

插层化合物 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 电子结构的 第一性原理研究*

宋庆功^{1)†} 王延峰²⁾ 宋庆龙³⁾ 康建海¹⁾ 褚 勇²⁾

1) 中国民航大学理学院, 天津 300300)

2) 河北工业大学理学院, 天津 300130)

3) 唐山师范学院数学与信息科学系, 唐山 063000)

(2008 年 4 月 11 日收到, 2008 年 7 月 15 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 选用局域密度近似对 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 及 TiSe_2 的几何结构进行了优化和总能量计算. 计算得到的晶格常量与实验结果符合较好, 负的形成能表明有序 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 系统的稳定性. 布居数、键长、能带结构和态密度的计算结果显示: Ag 以较强的离子性结合于 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 中. Ag 的插入使得半金属性的 TiSe_2 变为金属性的 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$, 导电性质得到明显改善.

关键词: $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$, 电子结构, 插层化合物, 第一性原理计算

PACC: 7125X, 8120V, 6185

1. 引 言

自 20 世纪 60 年代以来, TiSe_2 以其典型的层状结构和各向异性一直受到研究者的关注^[1]. 在 Se-Ti-Se 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 作用, 形成开放的 van der Waals 间隙. 在这些间隙中可插入其他原子或分子, 获得具有不同物性的插层化合物, 其中不乏具有广泛应用价值的新型材料, 例如 Co_xTiSe_2 , Cr_xTiSe_2 (x 为插入物质的含量, $0 < x < 1$)^[2,3].

最近, Morosan 等^[4]发现 Cu 插入 TiSe_2 形成的插层化合物 Cu_xTiSe_2 具有超导电性, 这进一步引起了人们对这类材料研究的兴趣. Qian 等^[5]研究了 $\text{Cu}_{0.07}\text{TiSe}_2$ 的电子结构, 结果显示 Cu 提供额外电子使系统的化学势升高, 导致系统的 Brillouin 区高对称点 L 处的电子填充率增加, 系统由半金属性向金属性转化. Ag 与 Cu 同族, 插层化合物 Ag_xTiSe_2 自然受到研究者的重视. 近几年来, 已有研究者对

Ag_xTiSe_2 ($0 < x < 1$, 多数为 $x = 1/4$) 的电学性质^[6]、高温相的动力学性质^[7]、电荷密度波^[8]以及插入的 Ag 原子对声子谱的影响^[9]等进行了实验研究. 基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算研究作者至今还未见报道. 本文采用平面波赝势方法研究了 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 的电子结构, 并与 TiSe_2 进行了对比, 以期获得对材料研究有指导意义的信息.

2. 理论模型与计算方法

2.1. 模型构建

TiSe_2 具有典型的 CdI_2 六角结构, 空间群为 $P\bar{3}m1$ 结构如图 1(a) 所示, 原子坐标预设为 $\text{Ti}(0, 0, 0)$, $\text{Se}(1/3, 2/3, 1/4)$, $(2/3, 1/3, 3/4)$. 根据密度波理论研究的结果^[10]可知, $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 可能的稳定结构是在原母体 CdI_2 型晶胞基础上, 由 Ag 离子和空位有序化形成的 $2 \times 2 \times 1$ 超结构. 据此建立的晶胞模型结构如图 1(b) 所示.

* 中国民用航空总局教育研究基金 (批准号 03-3-07) 和中国民航大学科研基金 (批准号 05YK26S) 资助的课题.

† E-mail: qgsong@cauc.edu.cn

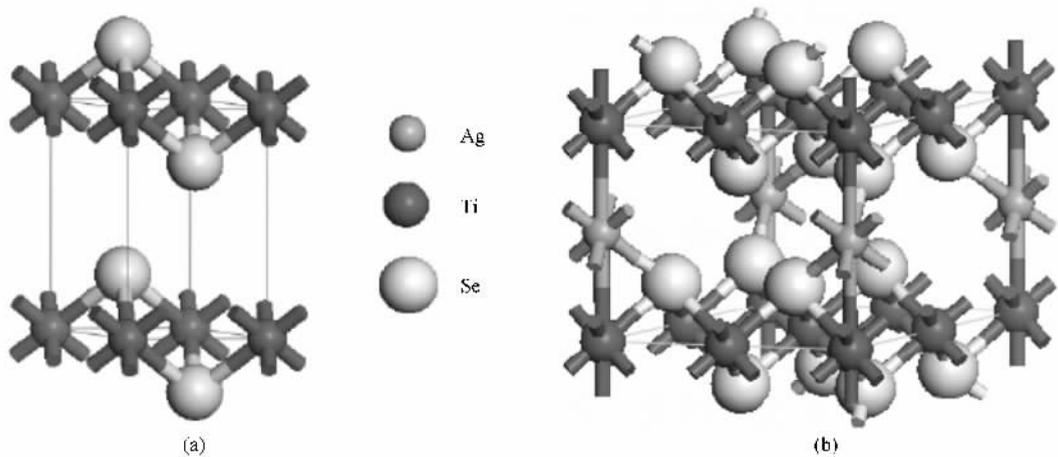


图1 TiSe_2 和 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 的最小周期单元 (a) TiSe_2 (b) $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$

2.2. 计算方法与过程

我们采用基于 DFT 的第一性原理方法,用 CASTEP 软件^[11]完成了计算和分析.首先对 TiSe_2 和 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 的最小周期单元进行了几何结构优化,据此确定其他物理性能的计算方案.实际的几何结构优化分别选用了局域密度近似(LDA)方案和广义梯度近似(GGA)方案.结果表明,LDA 方案效果较好.因而,本文选用 LDA 方案进行计算,其中交换-关联势采用了由 Ceperley 和 Alder^[12]提出数值表述后经 Perdew 和 Zunger^[13]参数化的 CA-PZ 交换-关联势,电子与离子和空位的相互作用势采用了超软赝势^[14].事实上,这种 LDA 方案已被证实是研究该类低离子浓度插层化合物结构和性质行之有效的计算方案^[15,16].

由于插层化合物 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 与母体 TiSe_2 结构上有较大差异,我们选取该系统的最小周期单元作为进行几何优化的晶胞,能量截断值统一选取为 310.0 eV.软件系统根据所建晶胞大小自行调节 k 点的数目,对 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 为 $4 \times 4 \times 4$,对 TiSe_2 为 $8 \times 8 \times 4$.参与计算的价态电子如下:Se 为 $4s^2 4p^4$;Ti 为 $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$;Ag 为 $4d^{10} 5s^1$.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 1.0×10^{-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、能带结构和态密度.利用上述理论方法和计算方案,根据 CASTEP 软件的功能进行调试,经过

大量迭代计算,得到了收敛结果.

3. 结果及讨论

3.1. 几何结构与布居数

我们用上述计算方案对 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 和 TiSe_2 进行了几何结构优化,得到的晶格常量列于表 1.为便于对比,也将文献 8,17,18 报道的实验结果一同列于表 1.实验研究表明,对大多数插层化合物,晶格常量 c_0 较母体均有一定的膨胀^[19].本文计算给出 $\Delta c_0 = 0.043$ nm,这与文献 18]报道的实验结果($\Delta c_0 = 0.018$ nm)处于同一数量级.文献[8]报道的实验结果为 $\Delta c_0 = -0.0054$ nm,明显偏小.另外,经优化后 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 的晶格常量 α , β 和 γ 发生了改变,导致 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 的空间群变为 $P1$,但是变化的幅度很小(见表 1).为了便于将 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 与 TiSe_2 对比,我们忽略了它的晶格畸变,对电子结构进行研究.

由于母体 TiS_2 和 TiSe_2 中夹层之间为较弱的 van der Waals 作用,对这类晶体的几何结构的第一性原理研究始终不尽人意. Bredow 等^[20]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得到的晶格常量.他们的研究表明,纯 DFT 方法得到的结果与 Hartree-Fock(HF)-DFT 混合方法得到的结果差别不大.特别是对 $\text{Li}_{1/4}\text{TiS}_2$ 系统晶格常量的计算,两种方法均难以给出令人满意的结果.文

表 1 TiSe_2 和 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 的晶格常量

晶格常量	TiSe_2				$\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$				
	$a_0 = b_0/\text{nm}$	c_0/nm	$\alpha = \beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$a_0 = b_0/\text{nm}$	c_0/nm	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
本文计算值	0.34448	0.59385	90	120	0.34907	0.63696	89.59	90.05	120.04
文献 8 实验值	0.35419	0.60095	—	—	0.35352	0.60041	—	—	—
文献 17 实验值	0.35350	0.60040	—	—	—	—	—	—	—
文献 18 实验值	0.35400	0.60080	—	—	0.34750	0.61900	—	—	—

献 15, 16]报道了采用与本文相同的计算方案,对 $\text{Li}_{1/4}\text{TiS}_2$ 和 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiS}_2$ 进行第一性原理研究的工作,结果表明这是研究该类低离子浓度插层化合物结构和性质的一种行之有效的计算方案.其他研究工作也证实,类似的 LDA 方案在材料的结构设计和性能计算中给出了有意义的结果^[21].因此可以确认,我们对 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 和 TiSe_2 的 a_0, c_0 的计算结果与实验结果是符合的.

表 2 所列为 Ag 离子插入前的 TiSe_2 和插入后的 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 晶胞中各键的布居数和键长.未插入 Ag 时, Ti—Se 键的布居数为 0.48, 键长为 0.250909 nm. 插入 Ag 后, $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 中共存在三种不等价的 Ti—Se 键, 其布居数都明显减小, 依次为 0.11, 0.25 和 0.27, 对应的键长发生变化, 分别为 0.250858, 0.252738 和 0.255858 nm; Ag 与 Se 形成的 Ag—Se 键的布居数和键长则分别为 0.22 和 0.264515 nm. 我们知道, 由化学键的布居数可判断化学键的离子性与共价性. 高的布居数表明键的共价性较强, 而较低的布居数则显示其离子性较强. 在 TiSe_2 中, Ti—Se 键不仅具有离子性, 还具有较强的共价性. 然而在 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 中, Ti—Se 的布居数明显减小, 表明插入 Ag 后 Ti—Se 键呈现出更强的离子性, Ag 也以较强的离子性结合于 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 中. 这与 Krasavin 等^[7]的实验结果一致.

表 2 TiSe_2 和 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 晶胞中化学键的布居数和键长

系 统	化 学 键	布 居 数	键 长/nm
TiSe_2	Ti(1)—Se(1)(2)	0.48	0.250909
	Ti(2)—(4)—Se(1)—(6)	0.11	0.250858
	Ti(2)—(4)—Se(7)(8)	0.25	0.252738
$\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$	Ti(1)—Se(1)—(6)	0.27	0.255858
	Ag(1)—Se(1)—(6)	0.22	0.264515

3.2. 形 成 能

根据有序结构最小周期单元, 利用 BFGS 算法计算得到母体 TiSe_2 和有序插层化合物 Ag_xTiSe_2 ($x = 1/4, 1$) 系统的总能量. 以 TiSe_2 最小周期单元为参考, 将 Ag_xTiSe_2 ($x = 0, 1/4, 1$) 各系统的总能量折算为 E_c , 分别为 -2124.4641 , -2381.7700 和 -3153.4643 eV. 根据形成能公式^[22]

$$\Delta E = E_c - xE_{\text{AgTiSe}_2} - (1-x)E_{\text{TiSe}_2}, \quad (1)$$

由总能量计算出有序 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 系统的形成能为 -0.05585 eV. 负的形成能说明这一有序系统是稳定的.

3.3. 态密度分析

$\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 和 TiSe_2 的总态密度(TDOS)和分波态密度(PDOS)如图 2 所示. 图 2 中, 由低到高, TDOS 峰 I_1, I_2 和 I_3 分别代表内层电子(inner electron)对应的芯能带, V_1 则为价态电子对应的价带, C_1 代表下导带, C_2 代表上导带.

为了便于对比, 我们将 TiSe_2 和 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 的各能带构成列于表 3. 从表 3 可知: Ag 主要是以离子的形式存在于 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 中, 它对芯能带、价带和导带都产生影响. 由于 Ag 的 5s, 4d 轨道与 Se 的 4s, 4p 轨道和 Ti 的 3p, 3d, 4s 轨道发生强烈的杂化作用, 使得原来处于全满填充的 Ti 的 3p, 4s 轨道和 Se 的 4s 轨道向低能部分移动, 而原来未填充的 Ti 的 3d 轨道和 Se 的 4p 轨道填补了上述轨道下移留下的空隙, 并且与 Ag 的 5s, 4d 轨道杂化形成了新的导带(即 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 的导带 C_1). 轨道杂化的最终结果是原来 TiSe_2 的上导带 C_2 消失, $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 的各能带的 TDOS, PDOS 峰值较 TiSe_2 显著增大(图 2).

3.4. 能带结构

我们用第一性原理方法计算了 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 和 TiSe_2 的能带结构. 为了便于分析, 图 3 给出了 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 和 TiSe_2 的能带结构计算结果(局部), 其中费米能对应能量零点, 其他各能带能量是以费米能为参考的相对值. 全部能带结构显示: 两个系统在 -57.2 , -33.5 eV 处均有芯能带 I_1 和 I_2 , 且能量很低、定域性很强, 因此它们对系统性质的影响可以忽略. 位于 -12.6 eV 附近的芯能带 I_3 以及价带 V_1 的位置也没有显著变化, 但 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 的 TDOS 和 PDOS 峰值比 TiSe_2 的相应峰值显著增大. 与 TiSe_2 相比,

$\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 的导带已经左移了约 10 eV, 而且由 TiSe_2 的两个导带合并为一个, TDOS 和 PDOS 峰值也显著增大. 从图 3 还可以看出, 在费米能级附近, $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 的价带 V_1 和导带 C_1 均产生了明显的变化. Ag 插入前, TiSe_2 为半金属, 其价带顶(Γ 点)和导带底(L 点)之间有约 0.85 eV 的能带交叠(图 3(b)). 这可与 Reshak 等^[23]使用缀加平面波法计算得到的结果(0.9 eV)相互印证, 表明本文选用方案的合理性. Ag 插入后, $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 的价带顶(Γ 点)和导带底(A 点)之间能带交叠减小, 约为 0.42 eV. 费米能级附近 TDOS 增加(如图 3(a)), 电子有效质量减小, 导电性显著提高, 并且呈现出金属的导电性质. 这与文献 7 报道的实验结果一致.

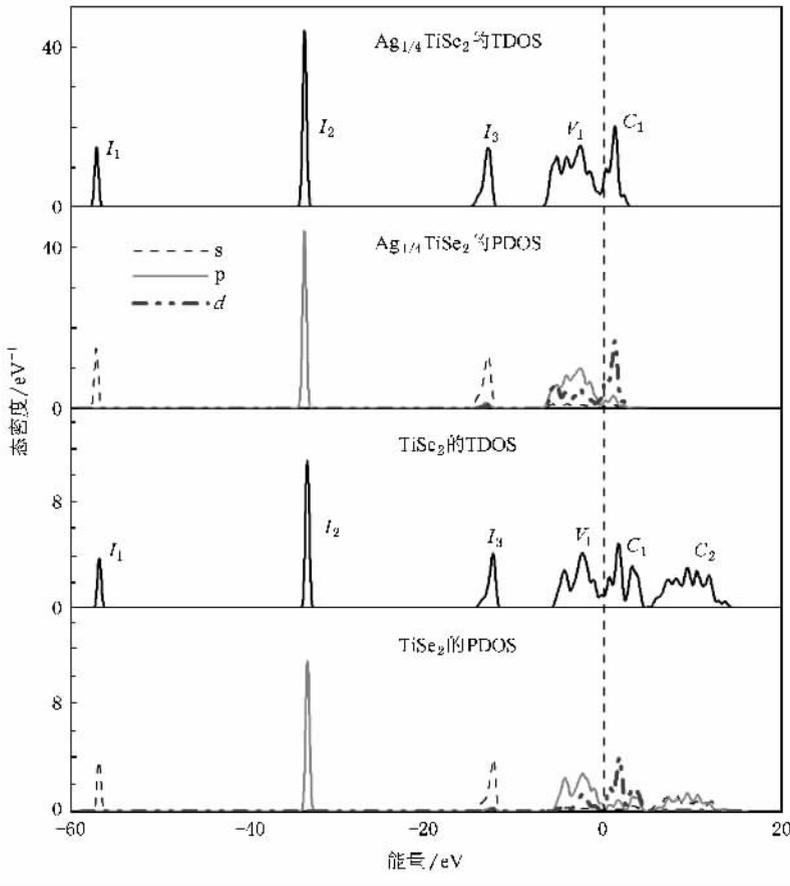


图 2 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 和 TiSe_2 的 TDOS 和 PDOS

表 3 TiSe_2 和 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 的能带构成

能带	I_1	I_2	I_3	V_1	C_1	C_2
TiSe_2	Ti 3s	Ti 3p	Se 4s Ti 3p 4s	Ti 3d Se 4p Se 4s Ti 3p 4s	Ti 3d Se 4p 4s	Ti 3p 4s Se 4s 4p
$\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$	Ti 3s Ti 4s	Ti 3p	Se 4s Ag 4d 5s Se 4p Ti 3p 4s	Ag 4d Ti 3d Se 4p Ag 5s Se 4s Ti 3p 4s	Ti 3d Se 4p Ag 5s Ag 4d Se 4s	— —

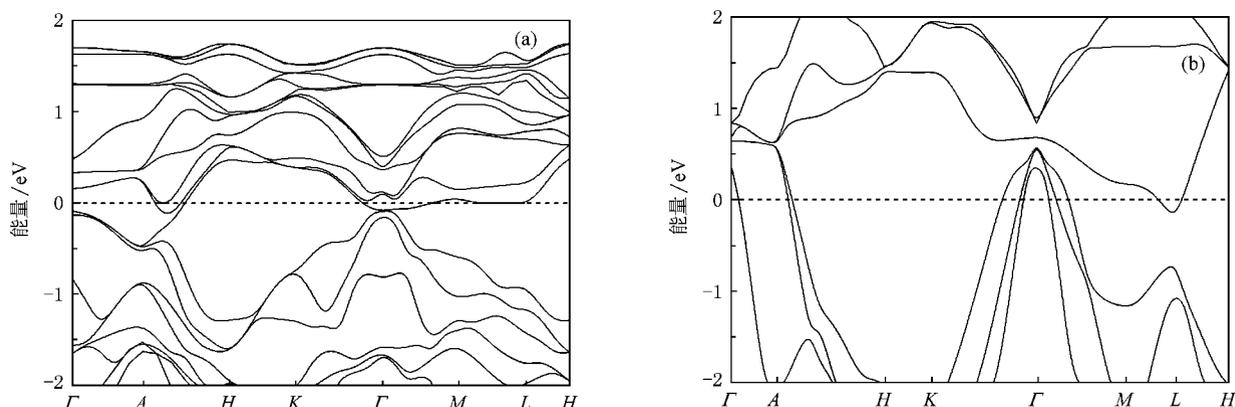


图3 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 和 TiSe_2 的能带结构(局部) (a) $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 能带交叠为 0.42 eV (b) TiSe_2 能带交叠为 0.85 eV

4. 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法对 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 和 TiSe_2 分别进行了几何结构优化、能

带结构以及态密度计算. 系统地分析了 Ag 离子在 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ 中的成键情况. Ag 离子的插入使得半金属性的 TiSe_2 变为金属性的 $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$, 导电性质明显改善. 这与文献报道的实验结果一致.

- [1] Wilson J A , Yoffe A D 1969 *Adv. Phys.* **18** 193
- [2] Titov A N , Kuranov A V , Pleschch V G 2001 *Phys. Rev. B* **63** 035106
- [3] Pleschch V G , Baranov N V , Titov A N , Inoue K , Bartashevich M I , Goto T 2001 *J. Alloys Compd.* **320** 13
- [4] Morosan E , Zandbergen H W , Dennis B S , Bos J W G , Onose Y , Klimczuk T , Ramirez A P , Ong N P , Cava R J 2006 *Nat. Phys.* **2** 544
- [5] Qian D , Hsieh D , Wray L , Morosan E , Wang N L , Xia Y , Cava R J , Hasan M Z 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 117007
- [6] Antropov V M , Titov A N , Krasavin L S 1996 *Phys. Solid State* **38** 713
- [7] Krasavin L S , Spitsin M V , Titov A N 1997 *Phys. Solid State* **39** 52
- [8] Krasavin L S , Titov A N , Antropov V M 1998 *Phys. Solid State* **40** 1962
- [9] Titov A N , Skomorokhov A N , Titov A A , Titova S G , Semenov V A 2007 *Phys. Solid State* **49** 1532
- [10] Gu B L , Song Q G , Ni J 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 819
- [11] 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. Matter* **14** 2717
- [12] Ceperley D M , Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [13] Perdew J P , Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [14] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [15] Song Q G , Jiang E Y , Pei H L , Kang J H , Guo Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 497 (in Chinese) [宋庆功, 姜恩永, 裴海林, 康建海, 郭英 2007 物理学报 **56** 497]
- [16] Song Q G , Jiang E Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1823 (in Chinese) [宋庆功, 姜恩永 2008 物理学报 **57** 1823]
- [17] Leventi-Peetz A , Krasovskii E E , Schattke W 1995 *Phys. Rev. B* **51** 17965
- [18] Titov A N , Titova S G 1995 *Phys. Solid State* **37** 310
- [19] Friend R H , Yoffe A D 1987 *Adv. Phys.* **36** 1
- [20] Bredow T , Heitjans P , Wilkening M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 115111
- [21] Shen Y B , Zhou X , Xu M , Ding Y C , Duan M Y , Linghu R F , Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌, 周勋, 徐明, 丁迎春, 段满益, 令狐荣峰, 祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [22] Wolverton C , Zunger A 1999 *J. Power Sour.* **81**—**82** 680
- [23] Reshak A H , Suluck S 2003 *Phys. Rev. B* **68** 245113

First-principle study on the electronic structures of intercalation compound $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ *

Song Qing-Gong^{1)†} Wang Yan-Feng²⁾ Song Qing-Long³⁾ Kang Jian-Hai¹⁾ Chu Yong²⁾

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

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

3) *Department of Mathematics and Information Science, Tangshan Teachers College, Tangshan 063000, China*

(Received 11 April 2008; revised manuscript received 15 July 2008)

Abstract

Geometry optimization and total energy computation of $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ and TiSe_2 have been completed by means of plane wave pseudopotential method based on the local density approximation to density functional theory. The calculated lattice parameters accords with the experimental results reported and the negative formation energy shows the stability of ordered $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ system. The atomic populations, bond lengths, band structure and density of states indicate that Ag atoms are bonded with stronger ionicity in $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ than in TiSe_2 . The intercalation of Ag makes TiSe_2 with semimetal property change into $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ with metal property and the conductivity is remarkably improved.

Keywords : $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$, electronic structure, intercalation compounds, first-principle calculation

PACC : 7125X, 8120V, 6185

* Project supported by the Education Research Foundation of Civil Aviation Administration of China (Grant No. 03-3-07) and the Scientific Research Foundation of Civil Aviation University of China (Grant No. 05YK26S).

† E-mail: qgsong@cauc.edu.cn