

快离子导体 Ag_xTiS_2 中 Ag^+ 离子-空位的 二维基态结构与能量性质研究*

宋庆功^{1)†} 姜恩永¹⁾

1) 天津大学理学院现代材料物理研究所, 天津市低维功能材料物理与制备技术重点实验室, 天津 300072)

2) 中国民航大学理学院材料物理系, 天津 300300)

(2007 年 8 月 14 日收到, 2007 年 9 月 13 日收到修改稿)

根据 Ag^+ 离子-空位的二维有序结构建立了三维晶胞模型. 采用局域密度近似下的平面波赝势方法, 对有序 Ag_xTiS_2 ($x = 0, 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 1$) 系列进行了几何结构优化和总能量计算, 并与 Li_xTiS_2 系列进行了对比研究. 有序 Ag_xTiS_2 系统的晶格参量增量 Δa_0 和 Δc_0 随离子浓度单调增加, 与实验结果符合得较好. 有序 Ag_xTiS_2 和 Li_xTiS_2 系统的总能量均随插层离子浓度增加线性下降, 且前者下降较快. 有序 Ag_xTiS_2 ($x = 0, 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 1$) 系统的形成能均小于零, 表明其基态性质. 具有 $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ 超结构的 $\text{Ag}_{1/3}\text{TiS}_2$ 系统的形成能最低. 能量性质的对比显示, 有序 Ag_xTiS_2 系统的形成能较低, 有序-无序相变温度较高, 离子扩散活化能较高. 根据计算结果对有关实验给出了合理解释.

关键词: Ag_xTiS_2 , 有序-无序相变, 离子扩散, 第一性原理计算

PACC: 6150K, 6460C, 6630, 6185

1. 引 言

最近, Wilkening 等报道了对二维快离子导体 Li_xTiS_2 中 Li 离子扩散实验研究的成果^[1,2], 这进一步引起我们对此类材料中阳离子扩散和离子-空位的低维有序-无序相变问题的兴趣. 插层化合物 Ag_xTiS_2 具有与 Li_xTiS_2 相似的结构和性能^[3-5], 如 Ag 、 Li 离子均占据 TiS_2 夹层间的八面体间隙; 晶体表现为明显的各向异性, 均属于优良的电子导体. 插层离子具有较大的扩散系数, 是优良的快离子导体; 在一定温度下形成二维离子-空位有序结构, 特别是 $x = 1/3$ 时, 插层离子形成二维的 $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ 超结构. 因此, Ag_xTiS_2 常被归属为单价金属插层化合物一类^[3,5], 既可以作为低维离子导电材料研究开发的对象, 也可以作为低维有序-无序相变的典型实例. 本文旨在对理想化有序 Ag_xTiS_2 ($x = 0, 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 1$) 系统中 Ag 离子-空位二维有序结构与能量性质进行研究, 探讨有序结构形成能对有

序-无序转变温度和离子扩散活化能的影响.

基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法已广泛应用于晶体材料结构与性能的研究^[6-8]. 但对于插层化合物 Li_xTiS_2 等层状材料, DFT 方法的适用性仍有需要探讨的问题^[9,10]. 对 Li_xTiS_2 系统, Li 离子插入 TiS_2 母体引起的典型效应就是晶格参量 c 随离子浓度 x 单调增加^[11]. 最近, Bredow 等对 Li_xTiS_2 进行了电场梯度计算, 并比较了三种不同的理论方法计算的晶格参量. 结果表明, 纯 DFT 方法与 Hartree-Fock 和 DFT 混合方法的差别不大, 都存在一定的缺陷. 特别是 $\text{Li}_{1/4}\text{TiS}_2$ 系统的晶格参量, 两种方法均难以给出令人满意的结果^[10]. 文献 [12] 用局域密度近似(LDA)下的 DFT 方法研究了有序插层化合物 Li_xTiS_2 ($x = 0, 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 1$) 系统的几何结构及其稳定性. 结果表明, 这一纯 DFT 方案能就整个系列给出协调一致的晶格参量, 并且与已有实验结果符合得较好. 本文也将进一步探讨 DFT-LDA 方案对于有序 Ag_xTiS_2 系统的适用性, 并与 Li_xTiS_2 系列进行对比研究.

* 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号 20020056018), 中国民航总局教育研究基金(批准号 01-3-18)资助的课题.

† E-mail: qgsong@cauc.edu.cn

2. 理论模型与方法

2.1. 理论模型与晶体结构的确定

插层化合物 AgTiS_2 和 LiTiS_2 与母体 TiS_2 结构类型相同 (1T-CdI₂ 型结构, 空间群 $P\bar{3}m1$)。理想的 $M\text{TiS}_2$ ($M = \text{Ag}, \text{Li}$) 系统的晶体结构如图 1 所示。插层离子 M 占据 Ti 原子之间的八面体间隙, 而这些间隙构成典型的平面三角晶格^[3]。根据密度波理论, M 离子可以形成由 Brillouin 区高对称点有序波矢驱动的五种二维有序结构, 以及相分离结构。这些二维有序结构分别是 $M_{1/4}\text{TiS}_2$ 形成的 $2a_0 \times 2a_0$ 结构; $M_{1/3}\text{TiS}_2$ 形成的 $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ 结构; $M_{1/2}\text{TiS}_2$ 形成的 $\sqrt{3}a_0 \times a_0$ 结构; $M_{2/3}\text{TiS}_2$ 形成的 $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ 结构; $M_{3/4}\text{TiS}_2$ 形成的 $2a_0 \times 2a_0$ 结构, 其中 a_0 是六方结构母体 TiS_2 的 ab 面的晶格常量^[13, 14]。在这类各向异性晶体中, S-Ti-S 夹层结合较强, 插层离子只能局限在夹层之间的 van der Waals 间隙中运动, 其他物理性能也具有明显的各向异性^[3]。因此, 本文重点关注沿 ab 面的二维结构, 以及相关的能量性质。为了更接近材料的实际情况, 我们将前述的二维有序结构

沿 c 轴、以晶格常数 c_0 为周期堆垛, 就形成相应的三维结构。在这种结构中, 晶体系统关于 M 离子所在的 ab 面对称的, 即宏观上 M 离子处于关于 ab 面对称的环境中。图 1 给出的为代表 $M\text{TiS}_2$ 系统结构特征的最小周期单元 (LPU)。对于其他有序结构, 这种 LPU 要沿 ab 面扩大相应的倍数, 如 $M_{1/4}\text{TiS}_2$ 和 $M_{3/4}\text{TiS}_2$ 的 $2a_0 \times 2a_0$ 结构应是图 1 的 2×2 倍, 而其中只有一个等价的 M 原子。其他典型结构 ($x = 0, 1/3, 1/2, 2/3$) 也可由此结构演绎出来, 以使用第一性原理方法进行研究。表 1 列出了七个有序 Ag_xTiS_2 系统晶胞的原子数、空间群、晶胞尺度。

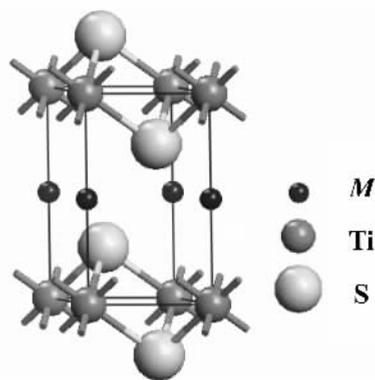


图 1 $M\text{TiS}_2$ 的最小周期单元

表 1 有序 Ag_xTiS_2 系统晶胞的原子数、空间群、尺度及 k 点数

晶体系统	TiS_2	$\text{Ag}_{1/4}\text{TiS}_2$	$\text{Ag}_{1/3}\text{TiS}_2$	$\text{Ag}_{1/2}\text{TiS}_2$	$\text{Ag}_{2/3}\text{TiS}_2$	$\text{Ag}_{3/4}\text{TiS}_2$	AgTiS_2
晶胞的原子数	S: 2 Ti: 1 Ag: 0	S: 8 Ti: 4 Ag: 1	S: 6 Ti: 3 Ag: 1	S: 4 Ti: 2 Ag: 1	S: 6 Ti: 3 Ag: 2	S: 8 Ti: 4 Ag: 3	S: 2 Ti: 1 Ag: 1
空间群	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}m1$	$P2/m$	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}m1$
晶胞尺度	$1 \times 1 \times 1$	$2 \times 2 \times 1$	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 1$	$\sqrt{3} \times 1 \times 1$	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 1$	$2 \times 2 \times 1$	$1 \times 1 \times 1$
k 点数	$9 \times 9 \times 6$	$3 \times 3 \times 4$	$4 \times 4 \times 4$	$3 \times 6 \times 3$	$4 \times 4 \times 4$	$3 \times 3 \times 4$	$7 \times 7 \times 4$

应当指出 $\sqrt{3}a_0 \times a_0$ 结构的对称类型不同于 $M\text{TiS}_2$ 。事实上, 二维 $\sqrt{3}a_0 \times a_0$ 结构的空间群为 $2/m$, 而二维六方 $a_0 \times a_0$ 结构的空间群为 $6/m$ 。 $2/m$ 是 $6/m$ 的子群。根据 Landau 理论^[15], 将 $\sqrt{3}a_0 \times a_0$ 结构纳入本文的 $M_x\text{TiS}_2$ ($x = 0, 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 1$) 系列是完全合理的。

2.2. 计算方法与程序设置

本文的计算工作是由基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算软件包 CASTEP 进行的^[16]。计算

中采用 LDA, 选用首先由 Ceperley 和 Alder 提出数值结果^[17]、后经 Perdew 和 Zunger 参数化^[18]的 CA-PZ 交换-关联势。用超软赝势描述电子与离子和空位的相互作用。由于所研究的母体 TiS_2 和插层化合物 $M_x\text{TiS}_2$ ($x = 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 1$) 7 个晶体系统结构上有较大差异, 选取各个系统的 LPU 作为几何结构优化晶胞。优化参数选取如下: 能量截断值 (energy cutoff) 统一取为 310.0 eV; 收敛精度: 原子平均能量为 2.0×10^{-5} eV, 最大作用力为 0.5 eV/nm; 最大应力为 0.1 GPa; 原子最大位移为 2.0×10^{-4} nm。在上述条件下, 软件系统自行调节 k 点的数目,

具体情况列于表 1 中. 利用 BFGS 算法进行几何结构优化, 直到上述四个参数达到或优于收敛标准, 并计算系统的总能量.

计算中参考的晶体结构数据有 TiS_2 的晶格参量 $a_0 = b_0 = 0.3408 \text{ nm}$, $c_0 = 0.5699 \text{ nm}$ ^[19]. 我们选取适当的初始值进行计算, 均得到了收敛的结果.

3. 结果与讨论

3.1. 几何结构

用 DFT-LDA 方法计算得到的有序 Ag_xTiS_2 系统和 Li_xTiS_2 系统^[12]的晶格参量列于表 2 中. 计算结果显示, 除了 $\text{Ag}_{1/2}\text{TiS}_2$ 有晶格畸变($\alpha = 90^\circ$, $\beta = 88.3^\circ$, $\gamma = 90^\circ$)外, 其他系统的对称性均未改变. 为了便于对比, 也将报道的 Ag_xTiS_2 系统^[20, 21]和 Li_xTiS_2 系统^[19]实验结果列于其中. 根据表 2 绘制的晶格参量与离子浓度关系曲线如图 2 所示.

表 2 几何结构参量(单位为 nm)

x	Ag_xTiS_2				Li_xTiS_2			
	计算值		实验值		计算值		实验值	
	a_0	c_0	a_0	c_0	a_0	c_0	a_0	c_0
0	0.3325	0.5606	0.3408	0.5699	0.3325	0.5606	0.3408	0.5699
1/4	0.3345	0.6116	0.3429	0.6341 ^[20]	0.3326	0.5867	—	—
1/3	0.3357	0.6133	0.3419	0.642 ^{[21, b)}	0.3330	0.5897	0.342	0.611
1/2	0.3371	0.6259	—	—	0.3333	0.5991	—	—
2/3	0.3391	0.6272	—	—	0.3338	0.6001	0.343	0.617
3/4	0.3406	0.6293	—	—	0.3343	0.6013	—	—
1	0.3441	0.6340	0.3429 ^{b)}	0.6460 ^{c)}	0.3355	0.6028	0.3459	0.6188

a) 取自文献 21 给出的 stage-2 $\text{Ag}_{0.18}\text{TiS}_2$ 系统的测试结果, 对 Ag 所在平面, 等效于 $x = 0.36$. b) 取自该系列实验测试结果的最大值. c) 根据文献 21 中标出的各原子层间距, 估算出的 AgTiS_2 系统的晶格参量.

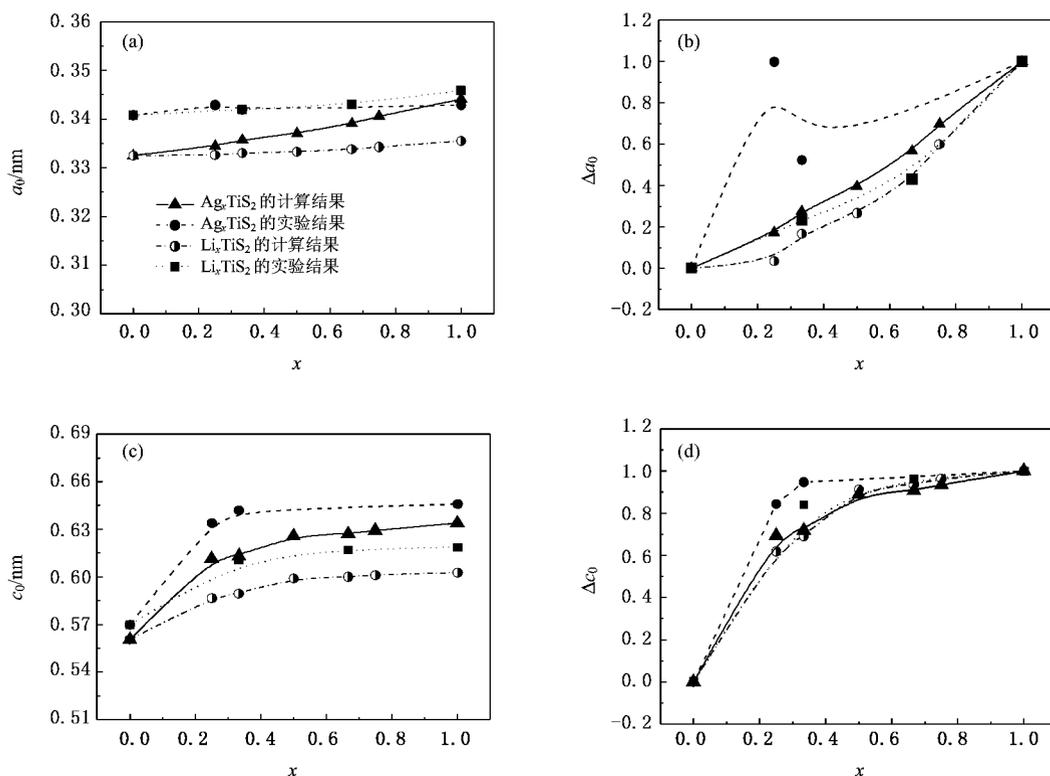


图 2 晶格参量 a_0 , Δa_0 , c_0 , Δc_0 与离子浓度 x 的关系 (a) a_0 - x 关系 (b) Δa_0 - x 关系 (c) c_0 - x 关系 (d) Δc_0 - x 关系

计算结果表明, Ag_xTiS_2 的晶格参量 a_0 和 c_0 均随 Ag 离子浓度的增加而单调增加. 这与文献已报道的实验数据基本一致. 与 Li_xTiS_2 相比, 晶格参量增加的幅度较大. 原因是: 在 TiS_2 的 van der Waals 间隙中, 八面体间隙的半径约 $0.071 \text{ nm}^{[3]}$. 配位数为 6 时, Li^+ 离子半径 $0.076 \text{ nm}^{[22]}$. 实验测定, Li 的插入使 LiTiS_2 沿 c 轴膨胀约 $0.05 \text{ nm}^{[3]}$. 计算结果给出, $\Delta c_0 = 0.05 \text{ nm}$, 二者完全一致. 同样配位数情况下, Ag^+ 离子半径为 $0.115 \text{ nm}^{[23]}$, 是 Li^+ 的 1.51 倍. Ag 的插入会使 van der Waals 间隙尺度较大幅度地扩张, 导致 AgTiS_2 的晶格参量增加幅度较大. 本文计算结果给出 AgTiS_2 的 $\Delta c_0 = 0.0876 \text{ nm}$, 是 LiTiS_2 的 1.75 倍. 这与离子半径的比例基本一致. 事实上, 关于 Ag_xTiS_2 ($x = 1/2, 2/3, 3/4, 1$) 晶体的实验研究尚未见报道. 本文的结果为此提供了可供参考的理论数据.

表 3 Ag_xTiS_2 系统的总能量与形成能

x	0	1/4	1/3	1/2	2/3	3/4	1
E_t/keV	-2.163906	-2.421300	-2.507106	-2.678657	-2.850193	-2.935921	-3.193114
$\Delta E/\text{eV}$	0	-0.2573	-0.2782	-0.2574	-0.2224	-0.1645	0

定义有序结构的形成能^[24]为

$$\Delta E = E_t - xE_{\text{MTiS}_2} - (1-x)E_{\text{TiS}_2}. \quad (1)$$

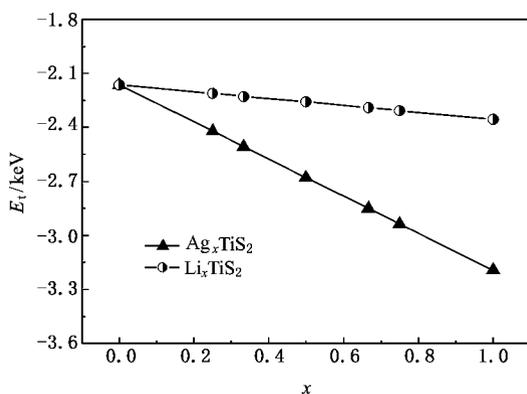
由总能量计算出各个有序结构的形成能见表 3, 绘出形成能曲线如图 4 所示. 图 4 显示, 有序 $\text{Ag}_{1/3}\text{TiS}_2$ 的 $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ 结构的形成能最低、结构最稳定; 有序 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiS}_2$ 的 $2a_0 \times 2a_0$ 结构次之; ... 与 Li_xTiS_2 ($x = 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4$) 系统相比, 有序 Ag_xTiS_2 系统的形成能较低. 例如, 对 $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ 结构而言, $\text{Li}_{1/3}\text{TiS}_2$ 的形成能为 -0.050 eV , $\text{Ag}_{1/3}\text{TiS}_2$ 的为 -0.278 eV . 这表明 Ag_xTiS_2 系统的有序结构更稳定、容易形成. 由此可以预测: Ag_xTiS_2 系统的有序—无序转变温度会明显高于 Li_xTiS_2 系统. 这一结果与已有实验研究结果很好地一致. Thompson 通过高分辨电化学滴定试验确定了 $\text{Li}_{1/3}\text{TiS}_2$ 形成的 $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ 超结构^[25], Hallak 等用 X 射线衍射证实了这种结构的存在^[26]. Dahn 等研究确认, 即使实验温度降到 150 K , 仍然未发现 Li_xTiS_2 中 Li 离子的有序化现象^[27]. 这意味着 $\text{Li}_{1/3}\text{TiS}_2$ 的有序—无序转变温度不会超过 150 K . 而 $\text{Ag}_{1/3}\text{TiS}_2$ 的 $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ 超结构有

本文对 Ag_xTiS_2 ($x = 1/4, 1/3$) 晶体系统进行计算的结果表明, 纯 DFT-LDA 方案能够给出与实验测试结果相符合的晶格参量, 避免了其他方案在低离子浓度情况下产生的较大偏差. 总之, 对 Ag_xTiS_2 晶体系统的几何结构优化结果表明, 所用的理论方法是可靠的. 因此, 利用此种方法计算其他物理量也可为我们提供有价值的结果.

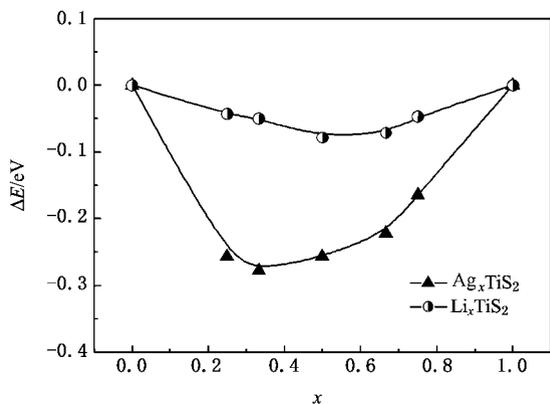
3.2. 总能量与形成能

选取有序结构的 LPU 后, 利用 BFGS 算法进行计算, 得到母体 TiS_2 和有序 Ag_xTiS_2 ($x = 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 1$) 系统的总能量. 以 TiS_2 的 LPU 为参考, 将上述各系统的总能量折算为 E_t , 如表 3 所示. 为便于比较, 绘制有序 Ag_xTiS_2 和 Li_xTiS_2 系统^[12]的 E_t-x 关系如图 3 所示. 可见, 这两个系列总能量均为线性关系, 并且 Ag_xTiS_2 系统的总能量随 x 下降较快.

序—无序转变温度就在室温附近, Suter 等报道, $\text{Ag}_{0.33}\text{TiS}_2$ 的转变温度为 $247 \text{ K}^{[28]}$, 而 Wiegiers 等报道, $\text{Ag}_{0.35}\text{TiS}_2$ 的转变温度为 $298 \text{ K}^{[29]}$.

图 3 总能量 E_t 与离子浓度 x 的关系

在快离子导体材料的研究中, 载流子的活化能 (activation energy) 是决定离子扩散系数的关键参量之一. 有序结构的形成能与离子的活化能存在密切关系. 在有序态, M^+ 离子被束缚在一定的八面体间隙, 局域化特征明显, 难于扩散. 在无序态, M^+ 离子被激发、有较高的能量, 易于扩散. 为了便于比较, 我

图4 形成能 ΔE 与离子浓度 x 的关系

们定义单个离子由有序态跃迁到无序态所需能量为

$$E_{\text{ion}} = \Delta E/x. \quad (2)$$

由此可知,对 $\text{Li}_{2/3}\text{TiS}_2$ 晶体, E_{ion} 为 0.11 eV;而对 $\text{Ag}_{2/3}\text{TiS}_2$ 晶体, E_{ion} 为 0.33 eV. 实验研究报道, $\text{Li}_{2/3}\text{TiS}_2$ 系统的离子活化能具有如下特征:非晶为 0.07 eV;纳米晶为 0.16 eV;多晶为 0.19 eV^[30]. 最近,也有报道多晶 $\text{Li}_{0.7}\text{TiS}_2$ 系统的离子活化能为 0.4 eV^[11]. Scholz 等报道, Ag_xTiS_2 系统的离子活化能为 0.4 eV^[31]. 理论与实验结果基本一致. 可以看出, Ag_xTiS_2 系统的离子活化能普遍高于 Li_xTiS_2 系统.

相应地, Li 离子在 $M_x\text{TiS}_2$ 中的扩散系数要高于 Ag 离子. 对离子扩散系数的研究证实, LiTiS_2 可高达 $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^[32], 而 Ag_xTiS_2 则为 $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^[33]. 因此,就离子导电性而言, Li_xTiS_2 系统好于 Ag_xTiS_2 系统.

4. 结 论

基于 DFT 的第一性原理赝势方法,采用 LDA 对有序 Ag_xTiS_2 晶体系统进行了几何结构优化和总能量计算. 理论结果与实验结果符合得较好,表明了采用 LDA 研究 Ag_xTiS_2 系统的几何结构是合理的. 总能量的计算表明,有序 $M_x\text{TiS}_2$ ($M = \text{Ag}, \text{Li}$) 系统的总能量与插层离子浓度呈线性关系,并且 Ag_xTiS_2 系统的总能量下降较快. 理想化有序 Ag_xTiS_2 ($x = 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4$) 系统具有基态性质,其中呈 $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ 超结构的 $\text{Ag}_{1/3}\text{TiS}_2$ 系统的形成能最低、结构最稳定,实验上早已被发现^[28,29]. 根据本文的计算结果,可以预计 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiS}_2$ 在低温下形成 $2a_0 \times 2a_0$ 结构,等等. 能量性质的对比显示,有序 Ag_xTiS_2 系统的形成能较低,有序-无序相变温度较高,离子扩散活化能较高. Li_xTiS_2 系统的离子导电性好于 Ag_xTiS_2 系统.

[1] Wilkening M, Kuehler W, Heitjans P 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 065901
 [2] Wilkening M, Heitjans P 2006 *Solid State Ionics* **177** 3031
 [3] Friend R H, Yoffe A D 1987 *Adv. Phys.* **36** 1
 [4] Kuroiwa Y, Tamura T, Ohshima K 1998 *J. Appl. Cryst.* **31** 91
 [5] Gu B L, Song Q G, Ni J 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 819
 [6] Ding S F, Fan G H, Li S T, Xiao B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4062 (in Chinese) [丁少锋、范广涵、李述体、肖冰 2007 物理学报 **56** 4062]
 [7] Xu X G, Wang C Z, Liu W, Meng X, Sun Y, Chen G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 313 (in Chinese) [徐晓光、王春忠、刘伟、孟醒、孙源、陈岗 2005 物理学报 **54** 313]
 [8] Hao Y J, Cheng Y, Wang Y J, Chen X R 2007 *Chin. Phys. Lett.* **16** 217
 [9] Bühl M 1997 *Chem. Phys. Lett.* **267** 251
 [10] Bredow T, Heitjans P, Wilkening M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 115111
 [11] Wang J C 1990 *Solid State Ionics* **40/41** 548
 [12] Song Q G, Jiang E Y, Pei H L, Kang J H, Guo Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4817 (in Chinese) [宋庆功、姜恩永、裴海林、康建海、郭英 2007 物理学报 **56** 4817]
 [13] Song Q G, Liu J N, Gu B L 2005 *Phys. Sci. China A* **36** 191

[14] Song Q G, Cong X Z, Zhang Q J, Mo W L, Dai Z H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2011 (in Chinese) [宋庆功、丛选忠、张庆军、莫文玲、戴占海 2000 物理学报 **49** 2011]
 [15] Ipatova I P, Kitaev Y E 1985 *Prog. Surf. Sci.* **18** 189
 [16] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Mat.* **14** 2717
 [17] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
 [18] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
 [19] Dahn J R, McKinnon W R, Haering R R, Buyers W J L, Powell B M 1980 *Can. J. Phys.* **58** 207
 [20] Kuroiwa Y, Ohshima K, Watanabe Y 1990 *Phys. Rev. B* **42** 11591
 [21] Mori M, Ohshima K, Moss S C, Frindt R F, Plishke M, Irwin J C 1982 *Solid State Commun.* **43** 781
 [22] Dean J A 1999 *Lange's Handbook of Chemistry* (15th Ed.) (New York: McGraw-Hill) 4.32
 [23] Dean J A 1999 *Lange's Handbook of Chemistry* (15th Ed.) (New York: McGraw-Hill) 4.33
 [24] Wolverton C, Zunger A 1999 *J. Power Sources* **81** - **82** 680
 [25] Thompson A H 1978 *Phys. Rev. Lett.* **40** 1511
 [26] Hallak H A, Lee P A 1983 *Solid State Commun.* **47** 503

- [27] Dahn J R , McKinnon W R 1984 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **17** 4231
- [28] Suter R M , Shafer M W , Horn P M , Dimon P 1982 *Phys. Rev. B* **26** 1495
- [29] Wiegiers G A , Bronsema K D , Smaalen S Y , Haange R J , Zondag J E , De Boer J L 1987 *J. Solid State Chem.* **67** 9
- [30] Winter R , Heitjans P 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 6108
- [31] Scholz G A , Frindt R F 1980 *Mater. Res. Bull.* **15** 1703
- [32] Whittingham M S 1979 *J. Solid State Chem.* **29** 303
- [33] Gerhards A G , Roede H , Haange R J , Boukamp B A , Wiegiers G A 1984 *Synthetic Metals* **10** 51

Study on the structural and energetic properties of two-dimensional ground state of Ag^+ ion-vacancy in fast ionic conductor Ag_xTiS_2 *

Song Qing-Gong^{1,2)†} Jiang En-Yong¹⁾

¹ *Key Laboratory of Low Dimensional Materials Physics and Preparing Technology of Tianjin ,*

Institute of Advanced Materials Physics , Faculty of Science , Tianjin University , Tianjin 300072 , China)

² *Department of Materials Physics , College of Science , Civil Aviation University of China , Tianjin 300300 , China)*

(Received 14 August 2007 ; revised manuscript received 13 September 2007)

Abstract

Three-dimensional cell models are constructed for fast ionic conductor Ag_xTiS_2 according to the two-dimensional ordered structure of Ag^+ ion-vacancy. Geometry optimization and total energy computation are performed for ordered Ag_xTiS_2 ($x = 0, 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 1$) series using plane-wave pseudo-potential method based on local density approximation to density-functional theory, and the results are compared with the Li_xTiS_2 series. The increments of lattice parameters Δa_0 and Δc_0 increase monotonically with increasing ion concentration, which well accords with experimental results. The total energies of Ag_xTiS_2 and Li_xTiS_2 system decrease linearly with increasing ion concentration, and the former decreases more rapidly. The negative formation energies of Ag_xTiS_2 ($x = 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4$) system indicate their ground state property, among which the formation energy of $\text{Ag}_{1/3}\text{TiS}_2$ system with $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ superstructure is the lowest. The formation energy of ordered Ag_xTiS_2 ($x = 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4$) system is lower than that of Li_xTiS_2 system, implying higher temperature of order-disorder transition and higher activation energy of ionic diffusion. Reasonable explanation for related experimental results are presented according to these computational results.

Keywords : Ag_xTiS_2 , order-disorder transition, ionic diffusion, first-principles calculation

PACC : 6150K, 6460C, 6630, 6185

* Project supported by the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 20020056018), and the Education Research Foundation of Civil Aviation Administration of China (Grant No. 01-3-18).

† E-mail : qgsong@cauc.edu.cn