

Ti 掺杂 NbSe<sub>2</sub> 电子结构的第一性原理研究

徐晶 梁家青 李红萍 李长生 刘孝娟 孟健

First-principles study on the electronic structure of Ti-doped NbSe<sub>2</sub>

Xu Jing Liang Jia-Qing Li Hong-Ping Li Chang-Sheng Liu Xiao-Juan Meng Jian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 207101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.207101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I20>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Al Fe Mg 掺杂 Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> 的电子结构和电化学性能的第一性原理研究

First-principles study of electronic structures and electrochemical properties for Al Fe and Mg doped Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>

物理学报.2015, 64(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087101>

(TiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub> 量子环及过渡金属化合物掺杂对其电子性质影响的密度泛函理论研究

Density functional theory studies of (TiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub> quantum ring and its electronic properties when doped with transition metal compounds

物理学报.2015, 64(7): 077102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077102>

CrMoNi 在 α-Fe(C) 中占位、键合性质及合金化效应的第一性原理研究

First principles calculation of occupancy bonding characteristics and alloying effect of Cr Mo Ni in bulk α-Fe?

物理学报.2014, 63(19): 197101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197101>

V 高掺杂量对 ZnO(GGA+U) 导电性能和吸收光谱影响的研究

Effects of V-heavy-doped ZnO on electric conductivity performance and absorption spectrum

物理学报.2014, 63(19): 197102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197102>

锐钛矿相和金红石相 Nb: TiO<sub>2</sub> 电学性质的 GGA(+U) 法研究

Investigation on the electrical properties of anatase and rutile Nb-doped TiO<sub>2</sub> by GGA(+U)

物理学报.2014, 63(15): 157101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157101>

Ti掺杂NbSe<sub>2</sub>电子结构的第一性原理研究\*徐晶<sup>1)</sup> 梁家青<sup>1)</sup> 李红萍<sup>1)</sup> 李长生<sup>1)†</sup> 刘孝娟<sup>2)</sup> 孟健<sup>2)</sup>

1)(江苏大学材料学院, 镇江 212013)

2)(中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 130023)

(2015年5月5日收到; 2015年6月8日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了理想2H-NbSe<sub>2</sub>和Ti掺杂2H-NbSe<sub>2</sub>晶体的几何结构及电子结构; 对掺杂前后超胞的能带图、态密度及分波态密度图进行了分析. 结果表明, 掺杂后费米能级附近能量区域的电子态密度出现了较高的峰值, 且费米能级位置发生了改变. 理论上可以认为Ti的掺杂会使得NbSe<sub>2</sub>的导电性增强, 有利于开发新型的电接触复合材料.

关键词: 二硒化铌, 掺杂, 电子结构, 第一性原理

PACS: 71.15.-m, 71.15.Mb, 72.15.-v

DOI: 10.7498/aps.64.207101

## 1 引言

金属硫族化合物纳米材料, 特别是过渡金属硫族化合物纳米材料除具有纳米材料一系列尺寸相关效应外, 同时由于其具有的特殊类石墨层状结构和较窄的禁带宽度, 使得该类材料具有优异的光、电、磁学和润滑、催化等性能, 并在电池电极、电致变色薄膜、催化剂和H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>等气体传感器和磁性材料等领域有着十分广阔的潜在应用前景<sup>[1-4]</sup>. 而过渡金属硒化物MSe<sub>2</sub> (M = Mo, W, Nb, Ti)具有MoS<sub>2</sub>类似的结构<sup>[5-8]</sup>; 相对于众多的MoS<sub>2</sub>、石墨的应用实例, MSe<sub>2</sub>的研究则很少. 其主要原因是石墨和MoS<sub>2</sub>的矿物在地球上分布很广, 并以选矿精矿在生产, 而MSe<sub>2</sub>无天然矿物, 人工合成的高成本限制了其应用.

然而对于MSe<sub>2</sub>来说, 除具有和MoS<sub>2</sub>类似的摩擦学特性外, 同时还有一些独特的性能<sup>[9,10]</sup>, 如NbSe<sub>2</sub>的电阻率为 $3.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , MoS<sub>2</sub>为 $8.5 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ , 差6个数量级, 可望和导电材料(Ag, Cu)等复合为特殊的电气材料, 广泛用于精密

马达用电刷、特种轴承、线绕电位器触点等方面. 而石墨和MoS<sub>2</sub>在大气中的使用温度仅为400 °C; 同时NbSe<sub>2</sub>做成的样品, 在真空下的脱气率也比MoS<sub>2</sub>低很多. 因此, 对于NbSe<sub>2</sub>材料的研究有助于发现和开发新型的电接触材料.

掺杂是材料改性的重要手段之一, 目前掺杂材料已成为电池材料、光催化材料、光学材料、太阳能电池材料、信息材料、热电材料以及润滑材料的重要组成部分<sup>[11-13]</sup>. 国外学者对NbSe<sub>2</sub>进行了掺杂改性的研究, 如Koh等<sup>[14]</sup>对NbSe<sub>2</sub>进行了Cu掺杂光电性能的研究, 结果表明, Cu掺杂有利于其光电性能的提高; Iavarone等<sup>[15]</sup>通过Co掺杂改性, 研究其单晶超导下的磁性状态, 同时研究了Co, Mn掺杂的单晶二硒化铌, 结果表明, 其超导及磁学性能均得到很大的改善. 但掺杂Ti的NbSe<sub>2</sub>改性材料, 目前国内外未见相关报道. 而高温合金中大多添加Nb, Ti等提高合金的耐高温性能, 在湿法回收利用含此类难溶的高温合金时, 难溶金属的分离成为一大难题. 例如, 在含Nb高温合金(Inconel781)废料中提取回收Nb时, Nb主要在 $\gamma'$ 相(Ni<sub>3</sub>(Al, Ti, Nb))中, Nb, Ti很难完全分离, 且

\* 国家自然科学基金(批准号: 51302112)、江苏省高校自然科学基金项目(批准号: 14KJB430009)和江苏省研究生培养创新工程(批准号: CXZZ13\_0669)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xjing@ujs.edu.cn

在铌钛冶金过程, Nb, Ti 的分离提纯也需要繁琐的工艺, 资源的利用困难. 因此, 本文从第一性原理出发, 通过能带结构和态密度的分析, 研究 Ti 掺杂对 NbSe<sub>2</sub> 的结构及导电性的影响, 以期为新型的电接触复合材料的实验研究提供理论参考.

## 2 计算方法和模型

### 2.1 计算方法

本文的计算利用 Material Studio 软件包中的 Castep 程序完成, 计算采用周期性边界条件, 用广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof<sup>[16,17]</sup> 来处理电子间的交换关联能. 在计算时, 采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 优化算法, 计算过程首先要进行几何优化, 相关性能的计算在此基础上进行. 本文赝势选择超软赝势 (ultra-soft)<sup>[18,19]</sup>, 基本参数设置为: 平面波截断能 (cut off energy) 经收敛测试后取 400 eV, 对模型采用  $6 \times 6 \times 2$  的 *K* 点网络, 自治收敛精度设为

$5.0 \times 10^{-7}$  eV/atom, 原子间的相互作用力收敛标准设置为  $5.0 \times 10^{-4}$  eV/Å, 晶体内应力收敛标准为 0.02 GPa. 计算时, 只考虑金属最外层价电子作用, 也就是势函数的选取仅包括金属离子 Nb 的 4d, 5s, Se 的 3d, 4s, 4p 和 Ti 的 3d, 4s.

### 2.2 构建模型

计算中所用优化结构均基于 NbSe<sub>2</sub> 的实验结构, NbSe<sub>2</sub> 的计算模型如图 1 (a) 所示, 即  $2 \times 2 \times 1$  的超晶胞模型. 2H-NbSe<sub>2</sub> 经计算优化后, 晶格常数为  $a = b = 0.345$  nm,  $c = 1.286$  nm,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ , 误差分别为 0%, 2.55%, 与实验值非常接近, 说明计算采用的方法和选取的参数是可靠的. 本文具体讨论了三种位置下的掺杂: 一是 Ti 替位掺杂 NbSe<sub>2</sub>, 取代晶体结构中的 Nb 位; 二是 Ti 原子嵌入到 2H-NbSe<sub>2</sub> 主体晶格的层间隙位置; 三是 Ti 原子嵌入到 2H-NbSe<sub>2</sub> 主体晶格的六方间隙位置, 计算模型如图 1 (b)–(d) 所示.

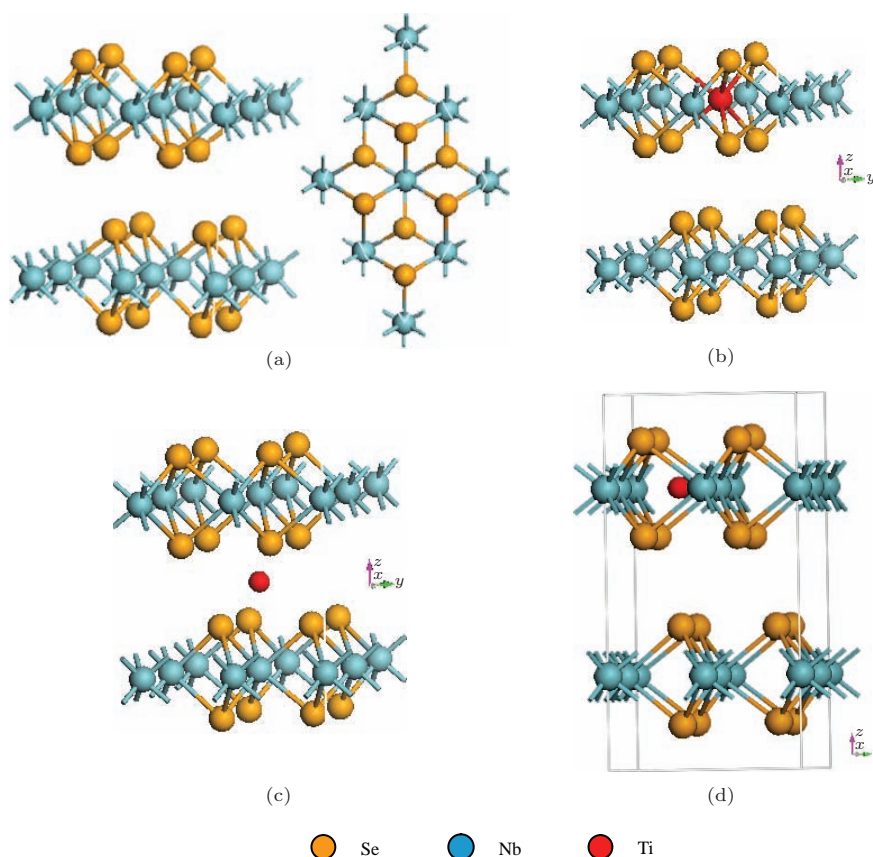


图 1 (网刊彩色) (a) NbSe<sub>2</sub> 超胞 ( $2 \times 2 \times 1$  24 原子) 结构示意图; (b) H-NbSe<sub>2</sub> 结构中 Ti 占据位置示意 NbSe<sub>2</sub>-Ti (Nb/24); (c) NbSe<sub>2</sub>-Ti ( $i_1/25$ ); (d) NbSe<sub>2</sub>-Ti ( $i_2/25$ )

Fig. 1. (color online) (a) The structure of NbSe<sub>2</sub> supercell ( $2 \times 2 \times 1$  24-atoms); (b) the position of Ti in the structure of 2 H-NbSe<sub>2</sub>; (c) NbSe<sub>2</sub>-Ti ( $i_1/25$ ); (d) NbSe<sub>2</sub>-Ti ( $i_2/25$ ).

### 2.3 形成能计算

为了获得稳定的结构体系, 根据能量守恒原则, 由(1)式计算了掺杂前后体系的形成能,

$$E_{\text{form}} = E(\text{doped}) - [E(\text{pure}) + \mu_{\text{Ti}} - \mu_X], \quad (1)$$

表1 所涉及各类物质体系的能量  
Table 1. Energies for different related systems.

体系	Nb(1)	Ti(1)	NbSe <sub>2</sub> (24)	NbSe <sub>2</sub> -Ti(Nb/24)	NbSe <sub>2</sub> -Ti( <i>i</i> <sub>1</sub> /25)	NbSe <sub>2</sub> -Ti( <i>i</i> <sub>2</sub> /25)
能量/eV	-1551.45	-1603.14	-16595.30	-16648.41	-18202.70	-18197.76

表2 NbSe<sub>2</sub> 不同掺杂体系的形成能  
Table 2. Formation energies for different systems of NbSe<sub>2</sub>.

体系	NbSe <sub>2</sub> -Ti (Nb/24)	NbSe <sub>2</sub> -Ti ( <i>i</i> <sub>1</sub> /25)	NbSe <sub>2</sub> -Ti ( <i>i</i> <sub>2</sub> /25)
$E_{\text{form}}/\text{eV}$	-1.42	-4.26	0.68

理论计算结果表明, 对于Ti掺杂的NbSe<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>-Ti (Nb/24), NbSe<sub>2</sub>-Ti (*i*<sub>1</sub>/25)的形成能小于零且小于NbSe<sub>2</sub>-Ti (*i*<sub>2</sub>/25). 从理论上讲, 两种原子的掺杂原子进入晶格中, 容易形成NbSe<sub>2</sub>-Ti (Nb/24), NbSe<sub>2</sub>-Ti (*i*<sub>1</sub>/25)形式的结构体系且物质较为稳定, 即为图1(b)和图1(c)形式的掺杂占位. 所以对Ti掺杂二硒化铌的理论研究将以上述两种结构为基础.

### 3 结果与讨论

理论计算得到的本征2H-NbSe<sub>2</sub>晶体的能带结构如图2(a)所示. 由图可知, 费米能级有能带穿过, 这说明2H-NbSe<sub>2</sub>是一种具有金属性质的化合物, 具有一定的导电性, 这与其具有较低的电阻率相一致. 通过计算, Ti替代NbSe<sub>2</sub>晶体(24-atoms)中的Nb原子位置后, 得到的能带结构如图2(b)所示. 与纯NbSe<sub>2</sub>能带图相比, 费米能级较掺杂前有所上移, 费米能级附近的能带数目明显增多, 这说明Ti替代NbSe<sub>2</sub>中的Nb后的晶体结构导电性更好. 通过对形成能的计算以及分析可得, Ti进入NbSe<sub>2</sub>晶体(24-atoms)中形成层间隙位置掺杂的可能性更大. 在相同计算条件下, Castep得到的能带结构如图2(c)所示. 与掺杂前的能带图进行比较, 晶体的导带与价带数明显增多、变密价带顶部能级明显变宽, 局域性减弱, 且掺杂后禁带中引入了新的杂质能级.

其中  $E$  (doped)为掺杂后体系的总能量;  $E$  (pure)为未掺杂NbSe<sub>2</sub>体系的总能量;  $\mu_{\text{Ti}}$ 为掺杂原子Ti总能量; 在原子替换条件下,  $\mu_X$ 为替换前原子, 掺杂原子填隙条件下,  $\mu_X = 0$ . 计算过程中所涉及的能量值均为体系单点能. 体系能量如表1所列, NbSe<sub>2</sub>不同掺杂体系的形成能列于表2.

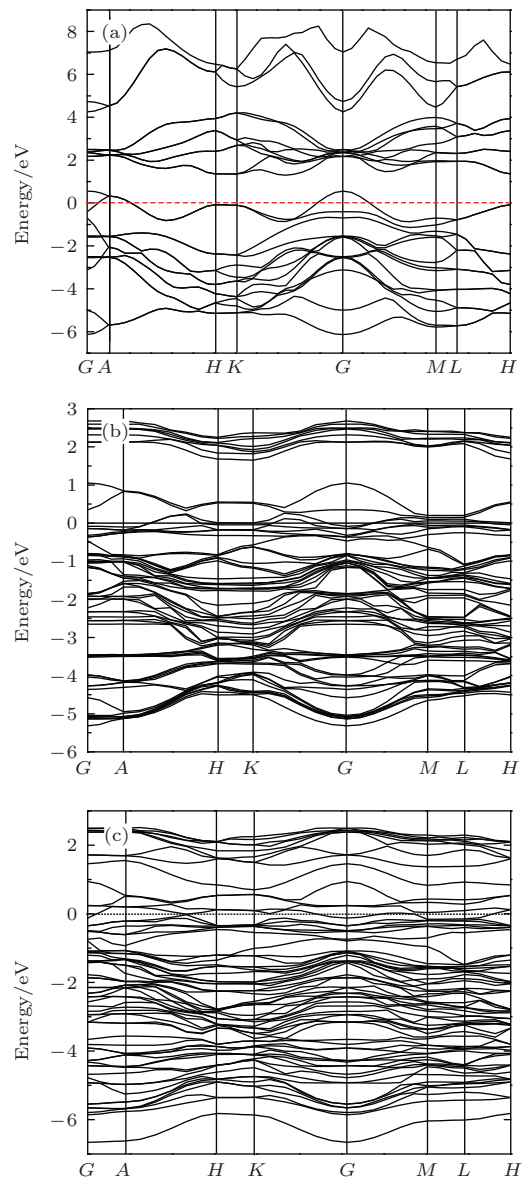


图2 (a) 2H-NbSe<sub>2</sub>的能带结构; (b) NbSe<sub>2</sub>-Ti (Nb/24)的能带结构; (c) NbSe<sub>2</sub>-Ti (*i*<sub>1</sub>/25)的能带结构  
Fig. 2. (a) Band structure of the 2H-NbSe<sub>2</sub>; (b) NbSe<sub>2</sub>-Ti (Nb/24); (c) NbSe<sub>2</sub>-Ti (*i*<sub>1</sub>/25).

掺杂前, 费米能级处于价带顶; 掺杂后费米能级进入了导带, 说明导带底附近的量子态基本已被电子所占据, 发生了载流子的简并化<sup>[20]</sup>. 掺杂改变了晶体的导电特性, 使它表现出金属特性, 导电性能增强.

从玻尔兹曼方程可知, 电导率与费米面处态密度成正比. 为了进一步研究 2H-NbSe<sub>2</sub> 晶体结构中电子密度随能量的分布规律, 以及 Ti 掺杂对 NbSe<sub>2</sub> 晶体结构中电子密度随能量的分布规律的影响, 本文计算了其能带结构相对应的体系的分波态密度 (PDOS) 以及 Ti, Nb 和 Se 各自的 PDOS (低能区态密度不考虑), 分析结果如图 3—图 5 所示.

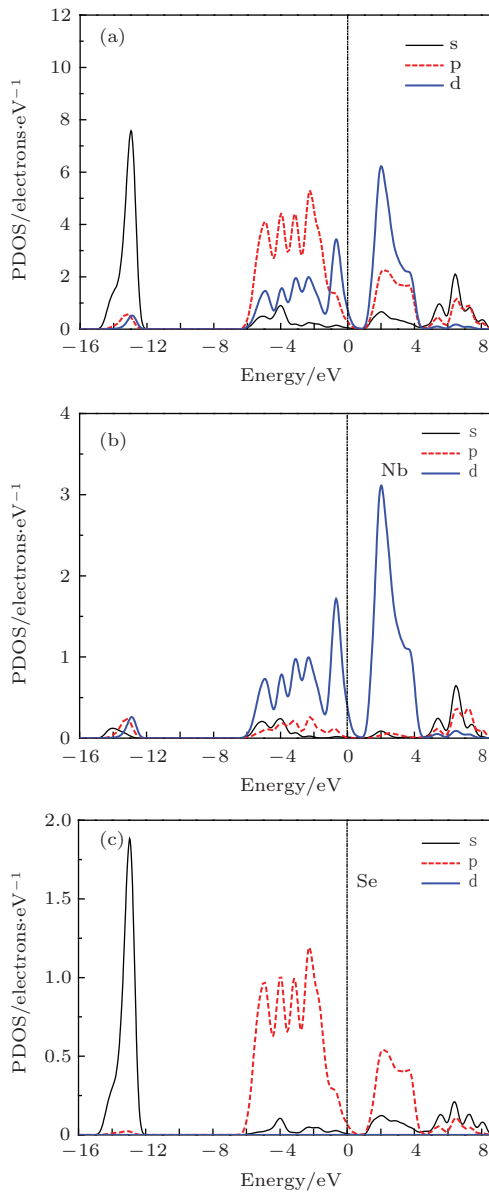


图3 (网刊彩色) 2H-NbSe<sub>2</sub> 及其中原子的分波密度图 (a) 2H-NbSe<sub>2</sub>; (b) Nb; (c) Se  
Fig. 3. (color online) (a) PDOS of the 2H-NbSe<sub>2</sub>, PDOS for (b) Nb and (c) Se of the 2H-NbSe<sub>2</sub>.

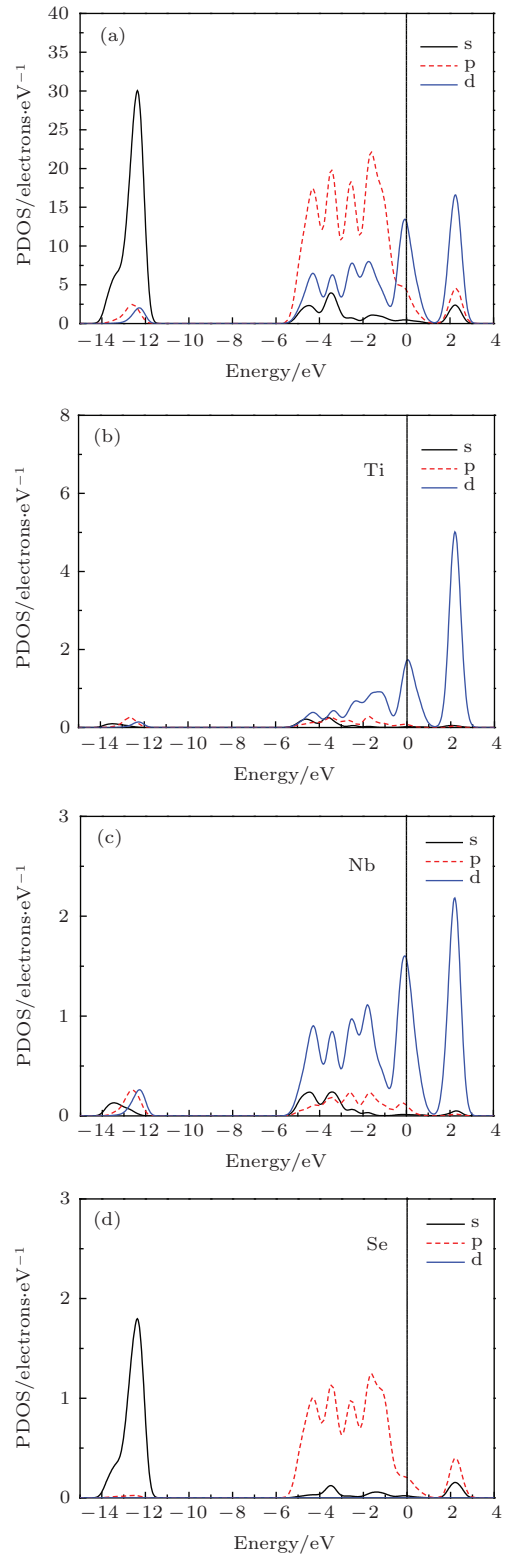


图4 (网刊彩色) NbSe<sub>2</sub>-Ti(Nb/24) 及其中原子的分波态密度图 (a) NbSe<sub>2</sub>-Ti(Nb/24); (b) Ti; (c) Nb; (d) Se  
Fig. 4. (color online) (a) PDOS of the NbSe<sub>2</sub>-Ti(Nb/24), PDOS for (b) Ti, (c) Nb and (d) Se of the NbSe<sub>2</sub>-Ti(Nb/24).

由图3(a)可以看出, -6.5—8.5 eV 范围内能带的峰值位主要来源于 d 态电子和 p 态电子, 该范围

的能带与其他能带之间的相互作用较弱, 对  $2H-NbSe_2$  的整体性能影响较小;  $s$  态电子在费米能级附近贡献较少, 主要分布于  $-12$ — $-15$  eV 范围内; 由图 3(b) 和图 3(c) 可以看出, 靠近费米面能量区域主要贡献来自于 Nb 的 4d 态电子和 Se 的 4p 轨道, 更为重要的是, 它们在费米能附近均有很强的占据, 且轨道电子布局峰起伏基本一致, 这说明它们之间有较强的杂化;  $5$ — $6.5$  eV 较高能量范围内主要来源于 Nb, Se 的  $s, p$  态电子, 且 Nb 的 4d 态电子也贡献了一部分. 由此可见, 穿过费米能级的能带主要是 Nb 的 4d 和 Se 的 4p 态电子贡献, 使得  $NbSe_2$  表现出金属性、导电性.

由  $NbSe_2-Ti$  ( $Nb/24$ ) 以及 Nb, Ti, Se 的分波态密度 (图 4) 可以看出, 费米能级附近能量区域态密度主要来源于 Nb 的 4d, Ti 的 3d 态电子和 Se 的 4p 态电子, 费米能级以下态密度在 Ti 掺杂影响下向费米能级方向移动, 且在费米能级处态密度明显增强;  $-6.0$ — $1$  eV 范围内 Se 的 4p 与 Nb 的 4d, Ti 的 3d 轨道仍存在很强的相互作用;  $5$ — $6.5$  eV 较高能量区域态密度明显向费米能级方向偏移, 使得  $1$ — $3$  eV 区域的态密度明显加强. 综上, 与纯  $NbSe_2$  相比, 掺杂后费米能级附近能量区域的电子态密度增强, 理论上认为 Ti 的掺杂可以使  $NbSe_2$  具有更

优良的金属导电性能.

图 5(a) 为 Ti 进入  $NbSe_2$  晶体 (24-atoms) 的层间隙后与能带结构相对应的体系的 PDOS, 图 5(b)—(d) 为 Ti, Nb 和 Se 各自的 PDOS (低能区态密度不考虑). 可以看出, 费米能级附近能量区域态密度主要由 Nb 的 4d, Se 的 4p 和 Ti 的 3d 轨道贡献, 费米能级以下态密度在 Ti 掺杂影响下向费米能级方向偏移, 且在费米能级附近态密度明显增强; 与纯  $NbSe_2$  相比, 掺杂后,  $5$ — $6.5$  eV 较高能量区域峰向费米能级方向偏移,  $1$ — $3$  eV 区域的态密度明显加强;  $-6.0$ — $3$  eV 范围内, Se 的 4p 与 Nb 的 4d, Ti 的 3d 轨道存在很强的相互作用. 综上, Ti 的掺杂造成导带与价带宽度展宽, 使整体态密度明显移向高能方向, 导致费米能级向导带方向移动; 同时, 费米能级附近的能带结构发生明显变化. 分析其原因认为 Ti 原子替换 Nb 原子进入  $NbSe_2$  晶格后, 与周围邻近原子发生相互作用 Ti 原子的电子对轨道的占据引起电子波函数交叠而影响了纳米线费米能级附近的能带结构. 与纯  $NbSe_2$  以及 Ti 替代 Nb 的掺杂相比, 间隙掺杂后费米能级附近能量区域的电子态密度明显增强. 所以可以认为, Ti 的两种掺杂具有类似的金属导电性能, 且优于纯  $NbSe_2$ .

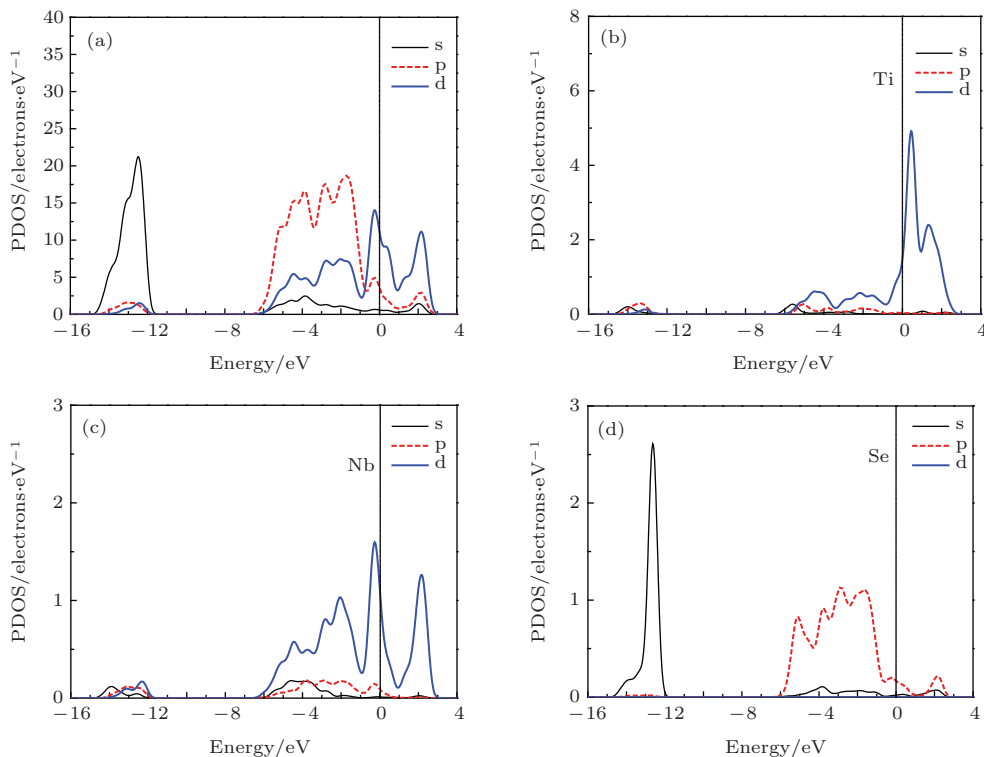


图 5 (网刊彩色)  $NbSe_2-Ti$  ( $i_1/25$ ) 及其原子的分波态密度图 (a)  $NbSe_2-Ti$  ( $i_1/25$ ); (b) Ti; (c) Nb; (d) Se

Fig. 5. (color online) (a) PDOS of the  $NbSe_2-Ti$  ( $i_1/25$ ) PDOS for (b) Ti, (c) Nb and (d) Se of the  $NbSe_2-Ti$  ( $i_1/25$ ).

根据材料物理学理论, 材料的导电性能可以用电导率来表征, 材料的电导率公式  $\sigma = nq\mu$  (其中  $n$  为载流子浓度,  $q$  为载流子所带电量,  $\mu$  为载流子迁移率), 以及根据粉体电阻公式  $\sum R_g + \sum R_c + \sum R_b$  (式中  $\sum R_g$ ,  $\sum R_c$  分别为导电粉末的自身电阻及导电粉末直接接触电阻,  $\sum R_b$  为夹层接触时的位垒电阻) 来表征. 事实上, 对于不同的掺杂量, 费米面进入导带的程度也不同, 进入导带中的相对电子数浓度  $n$  也不相同. 随着 Ti 掺杂浓度的提高, 导电载流子 (电子) 浓度  $n$  逐渐增加,  $\sum R_g$  减小, 此时  $\sum R_g$  起主导作用, 从而导致粉末电阻随掺杂浓度的升高而减小. 另外, 电导率不仅与相对电子浓度有关, 还与材料的电子迁移率有关, 随着掺杂浓度的提高, 载流子和杂质相遇的机会越来越多, 杂质离子对载流子的散射加强, 影响了载流子的迁移率  $\mu$ , 迁移率会随着掺杂浓度的增加而下降. 这是由于当掺杂原子进入晶格后, 掺杂原子会在晶体内部形成局域带电中心, 对运动至其周围的载流子有库仑力的作用, 成为载流子散射的附加场, 对载流子的散射和迁移率造成影响, 即二硒化铌中钛掺杂的电导率存在理论上限.

## 4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 计算了理想 2H-NbSe<sub>2</sub> 和 Ti 掺杂 2H-NbSe<sub>2</sub> 晶体的几何结构及电子结构. 具体的工作可以归纳为: 首先, 对 2H-NbSe<sub>2</sub> 的几何结构进行优化, 并设计 Ti 掺杂的位置; 其次, 以可行的掺杂结构为基础, 利用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 程序模块, 对 Ti 掺杂前后超胞的能带图、态密度及分波态密度图进行分析, 从理论上预测了 Ti 掺杂 2H-NbSe<sub>2</sub> 结构的变化情况和电子结构特征, 以及 Ti 掺杂所引起的 2H-NbSe<sub>2</sub> 导电性能的变化. 结果表明, NbSe<sub>2</sub> 是具有金属导电性的化合物, 且 Ti 的掺杂使费米能级上移, 导电性能增强. 这为 Ti 掺杂

NbSe<sub>2</sub> 摩擦导电性能的可行性实验研究提供了理论基础.

## 参考文献

- [1] Xiao D, Liu G B, Feng W X, Xu X D, Yao W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802
- [2] Song S S, Howard S, Liu Z J, Afusat O 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 041115
- [3] Chang K, Chen W X 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 17175
- [4] Xu J, Tang H, Chu Y Q, Li C S 2015 *RSC. Adv.* **5** 48492
- [5] Tenne R 1995 *Adv. Mater.* **7** 965
- [6] 津田裕裕子, 松永が長いです 1978 固体潤滑ハンドブック (Vol.1) (Beijing: Mechanical Industry Press) p268 (in Chinese) [津谷裕子, 松永正久 1978 固体潤滑手册 (第一版)(北京: 机械工业出版社) 第 268 页]
- [7] Rowe G W 1960 *Wear* **3** 274
- [8] Winer W O 1967 *Wear* **10** 422
- [9] Qin X P, Ke P L, Wang A Y, Kim K H 2013 *Surf. Coat. Technol.* **228** 275
- [10] Wang Z G, Su Q L, Yin G Q, Shi J, Deng H Q, Guan J, Wu M P, Zhou Y L, Lou H L, Fu Y Q 2014 *Mater. Chem. Phys.* **147** 1068
- [11] Snure M, Kumar D, Tiwari A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 012510
- [12] Zheng S W, He M, Li S T, Zhang Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 087101
- [13] Wang Y Z, Xu Z P, Zhang W X, Zhang X, Wang Q, Zhang L 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 237101 (in Chinese) [王永贞, 徐朝鹏, 张文秀, 张欣, 王倩, 张磊 2014 物理学报 **63** 237101]
- [14] Koh Y Y, Kim Y K, Jung W S 2011 *Phys. Chem. Solids* **72** 565
- [15] Iavarone M, Karapetrov G, Fedor J 2010 *Phys.: Condens. Matter.* **22** 015501
- [16] Wu M S, Xu B, Liu G, Ouyang C Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 037103 (in Chinese) [吴木生, 徐波, 刘刚, 欧阳楚英 2013 物理学报 **62** 037103]
- [17] Hammer B, Hansen L B, Norskov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413
- [18] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [19] Zheng S W, Fan G H, He M, Zhao L Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 057102 (in Chinese) [郑树文, 范广涵, 何苗, 赵灵智 2012 物理学报 **61** 057102]
- [20] Sun J, Wang H T, He J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125132

# First-principles study on the electronic structure of Ti-doped NbSe<sub>2</sub>\*

Xu Jing<sup>1)</sup> Liang Jia-Qing<sup>1)</sup> Li Hong-Ping<sup>1)</sup> Li Chang-Sheng<sup>1)†</sup>  
Liu Xiao-Juan<sup>2)</sup> Meng Jian<sup>2)</sup>

1) (School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

2) (Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130023, China)

( Received 5 May 2015; revised manuscript received 8 June 2015 )

## Abstract

Layered transition metal dichalcogenides (LTMDs) have renewed interest as electronic materials, but the poor conductivities hinder their further development. Chemical doping can often significantly modify atomic structures and electronic functionalities of a wide range of materials and thus acts as one of the most effective ways to precisely tune material properties for technological application. Here, the geometries and band structures as well as the densities of states of pure NbSe<sub>2</sub> and Ti-doped NbSe<sub>2</sub> nanostructure are studied by employing the *ab-initio* plane-wave ultra-soft pseudo potential technique based on the density functional theory. We optimize the ground state of NbSe<sub>2</sub> in the layered structure by using the generalized gradient approximation for the exchange-correlation potential. The computational structural parameters are in good agreement with experimental values within 2.5%. To investigate the stability of the doped system with changing the concentration of Ti atoms,  $2 \times 2 \times 1$  2H-NbSe<sub>2</sub> supercells are taken into consideration. Meanwhile, we consider a total of three possible Ti-doping models: substitution, intercalation, and embedded model, and investigate the energy band diagrams, state densities and densities of partial wave state diagram before and after the doping. The results show that the energy electron density of states reaches a higher peak, and the band structure near Fermi level ( $E_F$ ) is changed obviously, resulting in the variations of the band gap and  $E_F$  position and then the increase of electronic conductivity after doping. In addition, our calculations also predict that the electron transport properties can be enhanced by doping Ti and it can be regarded as a useful way to tailor electronic states so as to improve electron transport properties of 2H-NbSe<sub>2</sub>. Such a remarkable modification of electronic structure of 2H-NbSe<sub>2</sub> by chemical doping offers an additional way of modulating performances of LTMDs and developing new electrical contact composite materials.

**Keywords:** NbSe<sub>2</sub>, doping, electronic structure, first principles calculation

**PACS:** 71.15.-m, 71.15.Mb, 72.15.-v

**DOI:** 10.7498/aps.64.207101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51302112), the Nature Science Foundation of Jiangsu Colleges and Universities, China (Grant No. 14KJB430009), and the Jiangsu Graduate Student Innovation Project, China (Grant No. CXZZ13\_0669).

† Corresponding author. E-mail: [xjing@ujs.edu.cn](mailto:xjing@ujs.edu.cn)