

插层化合物 Li_xTiS_2 中 Li 离子-空位二维有序 结构稳定性的第一性原理研究*

宋庆功^{1)†} 姜恩永¹⁾ 裴海林³⁾ 康健海³⁾ 郭 英²⁾

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, 天津 300300)

3) 河北工业大学理学院, 天津 300130)

(2006 年 11 月 17 日收到, 2007 年 1 月 26 日收到修改稿)

根据局域密度近似下的密度泛函理论, 用第一性原理方法对 TiS_2 , LiTiS_2 和 Li_xTiS_2 ($x = 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4$) 有序系统进行了几何优化和总能量计算. 将计算结果与已有的实验和理论结果进行了对比, 得到的归一化结构参量增量 Δa_0 和 Δc_0 随离子浓度单调地增加, 与实验结果符合较好. Li_xTiS_2 ($x = 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4$) 有序结构的形成能均小于零, 表明这些结构的稳定性. 具有 $\sqrt{3}a_0 \times a_0$ 有序结构的 $\text{Li}_{1/2}\text{TiS}_2$ 系统的形成能最低、结构最稳定. 研究结果表明, 对上述系统使用局域密度近似下的密度泛函理论是合理的.

关键词: Li_xTiS_2 , 有序结构, 第一性原理计算, 密度泛函理论

PACC: 6150K, 6460C, 6185

1. 引 言

过渡金属二硫族化合物 TiS_2 具有典型的层状结构, 在 S-Ti-S 夹层中除了离子键吸引外, 还显示出较强的共价键性质, 而夹层之间则为较弱的 van der Waals 结合^[1]. Kim 等^[2]研究发现, 夹层间的相互作用约为夹层内相互作用的 1/10—1/20. 因此, 常将夹层间的空间称为 van der Waals 间隙, 其他原子、分子易插入这种间隙形成插层化合物. Li 插入 TiS_2 形成插层化合物 Li_xTiS_2 ($0 < x \leq 1$). 近年来, Li_xTiS_2 作为可再充电 Li 离子电池电极材料受到了广泛关注^[1-6]. 最近, 关于纳米晶和非晶结构的 Li_xTiS_2 二维离子导电性的研究受到高度重视^[3, 4]. 研究发现, 尽管 Li_xTiS_2 具有三维结构, 但却呈现良好的二维离子导电性, Li 离子具有很大迁移率, 甚至被称为二维液体^[3-8]. 对 Li_xTiS_2 ($0 < x \leq 1$) 以及相关的过渡金属二硫族化合物的插层化合物的研究证实, 这种系统是稳定的, 在一定温度下发生插层离子-空位的无序-有序相变, 形成二维有序结构^[7, 8]. 因此, 此类材

料既可以作为低维离子导电材料的研究开发对象, 也可以作为低维有序-无序相变的典型实例. 最近, 研究者分别从插入的 Li 原子周围的化学键^[2]、构型与结构相变的相互作用^[5]、Li 原子的动能^[9]、电荷转移和电子结构^[10]等方面对 Li_xTiS_2 材料进行了研究. 本文旨在对 Li 离子-空位二维有序结构的稳定性进行研究.

2. 理论模型与方法概述

插层化合物具有多型结构. 在碱金属插层化合物 $M_x\text{TiS}_2$ 的 van der Waals 间隙中, 金属元素 M 既可占据八面体间隙位, 形成 1T 型插层化合物; 也可占据四面体间隙位, 形成 2H 型插层化合物. 理论和实验研究表明, Li 离子优先占据较大的八面体间隙, 形成 1T 型插层化合物^[1-4]. 文献[11, 12]曾根据 1T 型插层化合物中插层离子相互作用特点和有序-无序相变的事实, 采用平面三角晶格气体模型, 用密度波理论 (即原子位形概率波理论) 对 van der Waals 间隙中插层离子的二维有序结构进行预测, 确定了三角晶格的 Brillouin 区高对称点有序波矢驱动的二维

* 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) 和天津市自然科学基金 (批准号 043602911) 资助的课题.

† E-mail: qgsong@cauc.edu.cn

有序基态结构. 它们分别是 $M_{1/4}\text{TiS}_2$ 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, 以及相分离结构, 其中 a_0 是六方结构母体 ab 面的晶格常数. 1T型碱金属插层化合物 Li_xTiS_2 的特点, 决定了 Li 离子二维运动的特性, 但事实上这种离子仍然处于三维晶体中. 只不过理想情况下晶体系统关于 Li 离子运动的 ab 平面对称的, 特别是 Li 离子受到的作用也是对称的. 这等效于 Li 离子只受到 ab 面内的二维作用. 反过来, 将上述的二维有序结构沿 c 轴、以晶格常数 c_0 为周期排列, 就形成相应的三维结构. LiTiS_2 的三维最小周期单元如图 1 所示, 其他典型结构 ($x = 0, 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4$) 均可由此结构演变而来. 这便于应用已有的理论和方法进行研究.

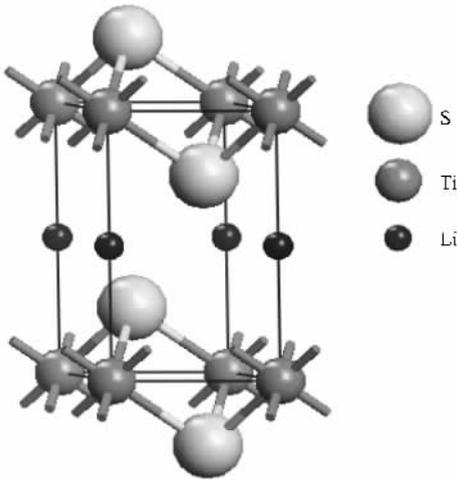


图 1 LiTiS_2 的最小周期单元

在用密度波理论确定上述基态结构时, 主要依据了系统在无相具有对称性来判定 k 空间 Brillouin 区高对称点为可能的能量极值点. 事实上, 系统能量在这些高对称点的极值性质既与材料中元素种类有关, 也与元素含量有关. 因此, 对某种特定材料, 必须进行第一性原理计算才能更有效地确定其基态性质, 进而定量研究有序结构的稳定性.

根据密度泛函理论 (DFT), 描述晶体基态性质的物理量可以表示为电荷密度 ρ 的泛函. 据此, 晶体系统的总能量 $E(\rho)$ 可表示为: 密度为 ρ 、无相互作用粒子的动能项, 源于 Coulomb 相互作用的静电势能项, 所有多体作用 (特别是包含了交换-关联作用) 项之和. 选取正交归一化分子轨道波函数为基组, 在局域密度近似 (LDA) 或广义梯度近似 (GGA) 下导出 Kohn-Sham 方程, 利用其本征值给出系统的总能量表达式. 由此可以计算系统的总能量.

根据系统的特点, 在实际计算中选用 LDA 下的 Ceperley 和 Alder (CA)-Perdew 和 Zunger (PZ) 交换-关联势^[13,14], 用实空间超软赝势 (ultrasoft pseudopotentials) 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 Li_xTiS_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, 我们选取各个系统的最小周期单元作为进行几何优化的晶胞, 能量截断值统一取为 310.0 eV. 软件系统根据所建晶胞大小自行调节 k 点的数目, 具体情况如表 1 所列. 收敛精度如下: 原子平均能量为 1.0×10^{-5} eV; 最大作用力为 0.3 eV/nm, 最大应力为 0.05 GPa, 原子最大位移为 1.0

表 1 k 点的选取情况

系 统	TiS_2	$\text{Li}_{1/4}\text{TiS}_2$	$\text{Li}_{1/3}\text{TiS}_2$	$\text{Li}_{1/2}\text{TiS}_2$	$\text{Li}_{2/3}\text{TiS}_2$	$\text{Li}_{3/4}\text{TiS}_2$	LiTiS_2
k 点数目	$9 \times 9 \times 6$	$4 \times 4 \times 4$	$5 \times 5 \times 4$	$4 \times 7 \times 4$	$5 \times 5 \times 4$	$4 \times 4 \times 4$	$9 \times 9 \times 4$

$\times 10^{-4}$ nm. 利用 BFGS 算法进行几何结构优化, 并计算各系统的总能量.

计算中参考的晶体结构数据如下: TiS_2 的空间群为 $P\bar{3}m1$, 晶格参量 $a_0 = b_0 = 0.3408$ nm, $c_0 = 0.5669$ nm^[15]; LiTiS_2 的空间群为 $P\bar{3}m1$, 晶格参量 $a_0 = b_0 = 0.3455$ nm, $c_0 = 0.6195$ nm^[16]. 我们以这些数据为参考初始值, 在上述条件下进行迭代计算, 直至达到规定的收敛精度.

3. 结果及讨论

3.1. 几何结构

利用上述理论和方法, 对根据已有材料设计软件 CASTEP 的功能进行调试, 通过反复的迭代计算, 对所列 7 种结构均取得了理想的收敛结果. 将用

DFT-LDA 方法计算得到的几何结构参量值列于表 2 中. 为了便于对比, 也将实验结果^[14]、Hartree-Fock 与 Perdew-Wang 混合 (HFPW) 方法^[4] 和 Perdew-Wang

GGA (PWGGA) 方法^[17] 的理论计算结果也一并列于表 2 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	实验值		HFPW		PWGGA		DFT-LDA	
	a_0	c_0	a_0	c_0	a_0	c_0	a_0	c_0
0	0.3408	0.5669	0.3423	0.5688	0.3434	0.5669	0.3325	0.5606
1/4	—	—	0.3447	0.6162	0.3425	0.6242	0.3326	0.5867
1/3	0.342	0.611	0.3433	0.6031	0.3437	0.6129	0.3330	0.5897
1/2	—	—	—	—	—	—	0.3333	0.5991
2/3	0.343	0.617	0.3406	0.6099	0.3436	0.6114	0.3338	0.6001
3/4	—	—	—	—	—	—	0.3343	0.6013
1	0.3459	0.6188	0.3496	0.6153	0.3497	0.6173	0.3355	0.6028

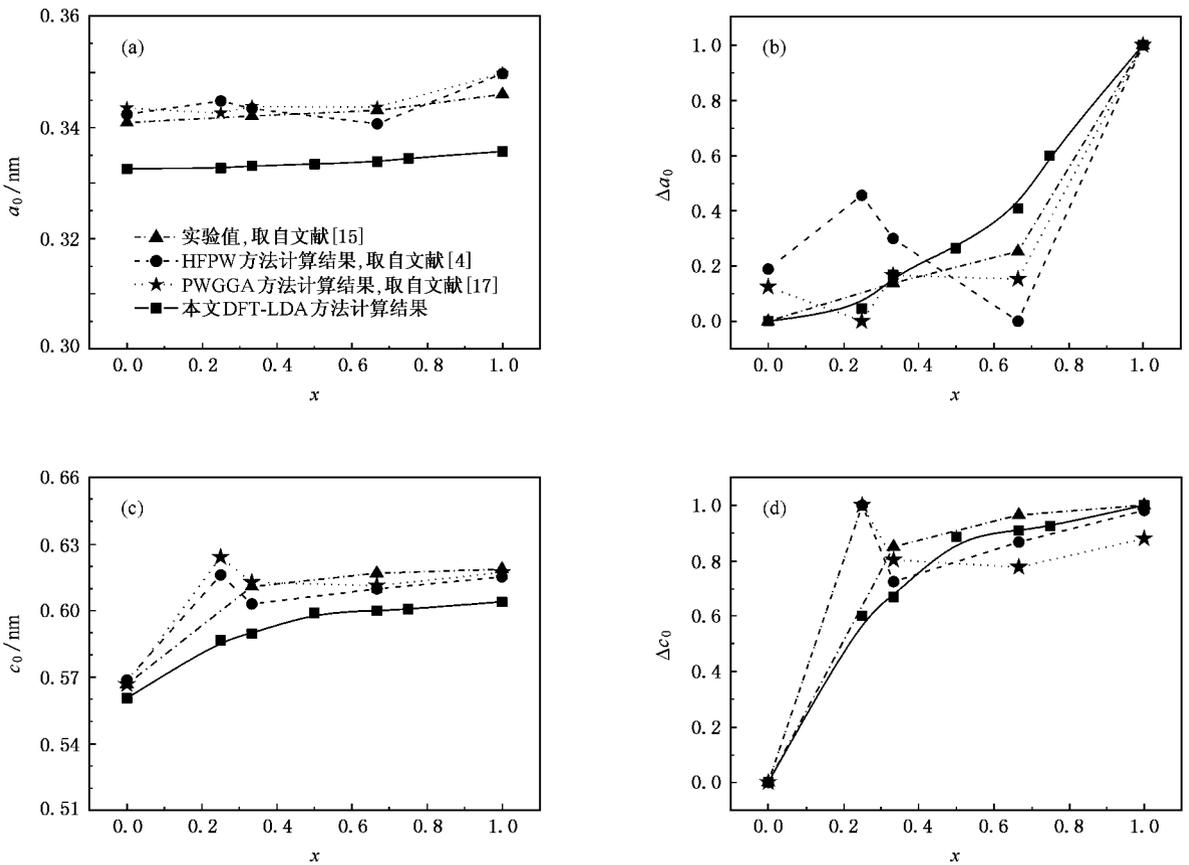


图 2 晶格参量 a_0 , Δa_0 , c_0 , Δc_0 与离子浓度 x 的关系 (a) a_0 - x 关系 (b) Δa_0 - x 关系, (c) c_0 - x 关系 (d) Δc_0 - x 关系

计算结果表明, a_0 和 c_0 均随 Li 离子浓度的增加而单调增加. 这与实验数据的变化趋势一致. 如果将数据归一化, 理论结果与实验值符合很好, 特别是 Δc_0 - x 曲线与文献 [18] 中由实验数据拟合结果极为相似. 再者, $x = 1/4$ 时, 本文的结果比文献 [4] 中 HFPW 方法的结果和文献 [17] 中的 PWGGA 方法的

结果均有所改善. $x = 1/2$ 时, 插层离子有序化形成的晶体虽属于单斜晶系, 但是这种结构是由母体 TiS_2 或 LiTiS_2 演变而来的, 归属于 Li_xTiS_2 系列顺理成章. 本文中 $x = 3/4$ 的理论计算结果, 也与其他系统的理论计算结果和实验结果相符.

此前有人认为, 纯 DFT 方法与 Hartree-Fock

(HF) 和 DFT 混合(HFPW)方法有较大的差别. Bredow 等^[4]的研究表明,两者差别不大.本文用 DFT-LDA 方法对 Li_xTiS_2 晶体系统进行计算的结果进一步支持了 Bredow 等的观点.就本文的结果而言,如果依据归一化的几何结构参量,则纯 DFT-LDA 方法有明显的优势,也好于纯 DFT-GGA(PWGA)方法.

Bredow 等^[4]进行的理论研究证实,离子浓度较低时(如 $x = 1/4$),Li 提供的单个电子在单个 Ti 原子附近具有较大的局域性. Kim 等^[2]证实, Li 与 S 之间存在较强的共价键.因此,本文所用的 LDA 应是适合的.徐晓光等^[19,20]用同样的软件对 Mg 掺杂插层化合物 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 的晶体结构和电子结构进行研究也取得了令人满意的结果;郝彦军等^[21]在 LDA 下,对 c-BN 的弹性常数和热力学性质进行的第一性原理计算给出了令人满意的结果.而在另外一些研究中, LDA 则表现出一定的局限性,需要进行修正^[22].我们认为,对于较大的离子浓度(如 $x = 3/4$), GGA 可能比 LDA 更适合,这仍需要进一步研究.

尽管本文所用 DFT-LDA 方法对 Li_xTiS_2 晶体系统的典型结构取得了较好的一致性,但理论值普遍低于实验值(约 3%).分析其原因,本文的理论计算结果是绝对零度下的晶体几何结构参量;而实验数据则来自有限温度下的实验测试.因此,两者之间存在差异是必然的.当然也可能是方法本身存在不足,如赝势及截断能的选取等.这一问题正在探索中.

总之,对 Li_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. 形成能

选取有序结构最小周期单元后,利用 BFGS 算法计算得到母体 TiS_2 和插层化合物 Li_xTiS_2 ($x = 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 1$)的有序结构系统的总能量.以 TiS_2 最小周期单元为参考,将上述各系统的总能量折算为 E_1 ,如表 3 所列.定义有序结构的形成能^[23]为

$$\Delta E = E_1 - xE_{\text{LiTiS}_2} - (1-x)E_{\text{TiS}_2}. \quad (1)$$

由总能量计算出各个有序结构的形成能(表 3)绘出形成能曲线如图 3 所示.从图 3 可以看出,就形成能而言, $x = 1/2$ 对应的 $\sqrt{3}a_0 \times a_0$ 结构最稳定; $x = 2/3$ 对应的 $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ 结构次之; $x = 1/3$ 对应的 $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ 结构再次之.如果从有序系统与无序系统的能量差来考虑,上述结果也有明确的物理意义.对 Li_xTiS_2 ($x = 0, 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 1$)系统而言, TiS_2 和 LiTiS_2 是两个极端情况.以 E_{TiS_2} 和 E_{LiTiS_2} 系统的能量值为端点连线,如图 4 所示.再将各 Li_xTiS_2 ($x = 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4$)有序系统的能量值标于图 4 中,这些点基本上位于连线的两侧.由此可见,这 7 个晶体系统的总能量基本为线性关系.

表 3 总能量与形成能

x	0	1/4	1/3	1/2	2/3	3/4	1
E_1/eV	-2163.9085	-2211.4801	-2227.3293	-2259.0430	-2290.7213	-2306.5396	-2354.0203
$\Delta E/\text{eV}$	0	-0.04361	-0.05025	-0.07857	-0.07154	-0.04728	0

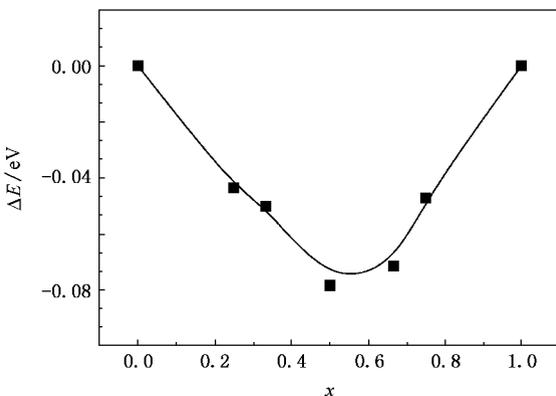


图 3 有序结构的形成能 ΔE 与离子浓度 x 的关系

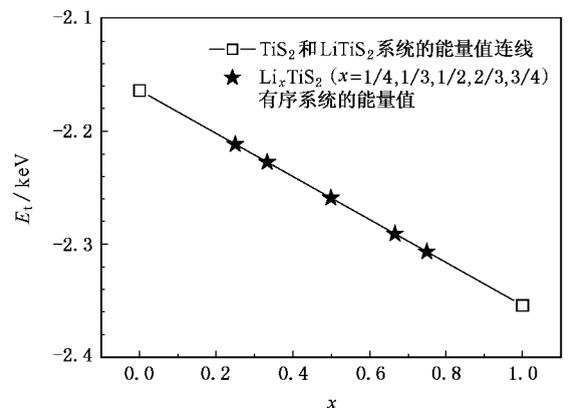


图 4 总能量 E_1 与离子浓度 x 的关系

无序状态下, Li 占据各个八面体间隙的概率均等. 因此, 我们假设 Li_xTiS_2 ($x = 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4$) 无序系统的总能量随 Li 离子浓度的增加呈线性变化, 可以表示为

$$E_d = E_{\text{TiS}_2} + x(E_{\text{LiTiS}_2} - E_{\text{TiS}_2}). \quad (2)$$

在相同离子浓度下, 有序系统与无序系统的能量差为

$$\Delta E' = E_1 - E_d. \quad (3)$$

事实上 (3) 式与 (1) 式等价. 因此, 可以判断 Li_xTiS_2 ($x = 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4$) 形成的有序结构为基态结构. 但由于这些有序结构的形成能较小 ($|\Delta E'| < 0.1 \text{ eV}$), 系统在通常温度下难以处于有序态, 而是处于无序态. 这有利于离子二维运动、离子导电的产生.

4. 结 论

依据基于 DFT 的第一性原理赝势方法, 采用 LDA 对 Li_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较好, 表明采用 LDA 研究 Li_xTiS_2 系统的几何结构是合理的. 对能量的计算表明 Li_xTiS_2 ($x = 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4$) 形成的有序结构为基态, 其中 $\text{Li}_{1/3}\text{TiS}_2$ 在低温下形成的 $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ 结构早已被发现. 根据本文的计算结果, 可以预计 $\text{Li}_{1/4}\text{TiS}_2$ 在低温下形成 $2a_0 \times 2a_0$ 结构, $\text{Li}_{1/2}\text{TiS}_2$ 在低温下形成 $\sqrt{3}a_0 \times a_0$ 结构等等. 由于这些有序结构的形成能绝对值较小, 通常情况下 Li 离子可呈无序态, 利于离子二维运动、离子导电的产生.

- [1] Yoffe A D 1990 *Solid State Ionics* **39** 1
- [2] Kim Y S, Koyama Y, Tanaka I, Adachi H 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 6440
- [3] Winter R, Heitjans P 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 6108
- [4] Bredow T, Heitjans P, Wilkening M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 115111
- [5] Vakarin E V, Badiali J P 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 7721
- [6] Vakarin E V, Badiali J P, Levi M D, Aurbach D 2001 *Phys. Rev. B* **63** 014304
- [7] Thompson A H 1978 *Phys. Rev. Lett.* **40** 1511
- [8] Hallak H A, Lee P A 1983 *Solid State Commun.* **47** 503
- [9] Kosidowski L, Powell A V, Mayers J 1998 *Physica B* **241—243** 335
- [10] Julien C M 2003 *Mater. Sci. Eng. R* **40** 47
- [11] Song Q G, Liu J N, Gu B L 1993 *Sci. China A* **36** 191
- [12] 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]
- [13] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [14] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [15] Dahn J R, McKinnon W R, Haering R R, Buyers W J L, Powell B M 1980 *Can. J. Phys.* **58** 207
- [16] Whittingham M S, Gamble F R 1975 *Mater. Res. Bull.* **10** 363
- [17] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [18] Wang J C 1990 *Solid State Ionics* **40/41** 548
- [19] Xu X G, Wei Y J, Meng X, Wang C Z, Huang Z F, Chen G 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 210 (in Chinese) [徐晓光、魏英进、孟醒、王春忠、黄祖飞、陈岗 2004 物理学报 **53** 210]
- [20] 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]
- [21] Hao Y J, Cheng Y, Wang Y J, Chen X R 2007 *Chin. Phys.* **16** 217
- [22] Lü T Y, Huang M C 2007 *Chin. Phys.* **16** 62
- [23] Wolverton C, Zunger A 1999 *J. Power Sour.* **81—82** 680

First principles computational study on the stability of Li ion-vacancy two-dimensional ordered structures in intercalation compounds Li_xTiS_2 *

Song Qing-Gong^{1,2)†} Jiang En-Yong¹⁾ Pei Hai-Lin³⁾ Kang Jian-Hai³⁾ Guo Ying²⁾

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 *College of Science , Civil Aviation University of China , Tianjin 300300 , China)*

³ *College of Science , Hebei University of Technology , Tianjin 300130 , China)*

(Received 17 November 2006 ; revised manuscript received 26 January 2007)

Abstract

Geometry optimization and total energy computation were carried out for TiS_2 , LiTiS_2 and intercalation compound Li_xTiS_2 ($x = 1/4 , 1/3 , 1/2 , 2/3 , 3/4$) ordered systems using first principles method based on local density approximation to density-functional theory. The computation results for these systems have been compared with other experimental and theoretical results available in the literature. The normalized increments of lattice parameters Δa_0 and Δc_0 increase monotonically with the increasing concentration of Li ion. The curves show good agreement with lattice parameters obtained from experiment. The formation energies of ordered systems Li_xTiS_2 ($x = 1/4 , 1/3 , 1/2 , 2/3 , 3/4$) are all negative , indicating their stability at low temperature. The formation energy of $\text{Li}_{1/2}\text{TiS}_2$ system with $\sqrt{3}a_0 \times a_0$ ordered structure is the lowest , implying the most stable structure. The results have shows that the local density approximation to density-functional theory can reasonably be applied to TiS_2 , LiTiS_2 and intercalation compound Li_xTiS_2 ($x = 1/4 , 1/3 , 1/2 , 2/3 , 3/4$) ordered systems.

Keywords : Li_xTiS_2 , ordered structure , first principles calculation , density-functional theory

PACC : 6150K , 6460C , 6185

* Project supported by the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 20020056018) , the Education Research Foundation of Civil Aviation Administration of China (Grant No. 01-3-18) and the Natural Science Foundation of Tianjin , China (Grant No. 043602911) .

† E-mail : qgsong@cauc.edu.cn