_{1/2}\text{MnO}_2$ 独特的动态亚稳态相

通过结合（原位）XRD和DFT模拟，研究发现在 $\text{Na}_{1/2}\text{MnO}_2$ 原胞中有四种（亚）稳态结构，记为 $+$ ， $-$ ， $+$ ， $0-$ （图1(c)）。这些结构在DFT计算中都具有比较低的能量，并且都能匹配XRD的主要超结构峰。其中， $-$

结构在电子、磁和晶格动力学方面表现出一系列独特的动态特性。首先， δ -结构具有非常规的 Jahn-Teller 畸变。DFT 模拟显示，当结构受到扰动时产生了明显的定向电荷通量（图1(d)）。大多数这样的通量被限制在 $Mn^{3.5+}$ 链条区域，只有一小部分涉及其他离子和区域。更重要的是，在作者对所有四个候选者的非谐声子耦合以及 Na_xMnO_2 的其他有序相 ($x=1/3, 5/8, 1$) 的 DFT 计算中， δ -晶体结构显示出明显超越其他结构的极高的耦合强度。其平均耦合强度甚至高出其它三个 $x=1/2$ (亚) 稳态一个数量级（图1(e)）。

图 1：（本文插图节选）(a) Na_xMnO_2 ($x=1, 5/8, 1/2$ 和 $1/3$) 由中子衍射测得的磁序参量与温度的关系。插图：Néel 温度以上阴影部分积分面积。(b) $Na_{1/2}MnO_2$ 的拉曼峰随温度的变化的移动量。(c) $Na_{1/2}MnO_2$ 中四种 (亚) 稳态结构 δ^+ , δ^- , δ^+ , 0^- 。(d) δ -中典型晶格振动在 MnO_2 平面中产生的电荷通量。(e) $x=1, 5/8, 1/3$ 与四个 $x=1/2$ (亚) 稳态结构的声子耦合强度的比较。(f) $x=1, 5/8, 1/3$ 与四个 $x=1/2$ (亚) 稳态结构的声子对磁耦合强度的调制 J/J_0 与相应声子耦合强度 G 的乘积。

由动态电荷通量关联起来的非谐声子耦合和自旋振荡

进一步的研究发现， δ -结构中非谐耦合强度最强的声子振动模式对 $Mn^{3.5+}$ 离子之间的磁耦合强度有显著影响。作者使用磁耦合强度的相对变化 J/J_0 来定量表示声子对磁耦合强度的调制，并考虑 J/J_0 和声子耦合强度 G 的乘积来展示这两个因素如何相互关联和协同。图1(f)表明 δ -态的晶格和磁动力学耦合的影响明显强于其他态，与图1(a)中子衍射所测量的自旋涨落吻合地非常好。可以看到， δ -也是唯一能与中子散射和拉曼测量中观察到强自旋涨落和非谐效应有很好的对应的结构。因此，尽管 δ -结构不是 DFT 预测的最低能态，但由于非谐声子耦合、电荷通量和自旋涨落的共同作用，它可能是一个动态稳定的状态。其中电荷通量发挥桥梁作用，转移非谐声子耦合的能量，在高于 Néel 温度的很宽的温度范围内瞬态调制甚至翻转主要磁耦合强度的符号。这一结果也指向了一种非常有趣的但长期被忽略的可能性，也就是电荷通量泛函，而不仅是传统的电荷密度泛函，在类似强关联材料系统中发挥了重要的作用。这也将有助于对其他强相关材料理解，包括非常规超导体和其他能量转换和存储材料。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.12.012>

作者：李鑫等 来源：《物质》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发