

Зміст

1 Вступ	5
1.1 Літературний огляд досліджуваних систем	6
1.1.1 TiS ₂	6
1.1.2 TiSe ₂	7
1.1.3 TiTe ₂	9
1.2 Висновки до розділу	9
2 Density Functional Theory	11
2.1 Загальна теорія	11
2.1.1 Термодинаміка	12
2.1.2 Підхід Кона-Шема	14
2.2 Теореми Кона-Шема	16
2.2.1 Самоузгоджене рівняння Кона-Шема	17
2.3 Методи апроксимації E_{xc}	17
2.3.1 LDA	17
2.3.2 GGA	18
2.3.3 meta-GGA	18
2.3.3.1 SCAN	18
2.4 Взаємодія Хаббарда: DFT + U	25
2.5 Висновки до розділу	26
3 Аналіз отриманих результатів	28
3.1 Структурні дані та метод розрахунку	28
3.2 Висновки до розділу	43
Висновки	44

АНОТАЦІЯ

Носенко А. О. Моделювання електронної структури Ван-дер-Ваальсовых матеріалів в межах DFT.

Кваліфікаційна робота магістра за спеціальністю 105 Прикладна фізика і наноматеріали, освітня програма Приміжна фізика і наноматеріали. — Державна наукова установа «Київський академічний університет», кафедра прикладної фізики та наноматеріалів. — Київ — 2022.

Науковий керівник: д.ф.-м.н. Карбівський В. Л.

Ключові слова: діхалькогеніди перехідних металів, зонні розрахунки, теорія функціонала густини

Елементи оформлення: 13 рисунків, 4 таблиць, 1 список.

Використовуючи в рамках теорії функціонала густини підходи GGA в PBE параметризації та meta-GGA в SCAN параметризації, було визначено оптимальні параметри розрахунків електронних властивостей, зокрема визначили оптимальний параметр Хаббардовської взаємодії U , діхалькогенідів перехідних металів 1T-TiX₂ ($X = S, Se, Te$). Встановили електронну природу 1T-TiS₂, 1T-TiSe₂, 1T-TiTe₂ та розрахували ширину забороненої зони для 1T-TiS₂.

SUMMARY

Nosenko A. O. Modeling of the electronic structure of van der Waals materials by means DFT.

Masters qualification work in specialty 105 Applied physics and nanomaterials, educational program Applied physics and nanomaterials—State Research Institution «Kyiv Academic University», Department of Applied physics and nanomaterials.—Kyiv—2022.

Research supervisor: Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Karbivsky V. L.

Key words: transition metal dichalcogenides, band calculations, density functional theory

Design elements: 13 Figures, 4 Tables, 1 list.

Using the GGA approaches in PBE parameterization and meta-GGA in SCAN parameterization within the framework of density functional theory, optimal parameters for calculating electronic properties were determined, in particular, the optimal parameter of the Hubbard interaction U for transition metal dichalcogenides 1T-TiX₂. (X = s, Se, Te) was determined. We have established the electronic nature of 1T-TiS₂, 1T-TiSe₂, 1T-TiTe₂ and calculated the width of the gap for 1T-TiS₂.

Розділ 1

Вступ

Після відкриття А. Геймом та К. Новосьоловим графену у 2004 році [1], знову зрос інтерес до двохвимірних матеріалів, зокрема до дихалькогенідів перехідних металів (Transition metal dichalcogenides) та їх інтеркаляційних сполук, які дуже сильно досліджувались у 80-х роках. Ці сполуки мають формулу MX_2 ($X = S, Se, Te; M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W$). TMDs складаються з складених тришарових X-M-X і мають гексагональну або тригональну симетрію. Ці тришарові шари утримуються разом слабкими силами ван-дер-Ваальса, що дозволяє відшаровувати окремі тришарові шари і осаджувати ці шари на різні підкладки. Цей простий метод отримання наноструктур у поєднанні з багатими фізичними властивостями TMD роблять їх перспективними матеріалами для спінtronіки, наноелектроніки, виробництва відновлюваної енергії, біохімічних застосувань, а також для valleytronics – абсолютно нового підходу до квантових обчислень.

Ключовою особливістю, загальною для багатьох матеріалів TMD, є впорядкування хвилі щільноті заряду (CDW), яке часто виникає поблизу надпровідності. Типовим прикладом є 1T-TiSe₂, в якому перехід у стан CDW відбувається при CDW ~200K. Нижче TCDW TiSe₂ кристалізується в форму надрешітки 2x2x2 CDW з симетрією P-3c1 (165 просторова симетрія), в той час, як неспотворений кристал при $T > T_{CDW}$ має симетрію P-3m1 (164 просторова симетрія). Нижче переходу питомий опір сильно зростає.

Споріднені сполуки 1T-TiS₂ і 1T-TiTe₂ отримують з TiSe₂ шляхом ізовалентної заміни Te і S На Se відповідно. Сполуки мають ту ж кристалічну структуру, що і 1T-TiSe₂ в умовах навколошнього середовища. Однак, на

відміну від TiSe_2 , 1T- TiTe_2 не проявляє ніякого CDW в об'ємі при низьких температурах. Нещодавно було показано, що (2x2) CDW може з'являтися тільки в монолітах TiTe_2 (P. Chen та ін.). Експериментальна ситуація з TiS_2 більш суперечлива. Досі обговорюється, чи має він напівпровідникову або напівметалічну природу. Частина фазової діаграми $\text{TiSe}_{2-x}\text{S}_x$ до $X < 0,34$ була нещодавно вивчена за допомогою ARPES і STM. Автори бачили, що CDW поступово пригнічується. Екстраполюючи свої результати, автори дійшли висновку, що CDW звертається в нуль при легуванні, близькому до $x = 1$.

Оскільки модуляція щільності заряду та спотворення структури в стані CDW відбуваються одночасно, рушійна сила переходу CDW все ще обговорюється. Було запропоновано кілька механізмів, включаючи фононну конденсацію, екситонний механізм, зонну нестійкість Яна-Теллера, орбітальне впорядкування, взаємодія нестійкостей Купера і частинок-дірок.

Метою даної роботи є вивчення зонної структури основного стану сполук TiS_2 TiSe_2 TiTe_2 за допомогою meta-GGA функціоналів з включенням Хаббардовської взаємодії.

1.1 Літературний огляд досліджуваних систем

1.1.1 TiS_2

Дослідження електронної будови TiS_2 дали суперечливі висновки. З одного боку деякі розрахунки зонної структури приводять до непрямого перекриття p/d смуг між точками Γ та L в діапазоні від 0,2 до 1,5 еВ. Інші стверджують, що TiS_2 є вузько-щілинним напівпровідником. Експериментальні данні отримані за допомогою фотоемісії вказують на те, що поведінка даної сполуки схожа на напівпровідникову [2] або ж напівметалічну [3]. Як відомо, TiS_2 має високу електронну провідність без зовнішнього легування, однак походження цієї високої провідності, будь то напівметал або сильно легований напівпровідник, обговорюється протягом декількох десятиліть, але деякі недавні GW, DFT розрахунки в поєднані з сканувальною зондовою мікроскопією, все ж таки, стверджують, що висока провідність обумовлена сильним самолегуванням [4].

Щодо прикладного застосування, то даний матеріал успішно використовується у літій-іонних акумуляторах у якості катода. Коефіцієнт дифузії літію у TiS_2 порядку $10^{-8} - 10^{-7}$ см²/с, на один — два порядки вище, ніж у широко використовуваних оксидних катодів. Недавні досліди показують, що комірки TiS_2 можуть зберігати більш ніж 50 % початкової ємності після 35 років зберігання. Однією з важливих причин, чому TiS_2 був обраний як катодний матеріал для літій-іонних батарей, є те, що він має високу внутрішню електропровідність без зовнішнього легування. Це відрізняється від деяких інших популярних катодів таких, як LiFePO_4 , для яких низька провідність була головною проблемою.

У 2003 році метод низькотемпературного газофазного синтезу ($\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{TiS}_2 + 4\text{HCl}$), був успішно використаний для отримання нанотрубок на основі TiS_2 [5]. Аналіз їх морфології і структури показав, що трубки складаються з співвісних шарів сульфіду титану (відстань між шарами становить 0,57 нм) з атомним співвідношенням $\text{Ti:S} = 1:2$, мають відкриті кінці, середні значення зовнішнього і внутрішнього діаметрів трубок складають 20 - 30 і 10 нм відповідно. У роботах [6, 7] були вивчені процеси інтеркалювання нанотрубок TiS_2 літієм і воднем і обговорені можливості їх використання в якості матеріалів для водневих акумуляторів. Матеріалознавчі перспективи різних класів наноструктур багато в чому визначаються їх електронними властивостями, які можуть істотно відрізнятися від відповідних кристалічних (3D) фаз. Зазначені властивості в свою чергу залежать від атомної будови і геометрії наноструктур. Так, нанотрубки дисульфідів Mo, W є напівпровідниками, причому в залежності від діаметра і атомної конфігурації стінок (так званої хіральності) величина забороненої щілини різко змінюється. Навпаки, всі NbS_2 -нанотрубки за своїми провідними властивостями є металами [8, 9, 10].

1.1.2 TiSe_2

Діхалькогеніди перехідних металів групи IVB, такі як TiSe_2 , кристалізуються в шаруваті квазідводимірні структури, в яких перехідний метал титану октаедрично координується шістьма атомами халькогену, так званою структурою 1T. послідовні "сендвіч-плити" Se-Ti-Se з ковалентно-іонними зв'язками роз-

ділені зазором ван-дер-Ваальса, що є причиною високої анізотропії і великої стабільності поверхні [001] на слебі. Незважаючи на те, що існує гарне загальне розуміння електронної структури цих матеріалів, все ще залишаються відкритими питання, наприклад, чи утворюють стехіометричні сполуки, отримані з Ti, напівметали або непрямі напівпровідники при кімнатній температурі. Наприклад, відомо, що TiTe_2 утворює півметал з невеликим перекриттям між смугами, отриманими з Te-5р і Ti-3d [11, 12], складовими близько 600 meV . TiS_2 , з іншого боку, являє собою непрямий напівпровідник з невеликим зазором близько 300 meV між відповідними смугами [13, 14]. Найбільш складним з'єднанням цього сімейства є TiSe_2 , розташоване між TiTe_2 і TiS_2 . Оскільки селен менш електронегативний, ніж сірка, очікується, що ширина забороненої зони в TiSe_2 менше, ніж у TiS_2 , або навіть відсутня. Розрахунки зонної структури і вимірювання фотоемісії з кутовим дозволом [15, 16, 17, 18] привели до того, що TiSe_2 являє собою півметал з невеликим перекриттям між максимумом валентної зони в центрі зони Бріллюена Г і мінімумом зони провідності на границі зони Бріллюена L . Цей результат підтверджується новітніми експериментами з оптичної спектроскопії. Однак вимірювання фотоемісії у 2002 р. [19, 20] прийшли до висновку, що існує дуже маленька ширина забороненої зони між A і L . Проблема такого аналізу полягає в тому, як дослідити незайняту зону провідності і визначити її мінімум і ширину забороненої зони за допомогою фотоемісійної спектроскопії.

Ця проблема може бути вирішена шляхом заповнення найнижчої зони провідності TiSe_2 електронами, щоб зробити її вимірною для фотоемісії, наприклад, при особливих обставинах шляхом теплового заселення або за допомогою фізичної абсорбції полярних молекул на Ван-дер-ваальсову поверхню. Дійсно, такий ефект спостерігався при адсорбції H_2O на поверхні TiSe_2 . Особливо виявлено, що випромінювання Ti-3d дуже чутливе до впливу води. Якщо TiSe_2 є напівпровідниковим, така зміна заповнення смуг повинна бути викликана вигином смуги, викликаним поверхневим диполем, тобто накопиченням або виснаженням поверхневого шару носіями і інвертуванням або навіть виродженням поверхні напівпровідника.

1.1.3 TiTe₂

Багато матеріалів MX₂ демонструють переходи з хвильовою щільністю заряду (CDW), але це не відноситься до об'ємного TiTe₂ [11, 21, 22, 23]. Цікавим контрастним випадком є пов'язаний з ним матеріал TiSe₂, який демонструє об'ємний (2x2x2) переход CDW при 205K [24]. Об'ємний TiSe₂ являє собою непрямий напівпровідник з крихітним зазором, що розділяє зони провідності і валентності [25]. Незважаючи на відсутність відповідного вкладення поверхні Фермі, крихітний непрямий зазор може опосередковувати взаємодію Яна-Теллера або екситонну взаємодію, яка може привести до переходу CDW [25]. Навпаки, зв'язок в TiTe₂ менш іонний, ніж в TiSe₂. Зазор повинен істотно відрізнятися, і насправді матеріал являє собою метал або напівметал з негативною шириною забороненої зони близько -0.8 [26]. Однак отримані поверхні Фермі не мають областей, придатних для нестінгу. Таким чином, в TiTe₂ не очікується і не спостерігається CDW відповідно до традиційної картини. Як TiTe₂, так і TiSe₂ складаються з шарів, вільно укладених один на одного, і при переході від 3D до 2D не очікується ніяких значних електронних ефектів. Дійсно, одношаровий TiSe₂ показує переход CDW всього на 27K до вище температури об'ємного переходу [27]. Дивно, що дослідження засноване на фотоемісійній спектроскопії з кутовим дозволом (ARPES) і скануючої тунельної мікроскопії та спектроскопії (STM / STS), показує, що одношаровий TiTe₂ демонструє переход CDW (2×2), але двошаровий і багатошаровий TiTe₂ не показують пов'язаних переходів. Одношаровий TiTe₂, мабуть, ілюструє появу нової фізики в 2D-межі. Аномальна поведінка одного шару TiTe₂ ставить під сумнів більш широку проблему механізмів CDW в цілому.

1.2 Висновки до розділу

У цьому розділі було зроблене вступ до тематики дипломної роботи та зроблено огляд літератури. Можна сказати не зважаючи на те, що самі сполуки дихалькогенів дуже сильно досліджувались у 60-70 роках, залишається багато відкритих питань або спірних моментів. Сполуки дихалькогеніду титану TiX₂ (X = S, Se, Te) були широко вивчені через їх цікаві структурні

та електронні властивості. TiX_2 демонструють великий потенціал для різних технологічних застосувань [28]. Ці сполуки складаються в основному з гексагонального шару атомів Ti, затиснутого між двома аналогічними шарами атомів халькогену (X), утворюючи сендвіч X-Ti-X. Шари пов'язані відносно слабкими силами ван-дер-Ваальса, в той час, як атоми всередині шару пов'язані сильними ковалентними зв'язками. Ці сполуки мають високі анізотропні фізичні властивості настільки, що їх можна розглядати як двовимірні тверді тіла. В результаті цього TiX_2 може бути інтеркальований з сторонніми атомами і молекулами, що призводить до значних змін їх електронних властивостей і робить їх технологічно корисними. Наприклад, TiS_2 інтеркальований Li знайшов застосування в літієвих батареях.

Існує багато досліджень з приводу електронної будови TiX_2 . Умрігар та інш. [29] розраховували за допомогою LAPW (self-consistent linear augmented plane-wave) схеми, показали що TiS_2 це напівметал. Це не сильно узгоджувалось з оптичними експериментами Грінвея та Ніцше [30], де вони показали що TiS_2 має напівпровідникову щілину 1-2 eV. Ліан та інші. [31] теж не змогли усунути це неспівпадіння. Кліпштейн та Френд заключили [32] перекриття між S 3p станами та Ti 3d зростає зі значеннями 4.5 meV/kbar. Ця робота також стверджує що TiS_2 є напівпровідником з щілиною 0.18 eV.

Вимірювання поляризації рентгенівської абсорбції біля границь спектру [33, 34, 35] та інфрачервоний спектр сполук у CDW стані [36] ще більш сприяли до зростання інтересу до цих сполук. Классен та інш. [26] та де Боер та інш. [37] вивчали електронну будову 1T- TiTe_2 за допомогою спектроскопії з кутовим розділенням (ARPES) та знайшли та узгодження з функціональними розрахунками електронної будови. Результати узгоджуються напівметалеву природу матеріалу з перекриттям у Te 5p та Ti 3d смугами. Кід та інш. досліджували електронну будову TiSe_2 щоб виявити природу утворення $(2\times 2\times 2)$ CDW переходу [38].

В даній роботі буде представлено інший підхід до розрахунків електронної будови TiX_2 матеріалів, а саме буде випробувано метод strongly constrained and appropriately normed з доданою взаємодією Хаббарда (SCAN+U).

Розділ 2

Density Functional Theory

Переважна теоретична картина твердотільних та / або молекулярних систем включає неоднорідний електронний газ: набір взаємодіючих точкових електронів, що рухаються квантово-механічно в потенційному полі набору атомів, які вважаються статичними (наближення Борна–Оппенгеймера). Рішення таких моделей зазвичай вимагає використання схем апроксимації, з яких найбільш основною являється апроксимація незалежних електронів, теорія Хартрі і теорія Хартрі–Фока — зазвичай викладаються студентам на курсах фізики і хімії. Однак існує інший підхід—теорія функціоналу щільності (DFT), яка за останні тридцять років або близько того все частіше стає методом який обирають для вирішення завдань розрахунку багаточастинкових систем. Цей метод має подвійну перевагу: він дозволяє вирішувати багато завдань з досить високою точністю, а також є простим в обчислювальному відношенні (простіше навіть, ніж схема Хартрі). Незважаючи на ці переваги, він відсутній у більшості програм бакалаврату та багатьох програм магістратури, з якими ми знайомі.

2.1 Загальна теорія

У цьому розділі представлено єдине трактування термодинаміки і теорії функціоналу щільності. Для простоти спочатку буде розглянуто випадок класичної взаємодіючої системи точкових частинок. Читачеві рекомендується мати на увазі електронні системи, які будуть предметом наступного розділу. Таким чином, рів. 2.1–2.7, які будуть виведені тут з використанням класичних

позначень, в рівній мірі застосовні до квантово-механічних систем, де гільбертовий простір з його операторами положення і імпульсу замінює класичний фазовий простір і його скалярні координати.

2.1.1 Термодинаміка

Ми розпочнемо з переосмислення рівнянь термодинаміки в застосунку до квантовомеханічних систем. Спочатку розглянемо класичну систему з N взаємодіючих частинок в об'ємі V . Гамільтоніан такої системи буде наступним:

$$\mathcal{H}_{mb} = \mathcal{T} + \mathcal{U}, \quad (2.1)$$

де $\mathcal{T} = \sum_i \mathbf{p}_i^2 / 2m$ – кінетична енергія i -тої частинки та $\mathcal{U} = \sum_{i < j} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ – енергія взаємодії у вигляді простого парного потенціалу $u(r)$. Тут \mathbf{p}_i та \mathbf{r}_i – координата та імпульс у просторі, m – її маса. Ми розглянемо великий канонічний ансамбль, де система знаходиться у контакті з джерелом тепла з температурою T і з частинковим резервуаром з хімічним потенціалом μ . Як вже відомо з статистичної фізики потенціал вільної енергії у даному випадку задається наступним чином:

$$\Omega(\mu, T, V) = -T \log \Xi, \quad (2.2)$$

де Ξ функція омега-розподілу:

$$\Xi(\mu, T, V) = \sum_{M=0}^{\infty} \frac{1}{M!} Tr \exp \left(-\frac{\mathcal{H}_{mb} - \mu M}{T} \right), \quad (2.3)$$

температура вказана в одиницях енергії (тобто $k_B = 1$), а класичний слід, Tr , представляє $6M$ -мірний інтеграл по фазовому простору (поділ на $M!$ компенсує подвійний підрахунок станів багатьох тіл нерозрізнених частинок).

З цих визначень безпосередньо випливає, що математичне очікування числа частинок в системі задається похідною від омега-потенціалу, $N = \langle M \rangle = -(\partial \Omega / \partial \mu)$. Опуклість термодинамічного потенціалу [39] дає, що N являється функцією μ . Інші часткові похідні Ω дають значення додаткових фізичних величин, таких як ентропія S та тиск P це може бути узагальнено таким чином $d\Omega = -Nd\mu - SdT - PdV$

В різних контекстах ми повинні використовувати різні ансамблі. Наприклад, при дослідженні системи в якій кількість частинок постійна, а хімічний потенціал ні, то краще використовувати вільну енергію Геймгольца, яку можна отримати з омега-потенціалу Ω за допомогою перетворення Лежандра: $F(N, T, V) = \Omega(\mu(N), T, V) + \mu(N)N$. Тут $\mu(N)$ більше не являється незалежною змінною, але функція N отримується за допомогою інвертування співвідношення $N = N(\mu, T, V) = \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$. Похідна F по відношенню до "нової" вільної змінної N дорівнює до "старої" змінної μ . Інші похідні змінних не змінюються. Тому ми можемо записати наступне $dF = \mu dN - SdT - PdV$.

Для порівняння з DFT буде корисно зробити варіацію оберненого перетворення Лежандра, яке виражає потенційну енергію Ω у термінах вільної енергії F і визначимо наступний омега-потенціал, як функцію, яка залежить явно від μ та N :

$$\Omega_\mu \equiv F(N, T, V) - \mu N \quad (2.4)$$

Ця функція дає початковий омега-потенціал рівняння 2.2 при мінімізації відносно N , тобто коли похідна $(\partial F / \partial N) - \mu$ зникає, що еквівалентно умові $N = N(\mu, T, V)$ за звичаї, яке використовується у оберненому перетворені Лежандра. Для геометричної інтерпретації перетворення Лежандра дивіться рис. 2.1

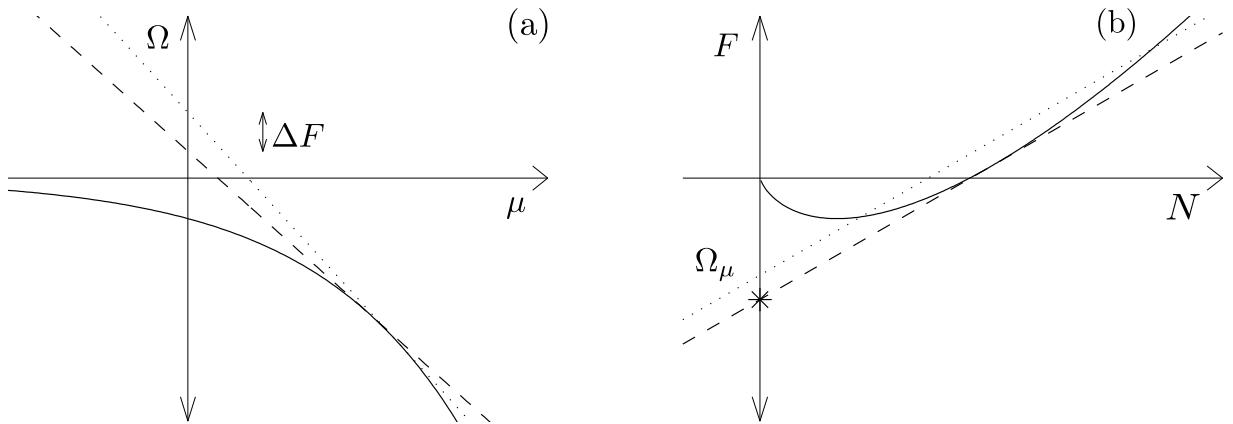


Рис. 2.1: (а) Перетворення Лежандра, яке дає $F(N)$, відповідає опису кривої $\Omega(\mu)$ властивостями її дотичних: мінус їх нахили $N = -(\partial\Omega/\partial\mu)$. та їх перетину з енергетичною віссю, $F = \Omega + \mu N$. Той факт, що похідна $\Delta F/\Delta N$ дорівнює μ , слідує з формулювання питання: якщо дві сусідні прямі перетинають енергетичну вісь на відстані ΔF один від одного і мають нахили, які відрізняються на ΔN , на якій відстані від осі вони будуть перетинати один одного? (б) Зворотне перетворення Лежандра з $F(N)$ в $\Omega(\mu)$ має аналогічну інтерпретацію. Мінімізація, запропонована в рівнянні 2.4 відповідає вивченю сімейства ліній з фіксованим нахилом μ , які проходять через точки N, F на кривій вільної енергії. Їх перетин, має мінімум (зазначений зірочкою) для тієї лінії, яка є дотичною до кривої.

2.1.2 Підхід Кона-Шема

Наведене вище обговорення можна досить просто узагальнити на обробку частинок у зовнішньому потенціалі $v(\mathbf{r})$. Гамільтоніан багатьох тіл тепер дорівнює

$$\mathcal{H}_{mb} = \mathcal{T} + \mathcal{V} + \mathcal{U}, \quad (2.5)$$

де $\mathcal{V} = \sum_{i=0}^M v(\mathbf{r}_i)$ – потенційна енергія. Омега-потенціал і омега-функція були визначені як рів.2.2 та 2.4, але зараз вони залежать від потенціальної

функції $v(\mathbf{r})$, а не скалярного об'єму V . Тому $\Omega = \Omega(\mu, T, [v(\mathbf{r})])$ тепер є функціоналом $v(\mathbf{r})$, а також функцією μ і T – квадратні дужки позначають функціональні змінні.

Як добре відомо, потенціал $v(\mathbf{r})$ – це енергія, яка вимірюється з довільного джерела, тобто Зміщення потенціалу на постійну величину не впливає на фізику системи. Тут зручно встановити цей початок координат в хімічному потенціалі, тобто прийняти $\mu = 0$. Еквівалентно, можна визначити нову функціональну змінну як $v(\mathbf{r}) - \mu$, оскільки Ω залежить тільки від цієї різниці, а не від $v(\mathbf{r})$ і μ окремо.

Функціональна похідна Ω за новою змінною дає розподіл щільності частинок, $n(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$, де $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ неперевірена щільність. Використовуючи (функціональне) перетворення Лежандра, як зазначено вище, ми можемо визначити нову вільну енергію, яка залежить від $n(\mathbf{r})$, а не від $v(\mathbf{r})$, і називається вільною енергією Хoenберга-Кона:

$$F_{HK}[n(\mathbf{r})] = \Omega[v(\mathbf{r})] - \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

де зміною температури у явному вигляді ми знехтували і $v(\mathbf{r})$ з правої частини обрана так, щоб відповідати заданому $n(\mathbf{r})$ (такий вибір можливий лише із-за загальної опукlostі вільної енергії). Частина та функціональна похідна $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ задається звичайним правилом перетворення Лежандра, як: $dF_{HK} = -SdT - \int v(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. Пряме узагальнення функції вільної енергії це і є функціонал вільної енергії:

$$\Omega[n(\mathbf{r})] \equiv F_{HK}[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

Якщо цей функціонал мінімізувати відносно $n(\mathbf{r})$ і при постійному $v(\mathbf{r})$ то функціонал вільної енергії дорівнює омега-потенціалу. Існування функціоналу $n(\mathbf{r})$ з цією властивістю є одним з основних принципів DFT і є другою теоремою Хoenберга–Кона (див. наступний параграф).

Обговорення теореми Хoenберга–Кона, тим не менш, важливо навіть у введенні до DFT на основі перетворення Лежандра, оскільки процедура мінімізації вільної енергії, втілена в ньому, є центральною як для формування фізичної інтуїтивної картини DFT, так і для розробки ефективних чисельних схем для вирішення рівнянь DFT в практиці.

Узагальнюючи можна сказати, що в DFT Кона-Шема всі обмінні та кореляційні ефекти включені в обмінно-кореляційний функціонал $E_{xc}[n]$, котрий залежить від густини $n(\mathbf{r})$ електронів.

Функціонал повної енергії може бути записаний, як [40]:

$$E[\psi_i] = 2 \sum_i \int \psi_i \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \psi_i d^3\mathbf{r} + \int V_{ion}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r}')] + E_{ion}(R_i) \quad (2.8)$$

Де V_{ion} – повний електрон-іонний потенціал, $E_{xc}[n(\mathbf{r}')$ – обмінно-кореляційний функціонал, E_{ion} – кулонівська енергія, $n(\mathbf{r})$ – електронна густина

2.2 Теореми Кона-Шема

Шляхом публікації двох статей Хохенбергом та Коном у 1964 році [41], а також Коном і Шемом в 1965 році [42], в яких доводились теореми завдяки яким теорія функціоналу густини вийшла на новий рівень. Ці теореми встановлюють точну відповідність між електронною щільністю, зовнішнім потенціалом і хвильовою функцією.

Перша теорема говорить про те, що електронна щільність єдиним чином визначає оператор Гамільтона і, отже, всі характеристики системи. Не можуть існувати два різні зовнішні потенціали, що призводять до однієї і тієї ж електронної щільності основного стану системи, іншими словами, електронна щільність основного стану однозначно визначається зовнішнім потенціалом. Знаючи потенціал, ми знаємо Гамільтоніан системи, відповідно можемо знайти хвильову функцію системи та всі властивості системи, що визначаються електронною щільністю основного стану. Перша теорема показує зв'язок між зовнішнім потенціалом та електронною щільністю основного стану.

Друга теорема функціонал енергії, що визначає енергію квантового стану системи, визначає мінімальну енергію тоді і тільки тоді, коли електронна густина, що входить у функціонал, є реальною густиною основного квантового стану. Таким чином, для знаходження точної енергії основного стану та його щільності, достатньо знати функціонал $E[n]$. Висновки цих теорем

призводять до того, що для будь-якого зовнішнього потенціалу завжди можна знайти електронну густину та енергію основного стану, мінімізуючи цей функціонал.

2.2.1 Самоузгоджене рівняння Кона-Шема

Електронна щільність системи може бути знайдена з рішення самоузгодженого рівняння Кона-Шема, це випливає з наведених раніше теорем, яке можна записати так:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = e_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Де ψ_i – хвильова функція стану i , e_i – власні значення, V_H – потенціал Хартирі, який відповідає за електронно-електронне відштовхування.

Явний вид обмінно-кореляційного потенціалу V_{XC} ми не можемо знати принципово, тому його задають формально, функціонально похідною:

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (2.10)$$

Для визначення об'ємно-кореляційного потенціалу використовують ряд наближень, про які ми поговоримо у наступному розділі.

2.3 Методи апроксимації E_{xc}

2.3.1 LDA

LDA (local density approximation) – це клас наближень для обмінно-кореляційної енергії E_{XC} у DFT, яка залежить виключно від електронної густини в кожній точці простору. Найуспішнішими локальними наближеннями є ті, що були отримані з моделі однорідного електронного газу (HEG) [41].

Можна записати наступний вираз для обмінно-кореляційної енергії:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (2.11)$$

Існує ряд параметрів для LDA, але ми їх не розглянемо.

2.3.2 GGA

GGA (generalized gradient approximations) – на відміну від LDA в даний клас наближень включено градієнтну поправку для електронної щільності. Це усуває деякі недоліки LDA. Для узагальненого градієнтного наближення ми можемо записати, що E_{xc} дорівнює деякій функції локальної щільності та її градієнта:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.12)$$

Найчастіше для розрахунків використовуються параметризації PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [43] та PW91 [44].

2.3.3 meta-GGA

Фактично meta-GGA - це розширене наближення GGA. В яке, як вхідні дані, входить щільність позитивної орбітальної кінетичної енергії [45, 46, 47].

У напівлокальному наближенні функціонал E_{xc} зводиться до єдиного інтегралу загального вигляду:

$$E_{XC}^{MGGA} = \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \tau_\sigma(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.13)$$

Де $\tau_\sigma(\mathbf{r})$ щільність кінетичної енергії зайнятих станів та визначається як:

$$\tau_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i\mathbf{k}} |\nabla \psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.14)$$

2.3.3.1 SCAN

SCAN (Strongly-constrained and appropriately-normed) meta-GGA, раніше розроблені meta-GGA функціонали виявилися менш точними для розрахунку критичних тисків у структурно-фазових переходах твердих тіл, а також для матеріалів з шаруватою структурою відомі, як Ван-дер-Ваальсовські матеріали. SCAN покликаний усунути цю проблему за допомогою додавання в обмінно-кореляційний функціонал безрозмірну змінну. α [48]:

$$\alpha = (\tau - \tau^W)/\tau^{unif} > 0 \quad (2.15)$$

Де $\tau^W = |\nabla n(\mathbf{r})|^2 / 8n(\mathbf{r})$ є одноорбітальною межею τ
та $\tau^{unif} = (3/10)(3\pi^2)^{2/3}n(\mathbf{r})^{5/3}$ межа рівномірної щільності.

Відомо багато особливостей точного функціоналу E_{xc} . неемпіричні функціонали, побудовані для задоволення точних обмежень на цей функціонал щільності, надійні в широкому діапазоні систем (наприклад, атомів, молекул, твердих тіл і поверхонь), включаючи багато, які не схожі на ті, для яких ці функціонали були протестовані і підтвердженні. У цьому розділі ми більш глибше розкриємо імплементацію функціоналу, який вперше задовольняє всім відомим можливим точним обмеженням [Список 2.1] і відповідним чином нормується в системах, для яких напівлокальні функціонали можуть бути точними або надзвичайно точними.

- Для обмінної енергії
 - Негативність
 - Спінове масштабування
 - Рівномірне масштабування щільності
 - Розкладання по градієнту четвертого порядку
 - Нерівномірне масштабування щільності
 - Жорстка межа для двохелектронних щільностей
- Для кореляційної енергії
 - Негативність
 - Розкладання по градієнту другого порядку
 - Рівномірне масштабування щільності до межі високої щільності
 - Рівномірне масштабування щільності до межі низької щільності
 - Нульова енергія кореляції для будь-якої одноелектронної спін- поляризованої щільності
 - Нерівномірне масштабування щільності
 - Масштабується розмірів системи
 - Границя Ліба-Оксфорда

- Слабка залежність від відносної спінової поляризації в межі низької щільності
- Статичний лінійний відгук однорідного електронного газу
- Межа Ліба-Оксфорда для двох густин електронів

Список 2.1: Обмеження для обмінно-кореляційної енергії E_{xc}

Запишемо кореляційну енергію ϵ_c на один електрон 2.18. Також намалюємо фактор посилення $F_{xc}(r_s, \xi, s, a)$ в наближенні низької густини $r_s \rightarrow \infty$???. Тут $\xi = (n_\uparrow - n_\downarrow)/(n_\uparrow + n_\downarrow)$ спін поляризація, $r_s = (4\pi n/3)^{-1/3}$, і $s = |\nabla n|/2(3\pi^2)^{-1/3}n^{4/3}$, α – безрозмірний параметр 2.15.

Напівлокальний обмінно-кореляційний функціонал можна записати наступним чином (знехтуємо $\nabla \xi$ та припустимо що параметр α одинаковий для спін-неполяризаційних густин $2n_\uparrow$ та $2n_\downarrow$):

$$E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3 r n \epsilon_{xc} = \int d^3 r n \epsilon_x(n) F(r_s, \xi, s, a) \quad (2.16)$$

Де $\epsilon_x^{unif} = -(3/4\pi)(3\pi^2 n)^{1/3}$ обмінна енергія на електрон однорідного електронного газу. Кореляційну частину можна записати як:

$$E_c[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3 n \epsilon_c(r_s, \xi, s, a) \quad (2.17)$$

SCAN ϵ_c має наступну форму:

$$\epsilon_c = \epsilon_c^1 + f_c(\alpha)(\epsilon_c^0 - \epsilon_c^1) \quad (2.18)$$

Де $f_c(a) = \exp[-c_{1c}\alpha/(1-\alpha)]\theta(1-\alpha) - d_c\exp[c_{2c}/(1-\alpha)]\theta(\alpha-1)$

У статі [48] переглядають форму РВЕ функціоналу для більш точного підходу до 2D межі при нерівномірному масштабуванні:

$$\epsilon_c^1 = \epsilon_c^{LSDA1} + H_1 \quad (2.19)$$

Де

$$H_1 = \gamma \phi^3 \ln[1 + w_1(1 - g(At^2))], \quad (2.20)$$

$$t = (3\pi^2/16)^{1/3} s / (\phi r_s^{1/2}), \quad (2.21)$$

$$w_1 = \exp[-e_c^{LSDA1}/(\gamma\phi^3)] - 1, \quad (2.22)$$

$$A = \beta(r_s)/(\gamma w_1), \quad (2.23)$$

$$g(At^2) = 1/(1 + 4At^2)^{1/4}. \quad (2.24)$$

ϵ_c^{LSDA1} кореляційна енергія однорідного електронного газу. Тут використовується PW92 LSDA параметризація [49]. Де $\gamma = 0.0391091$, $\beta(r_s) = 0.066725(1 + 0.1r_s)/(1 + 0.1778r_s)$ [50], та $\phi = [(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3}]/2$. ϵ_c^1 відрізняється від оригінальної PBE кореляції тільки в виразах для $\beta(r_s)$ та $g(At^2)$. Оригінальна кореляційна енергія з PBE функціоналу [43] має для цих виразів наступні значення $\beta(r_s) = 0.066725$ та $g(At^2) = 1/(1 + At^2 + A^2t^4)$.

Таким чином можна надати вигляд ϵ_c^0 за аналогією до ϵ_c^1 , реалізація цього відбувається за умови, що для $\alpha = 0$ може виникнути зміна градієнту густини s :

$$\epsilon_c^0 = (e_c^{LDA0} + H_0)G_c(\xi), \quad (2.25)$$

Де

$$G_c(\xi) = \{1 - 2.3631[d_x(\xi) - 1]\}(1 - \xi^1 2), \quad (2.26)$$

$$d_x(\xi) = [(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^4/3]/2, \quad (2.27)$$

$$\epsilon_c^{LDA0} = -b_{1c}/(1 + b_{2c}r_s^{1/2} + b_{3c}r_s) \quad (2.28)$$

Вираз $G_c(\xi)$ 2.26 був спроектований щоб кореляційна енергія зверталася в нуль для будь-якої електронної щільності та зробити $F_{xc}(r_s \rightarrow \infty, \xi, s = 0, \alpha = 0)$ незалежним від ξ для $0 \leq |\xi| < 0.7$. Точна обміно-кореляційна енергія в межі низької щільності не залежить від ξ . Це здобувається за допомогою $s = 0$ точно у $\alpha = 0$ і як можна краще у $\alpha = 0$.

Аналогічно до H_1 2.20,

$$H_0 = b_{1c} \ln[1 + w_0(1 - g_\infty(\xi = 0, s))], \quad (2.29)$$

Де

$$w_0 = \exp[-e_c^{LDA0}/b_{1c}] - 1, \quad (2.30)$$

$$g_\infty(\xi, s) = \lim_{r_s \rightarrow \infty} g(At^2) = 1/(1 + 4\chi_\infty s^2)^{1/4}. \quad (2.31)$$

Де $\chi_\infty(\xi) = \left(\frac{3\pi^2}{16}\right)^{\frac{2}{3}} \beta(r_s \rightarrow \infty) \phi/[c_x(\xi) - f_0]$, $c_x(\xi) = -(3/4\pi)(9\pi/4)^{1/3}d_x(\xi)$, $f_0 = -0.9$. При $\xi = 0$, $\chi_\infty(\xi = 0) = 0.128026$.

Параметри $b_{1c} = 0.0285764$, $b_{2c} = 0.0889$, $b_{3c} = 0.125541$, визначаються у наступній процедурі:

У межі великої густини, $e_c^0 = b_{1c}G_c(\xi)\ln\{1 - g_\infty(\xi = 0, s)\exp(1)/[\exp(1) + 1]\}$ та $b_{1c} = 0.0285764$ за допомогою підгонки до кореляційної енергії $E_c = -0.0467Ha$ високої густини двохелектронного іону з атомним номером $Z \rightarrow \infty$. $b_{3c} = 0.125541$ визначається нижчою межею обмінно-кореляційних енергій двохелектронної системи, $F_{xc} \leq 1.67082$. $b_{2c} = 0.0889$ підганяється до $E_{xc}(He) = -1.068Ha$. Параметри у інтерполяційної/екстраполяційної функції наступні $c_{1c} = 0.64$, $c_{2c} = 1.5$, $d_c = 0.7$.

Сім параметрів $(c_{1x}, c_{2x}, d_x, k_1, c_{1c}, c_{2c}, d_c)$ можна визначити наступним чином: для заданого k_1 , ми підганяємо до

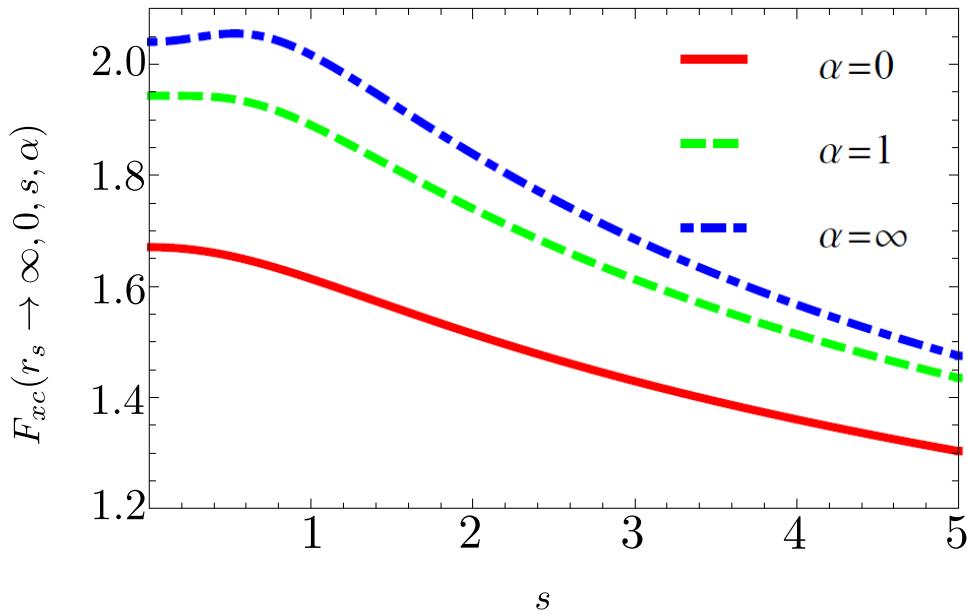
1. $\gamma_{x1} = -0.2259$, $\gamma_{x2} = 0.2551$, $\gamma_{c1} = 0.0388$ асимптотичні коефіцієнти великого Z для обміну і кореляції атомів рідкісних газів з атомним номером Z ,
2. Крива енергії зв'язку стисненого Ar_2 (із середньою абсолютною похибкою менше 1 ккал / моль для довжин зв'язків $R=1.6$, та 2.0 \AA),
3. обмінно-кореляційна енергія поверхні желе при параметрі насипної щільності $r_s = 4 \text{ Bohr}$ в межах 5% від значення QMC [51].

Потім обирається набір параметрів з максимальним значенням k_1 , оскільки точні енергії обміну для модельних густин металів з посилання [52] пропускають, що k_1 не повинен бути занадто маленьким.

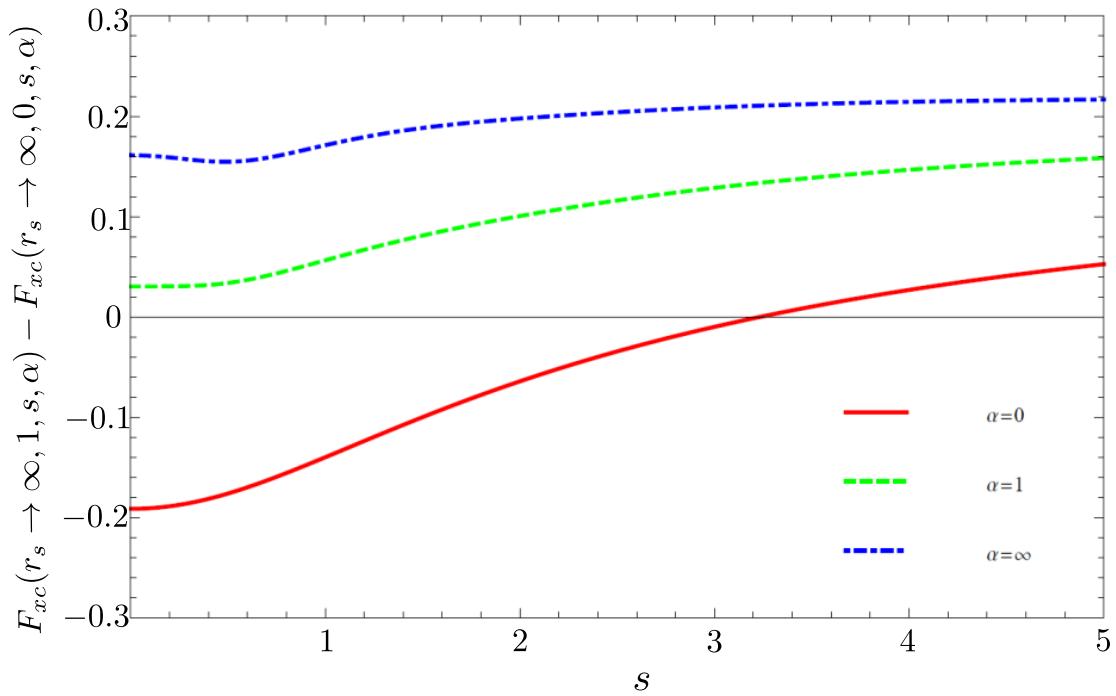
Для повноти, нарешті, можна навести розкладання градієнта четвертого порядку для енергії обміну, яке діє у наступному інтервалі $0 \leq s \ll 1$ та $a \approx 1$:

$$F_x^{GE4}(s, a) = 1 + (10/81)s^2 - (1606/18225)s^4 + \\ + (511/13500)s^2(1 - \alpha) + (5913/405000)(1 - \alpha)^2. \quad (2.32)$$

SCAN дуже добре пророкує певні властивості зв'язку: енергію атомізації, енергії зв'язку при слабкій взаємодії і константи решітки твердих тіл, але не енергетичні бар'єри для хімічних реакцій. Ми припускаємо, що перші три властивості природним чином потрапляють в область хорошого напівлокального функціоналу, в той час як четверте вимагає повністю нелокальної апроксимації (наприклад, корекція самовзоємодії для SCAN).



(а) Фактор посилення обмінної кореляції в межі низької густини для спін-неполяризованого випадку



(б) Різниця між повністю спін-поляризованим ($\xi = 1$) і неполяризованим ($\xi = 0$) фактором посилення обмінної кореляції в межі низьких густин ($r_s \rightarrow \infty$)

Рис. 2.2: Фактор посилення при низькій щільноті градієнту

2.4 Взаємодія Хаббарда: DFT + U

Багато з найцікавіших проблем фізики конденсованих середовищ пов'язані з матеріалами, в яких електрони мають тенденцію локалізуватися і сильно взаємодіяти, такими як оксиди перехідних металів і рідкісноземельні елементи, а також сполуки, які частково займають d і f стану. Звичайні функціонали, такі як LDA і GGA, виявляють, що система являє собою метал, але насправді це магнітний ізолятор. Навіть якщо енергія основного стану визначена правильно, то зонні спектри сильно можуть відрізнятися від того, що ми бачимо в експерименті. Фундаментальна проблема полягає у тому що не існує унікального шляху для визначення локальних орбіталей.

Абревіатура "LDA+U" часто використовується для позначення методів, які включають обчислення типу LDA або GGA в поєднанні з додатковою орбітально-залежною взаємодією [53, 54], але в цій роботі використовується більш загальний термін "DFT+U." додаткова взаємодія зазвичай розглядається тільки для високолокалізованих атомно-подібних взаємодій, орбіталі на тій же ділянці, тобто тієї ж форми, що і взаємодія "U" в моделях Хаббарда. Ефект доданого члена полягає в зміщенні локалізованих орбіталей відносно інших орбіталей, що намагається виправити помилки, які, як відомо, є великими в звичайних обчисленнях LDA або GGA. Наприклад, енергії просування в атомах перехідних металів на рис. 10.2 ілюструють той факт, що відносні енергії зміщуються в залежності від наближення для обміну. Інший ефект виникає в частково заповнених d і f станах, де заняття однієї орбіталі підвищує енергію інших орбіタルей, в результаті чого це сприяє магнітним станам. Оскільки ефекти мають вирішальне значення для багатьох завдань, пов'язаних з $3d$ оксидами перехідних металів та іншими матеріалами, розрахунки "DFT+U" є невід'ємною частиною сучасних методів.

Багато прикладів обчислень "DFT+U" наведені в [54]. Прототипними прикладами є оксиди перехідних металів. Можливо, найбільш відомими прикладами є вихідні сполуки надпровідників CuO , які, як виявилося, є немагнітними металами в звичайних розрахунках LDA і GGA, тоді як розрахунки "DFT+U" знаходять правильне рішення для антиферомагнітного ізолятора [54]. Звичайна теорія спінової щільності для таких матеріалів, як MnO та

NiO , знаходить правильні спінові стани і енергетичну щілину, але величина щілини занадто мала, як показано на рис. 2.3. Розрив набагато краще з гібридними функціоналами; однак часто простіше і інтуїтивно зрозуміліше виправити розрив за допомогою члена " U " який збільшує розрив між заповненим і порожнім $3d$ -станами і здвигає стани до станів кисню, щоб вони набагато краще узгоджувалися з експериментом.

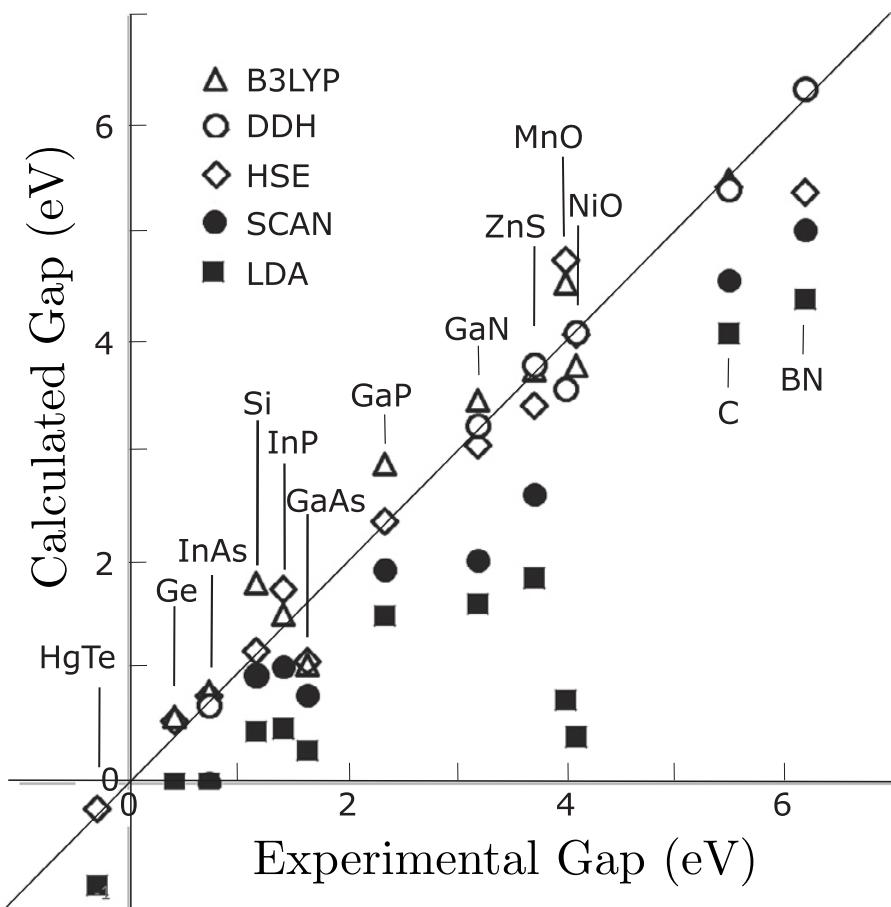


Рис. 2.3: Заборонені зони в порівнянні з експериментом для різних функціоналів. Функціонали LDA і meta-GGA позначаються закритими символами, а гібридні функціонали - відкритими символами. В цілому, гібридні функціонали набагато краще підходять для прогалин, але вони вимагають значно більших обчислювальних зусиль.

2.5 Висновки до розділу

У даному розділі був зроблен короткий вступ до Теорії Функціоналу Густини та огляд існуючих апроксимацій обміно-кореляційного потенціалу E_{xc} (поза

обговоренням залишились гібридні функціонали). Енергія основного стану, електронна щільність і пов'язані з ними властивості звичайної матерії можуть бути ефективно обчислені, коли обмінно-кореляційна енергія як функціонал щільності апроксимується напівлокально. В даній роботі запропоновано мета-GGA (мета-узагальнену градієнтну апроксимацію), яка повністю обмежена, підкоряючись всім 17 відомим точним обмеженням. Він також точний або майже точний для набору відповідних норм, включаючи атоми рідкісних газів і незв'язані взаємодії. SCAN meta-GGA забезпечує чудову точність для систем, в яких точна обмінно-кореляційна дірка локалізована поблизу її електрона, і особливо для постійних решітки і слабких взаємодій.

Для описання досліджуваних систем був обраний SCAN функціонал з додаванням Хаббардовської взаємодії. З тих причин, що SCAN не достатньо все ж таки точний, щоб описувати сильнокорельовані системи.

Розділ 3

Аналіз отриманих результатів

3.1 Структурні дані та метод розрахунку

Як вже було зазначено у вступній частині. Шарувата структура MX_2 утворена площинами, що складаються з одного шару атомів M (метал), який знаходиться між двома шарами атомів X (халькоген). Проміжний шар з'єднаний за допомогою сили Ван-дер-Ваальса. Атомна структура шаруватого MX_2 показана на рис. 3.1 [55], (b) показує решітку зверху, підкреслюючи порушення інверсійної симетрії.

У рамках даної роботи вивчалась саме 1T структура. У таблиці 3.1 наведено структурні дані гратки, які отримані експериментально за допомогою методу рентгенівського дифракційного аналізу.

TiS ₂			TiSe ₂			TiTe ₂		
a	b	c	a	b	c	a	b	c
3.407000	3.407000	5.695000	3.540000	3.540000	6.010000	3.768000	3.768000	6.460000
α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
90.000000	90.000000	119.999996	90.000000	90.000000	119.999999	90.000000	90.000000	119.999998
x	y	z	x	y	z	x	y	z
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.333330	0.666670	0.749900	0.333330	0.666670	0.250000	0.333330	0.666670	0.250000
0.666660	0.333330	0.250100	0.666660	0.333330	0.750000	0.666660	0.333330	0.750000

Табл. 3.1: Координати атомів, постійні граток та кути TiS₂, TiSe₂, TiTe₂

Розрахунок робився за допомогою програмного пакету VASP (Vienna Ab

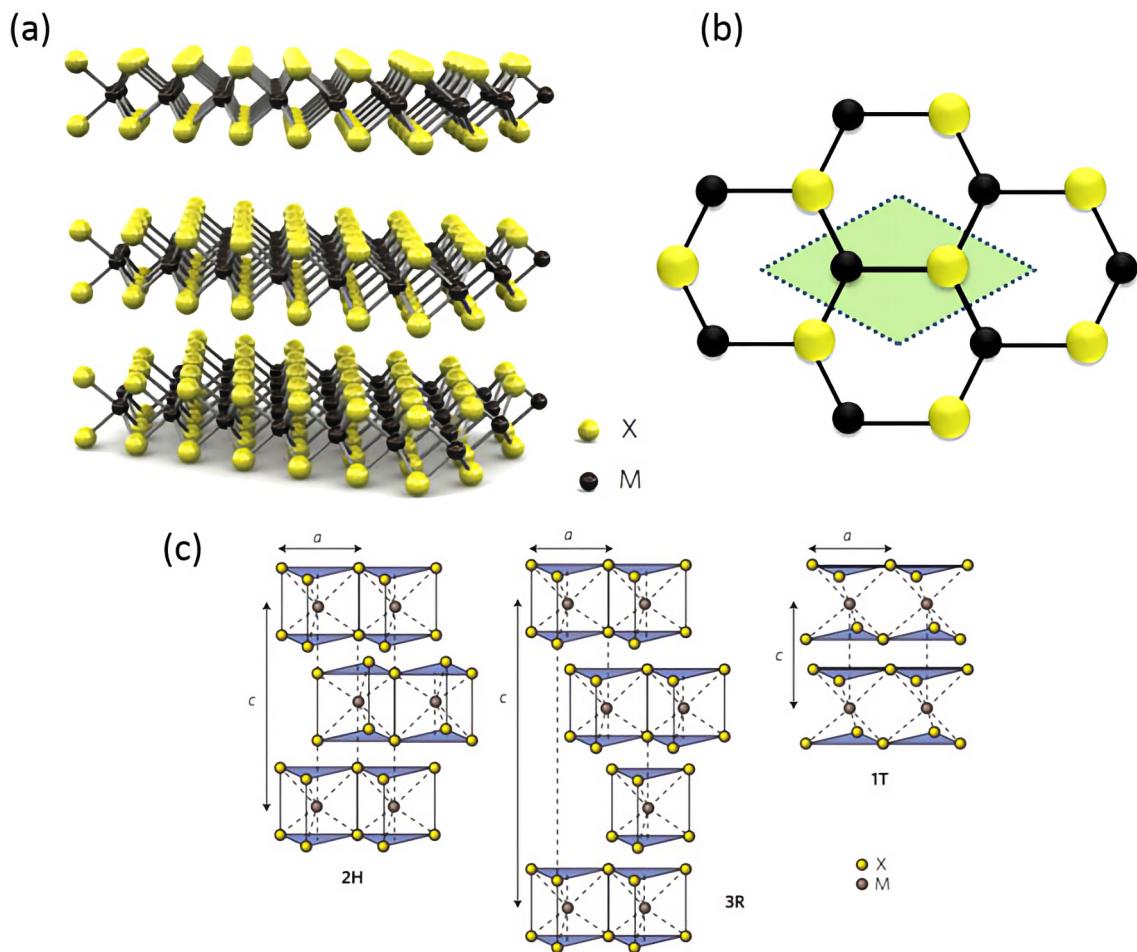


Рис. 3.1: (а) тривимірна принципова схема атомної структури шаруватого MX₂, атоми металу (M) виділені чорним кольором, а атоми халькогену (X) - жовтим. (б) вид зверху решітки MX₂, що підкреслює порушення інверсійної симетрії. (с) схеми структурних політипів. Існує три структурних політипу багатошарової структури MX₂: 2H, 3R і 1T з міжшаровим відстанню $\approx 0,7$ нм.

initio Simulation Package) [56, 57, 58, 59] з PAW методом. Енергія плоских хвиль була в межах до 400 eV та $24 \times 24 \times 12$ для розрахунку DOS. Для зонного розрахунку використовувались ті самі значення енергій для плоских хвиль та наступний к-шлях: $\Gamma - M - K - \Gamma - A - L - H - A$. Вся постоброка відбувалась за допомогою Python 3 [60] та бібліотек для аналізу DFT розрахунків Pymatgen [61], IFermi [62].

В цілому електрона будльва TiS_2 , TiTe_2 та TiSe_2 мають схожий вигляд. Зона провідності складається з d орбіталей металу, а верх валентної зони складається з p орбіталей і вони перетинаються у точці L для TiS_2 , L та M у TiSe_2 , TiTe_2 .

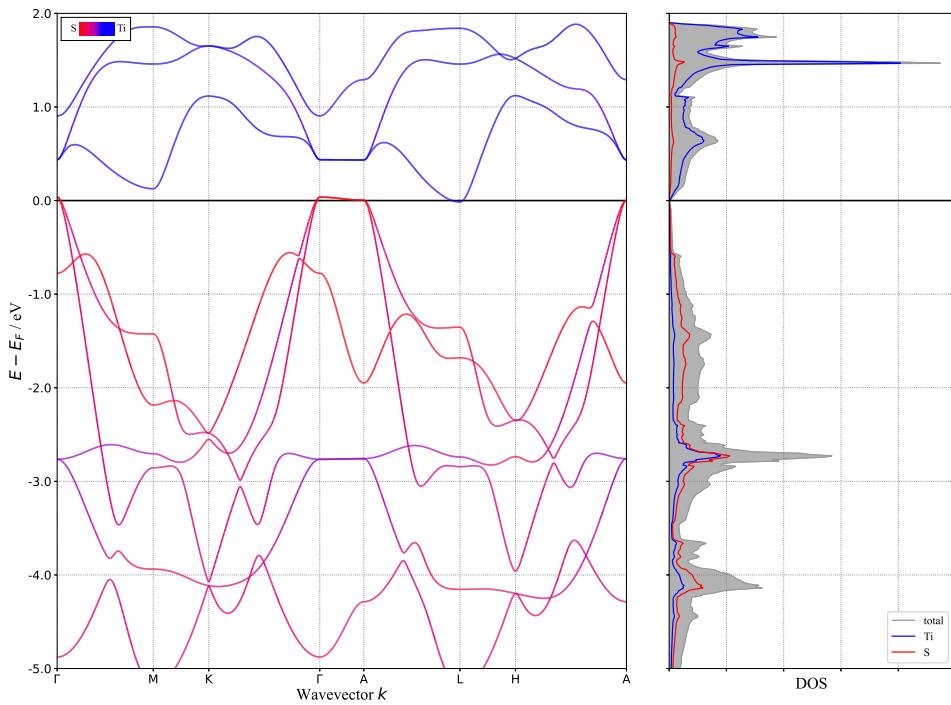
Методологія була наступною, спочатку були отримані дані за допомогою звичайного GGA функціоналу у PBE параметризації для порівняння зі SCAN-ом, а саме, наскільки SCAN більш адекватно описує матеріал після структурної релаксації таб. 3.2, таб. 3.3. Та остаточно визначити щілину додавши поправки rVV10, які беруть до уваги ван-дер-Ваальсову взаємодію.

GGA						
Оптимізована структура			%			
TiS_2						
a	b	c	a	b	c	
3.412015	3.412013	6.446000	0.147089	0.147030	12.371304	
α	β	γ	α	β	γ	
89.999997	90.000022	119.999994	-0.000003	0.000024	-0.000002	
TiSe_2						
a	b	c	a	b	c	
3.541846	3.541879	6.603517	0.052133	0.053065	9.410809	
α	β	γ	α	β	γ	
89.998535	90.000481	119.999714	-0.001628	0.000534	-0.000238	
TiTe_2						
a	b	c	a	b	c	
3.766554	3.766586	6.865603	-0.038383	-0.037534	6.087574	
α	β	γ	α	β	γ	
89.998136	90.001023	119.998697	-0.002071	0.001137	-0.001084	

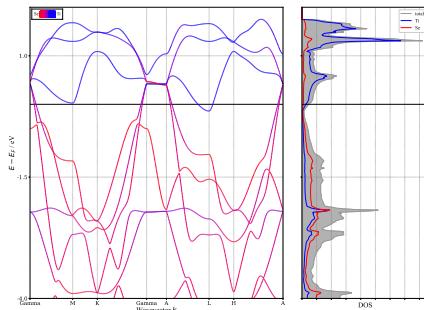
Табл. 3.2: Відхилення оптимізованої структури від експериментальної за допомогою GGA

SCAN						
Оптимізована структура			%			
TiS₂						
a	b	c	a	b	c	
3.421272	3.421262	5.890012	0.418027	0.417734	3.366626	
α	β	γ	α	β	γ	
90.003098	89.996423	120.010782	0.003442	-0.003975	0.008988	
TiSe₂						
a	b	c	a	b	c	
3.546469	3.546465	6.283398	0.182573	0.182461	4.447883	
α	β	γ	α	β	γ	
90.001939	89.998709	119.992066	0.002154	-0.001434	-0.006611	
TiTe₂						
a	b	c	a	b	c	
3.758144	3.758125	6.857830	-0.261914	-0.262419	5.974397	
α	β	γ	α	β	γ	
89.992373	90.008670	119.993283	-0.008475	0.009633	-0.005596	

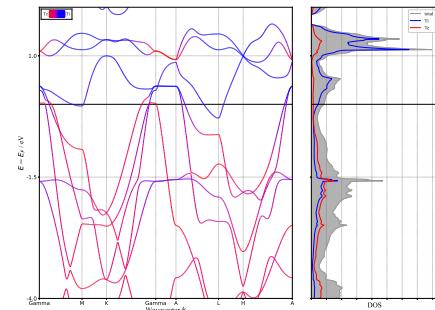
Табл. 3.3: Відхилення оптимізованої структури від експериментальної за допомогою SCAN



(а) TiS₂



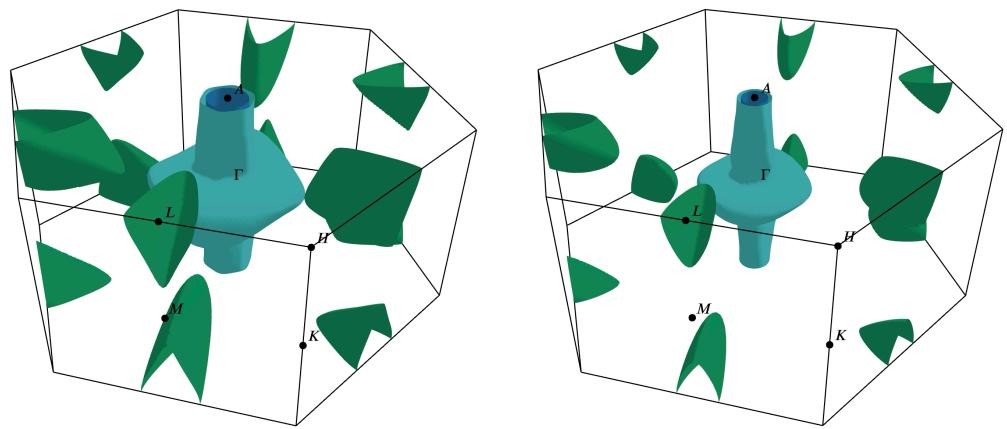
(б) TiSe₂



(в) TiTe₂

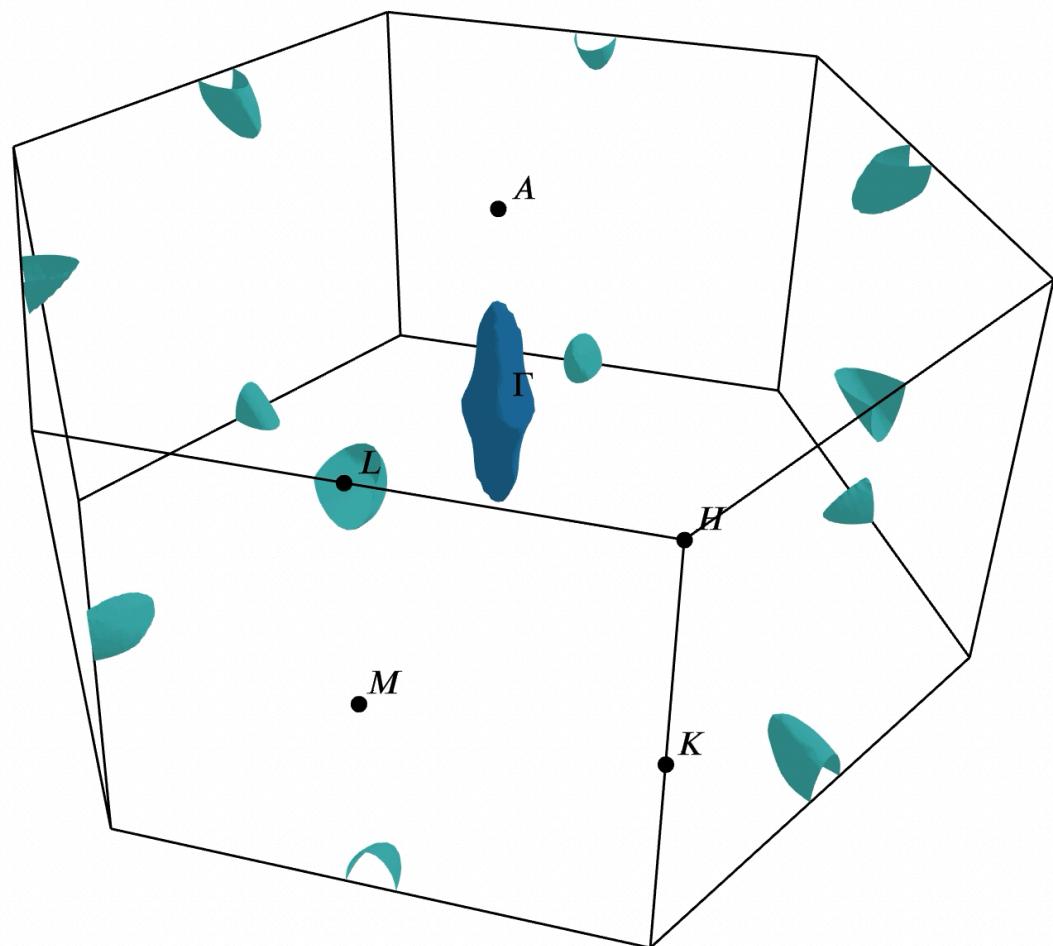
Рис. 3.2: Електронна будова TiS₂, TiSe₂, TiTe₂ червоним кольором позначено вклад атомів халькогену (S, Se, Te) синім атомів металу (Ti), розрахована з GGA.

Було визначено що при використані GGA PBE функціоналу, як і очікувалось, відображає зону структуру, що схожа на компенсований метал див. рис. 3.2. На малюнку 3.3, як раз можна побачити, що об'єм електронних карманів приблизно дорівнює об'єму дірок.



(а) TiTe₂

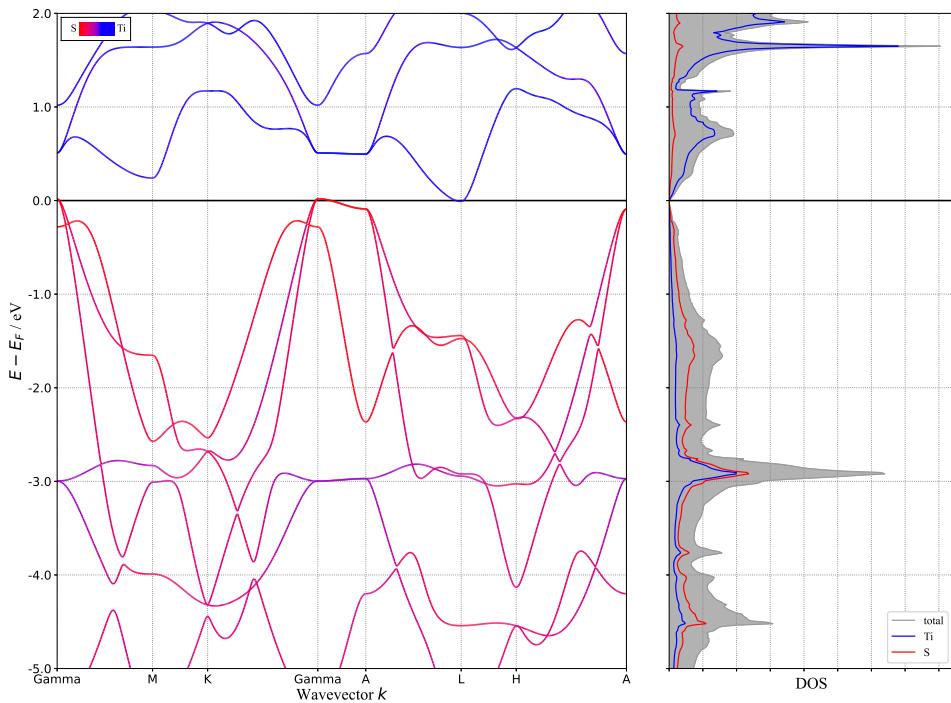
(б) TiSe₂



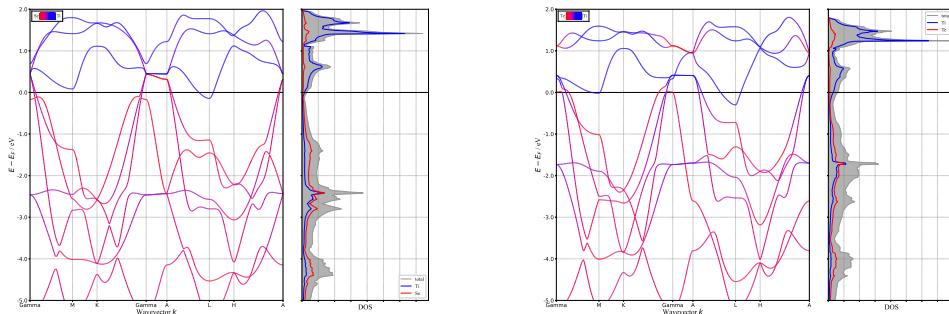
(в) TiS₂

Рис. 3.3: Розрахована поверхня фермі TiS₂, TiSe₂, TiTe₂ за допомогою PBE GGA функціоналу

Після цього було задіяно SCAN функціонал та отримано наступні результати див. мал. 3.4. Зоні спектри дуже схожі які були розраховані у GGA наблизені. Але все ж завдяки тому що SCAN більш точно описує електрону будову ван-дер-Ваальсових матеріалів. То все ж таки перекриття у точці L значно зменшується та становить вже -0.0286 eV. – в ≈ 2 менше в порівняні з -0.0633 eV. у GGA.



(а) TiS_2



(б) TiSe_2

(в) TiTe_2

Рис. 3.4: Електронна будова TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 червоним кольором позначено вклад атомів халькогену (S, Se, Te) синім атомів металу (Ti), розрахована з SCAN.

Для того щоб показати наскільки матеріал сильно корельований ми за референс брали саме TiS_2 сполуку, закріпляли координати атомів елементарної комірки та варіювали U до 3.0 eV 3.5.

Як зазначалось у попередніх розділах, для опису сильнокорельованих систем ми маємо використовувати DFT+U. При прикладених U зонна щілина

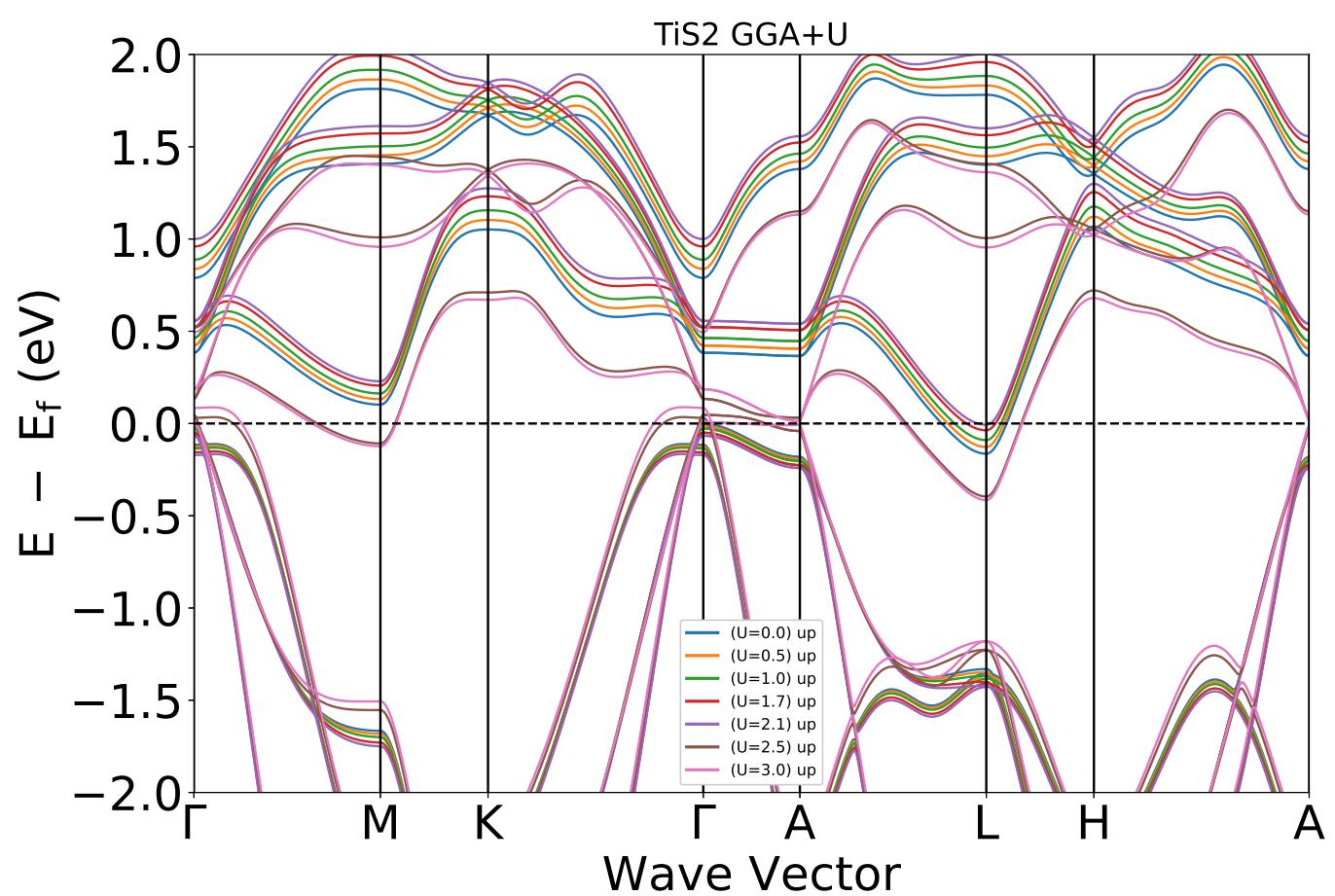


Рис. 3.5: Зона структура при варіації U від 0 до 3.0 eV, для TiS₂

відкривається таб. 3.4 на 0.0129 eV. при $U = 1.7$ та 0.0587 eV. при $U = 2.1$, але цього не достатньо, щоб чітко стверджувати, ща ми маємо напівпровідникову поведінку матеріалу.

Варіація U		
U	Band	Gap
0.0		-0.1609
0.5		-0.1134
1.0		-0.0631
1.7		0.0129
2.1		0.0587
2.5		-0.4422
3.0		-0.5039

Табл. 3.4: Перетин p орбіталей у точці L з варіацією U для TiS_2

Також з даного малюнку, можна побачити, що сама поправка U має немонотонний характер впливу на зону структуру, тобто при деяких значеннях, а саме від $U = 2.5$ та $U = 3.0$ в нас знову з'являється металевий характер поведінки електронної будови, і що б найбільш дивно – з'являється перетин між точками $\Gamma - M$, які спостерігаються тільки у сполуках TiSe_2 та TiTe_2 . Це може свідчити про не фізичність використання дуже великих U.

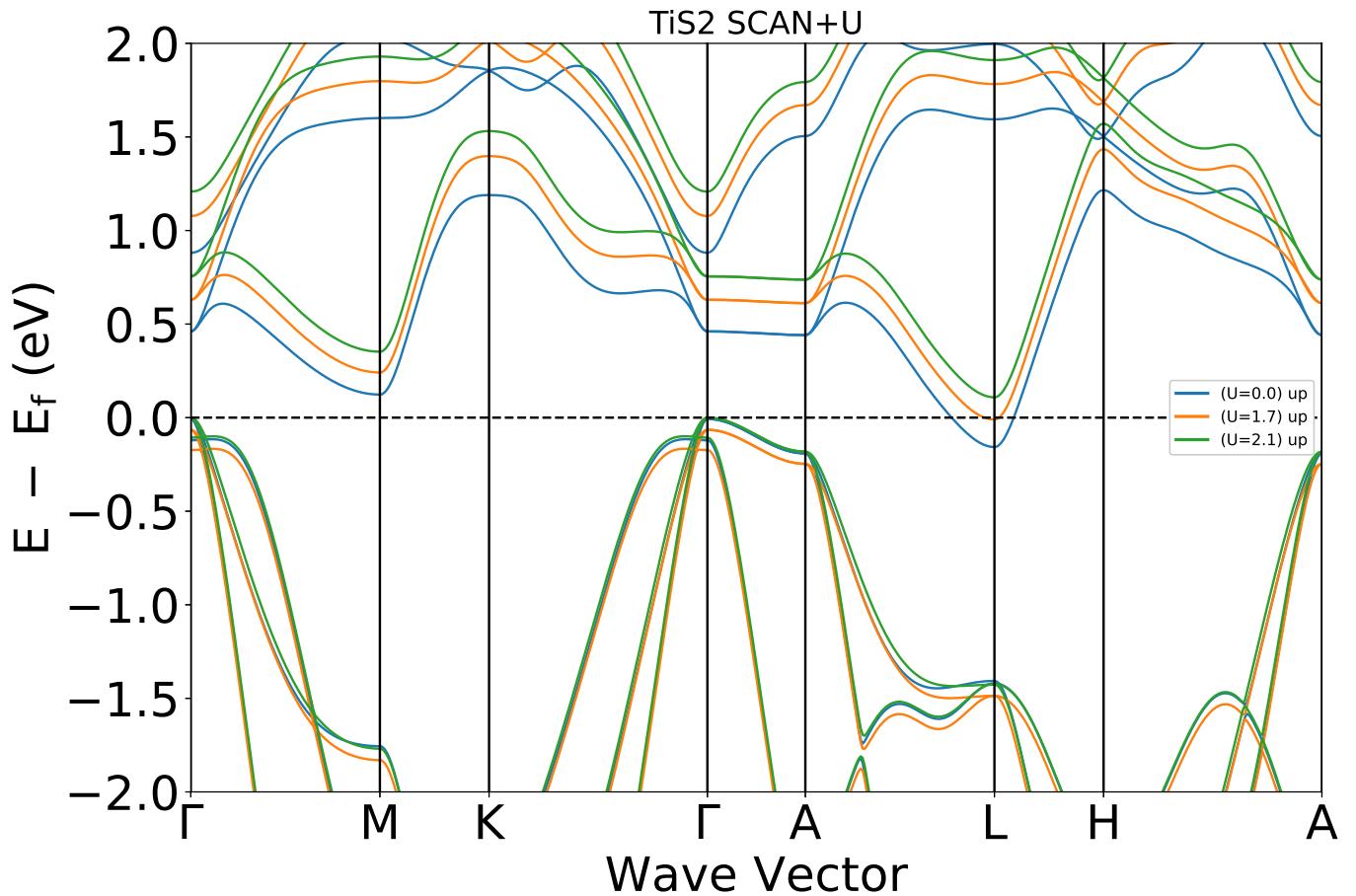


Рис. 3.6: Електронна будова TiS_2 SCAN + U ($U = 0, 1.7, 2.1$)

Варіюючи U зі значеннями 1.7 eV, 2.1 eV рис. 3.6 ми отримуємо щілину при таких самих значеннях, що і при GGA+U, але розмір цієї щілини на відміно від GGA, вже узгоджується з розрахунками іншими методами та експериментами. При використанні функціоналу SCAN+U ($U = 2.1$ eV) ми бачимо, як відкривається зонна щілина порядку ≈ 0.1 eV у сполуці TiS_2 див. рис. 3.8, але цього не відбувається у TiSe_2 , TiTe_2 див. рис. 3.9, 3.10 і це узгоджується з експериментальними даними.

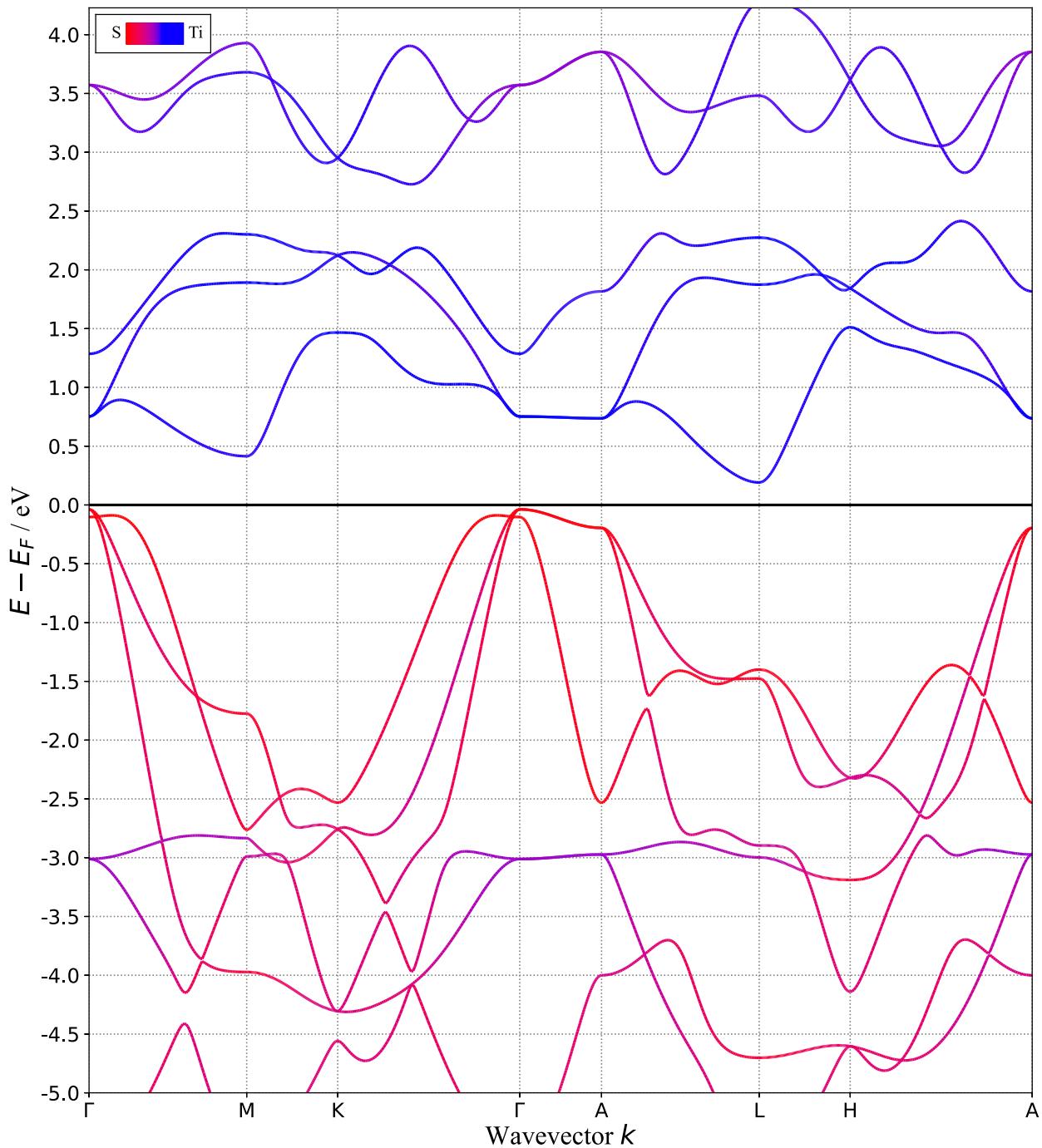


Рис. 3.7: Електронна будова TiS_2 з використанням поправок rVV10

Після цього було використано для структурної релаксації ван-дер-Ваальсові поправки [63], які більш краще описують геометрію решітки та отримати вже наближене до експериментального значення щілини $\approx 0.22 \text{ eV}$. див. рис. 3.7

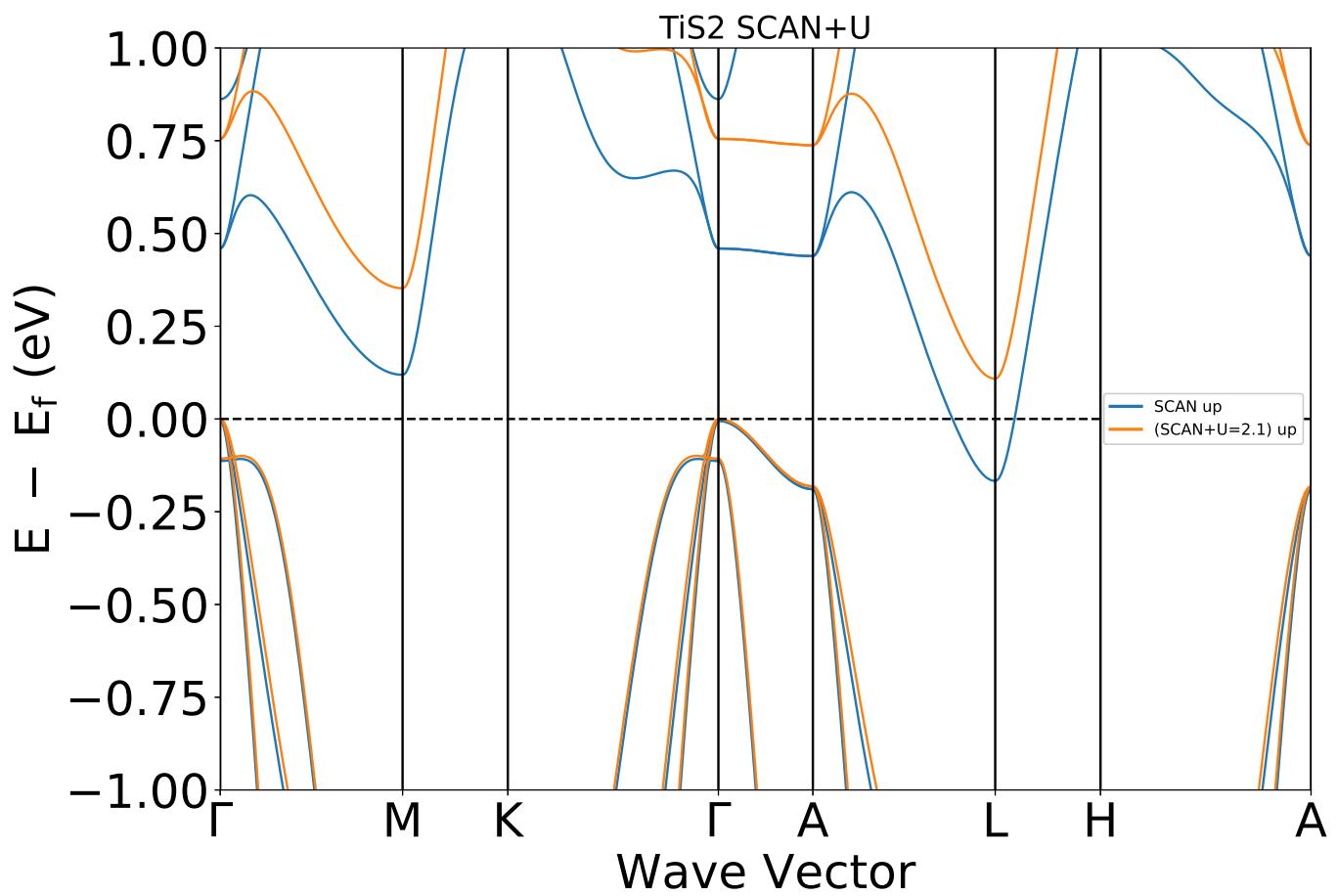


Рис. 3.8: Електронна будова TiS₂ SCAN + U ($U = 2.1$)

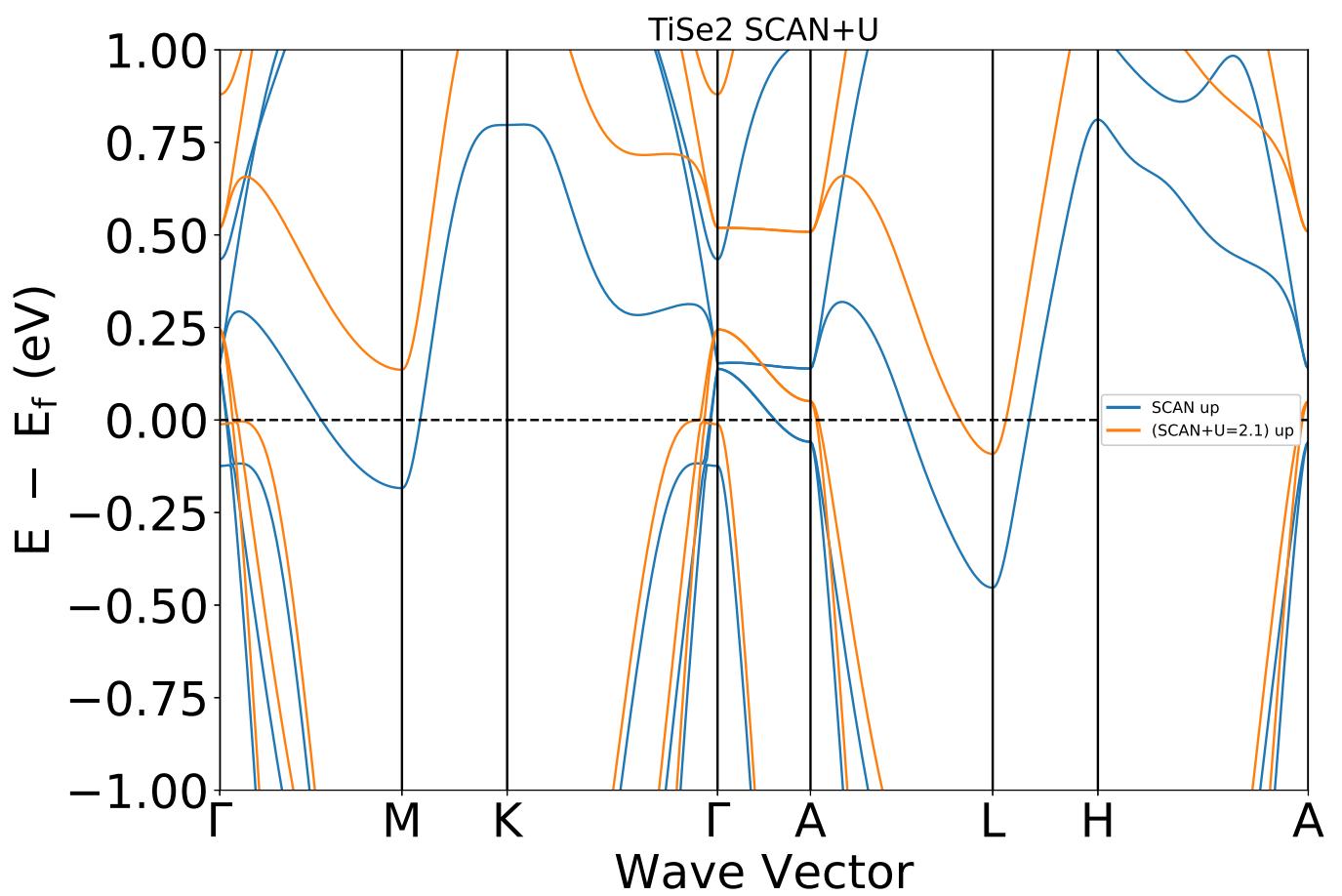


Рис. 3.9: Електронна будова TiSe₂ SCAN + U ($U = 2.1$)

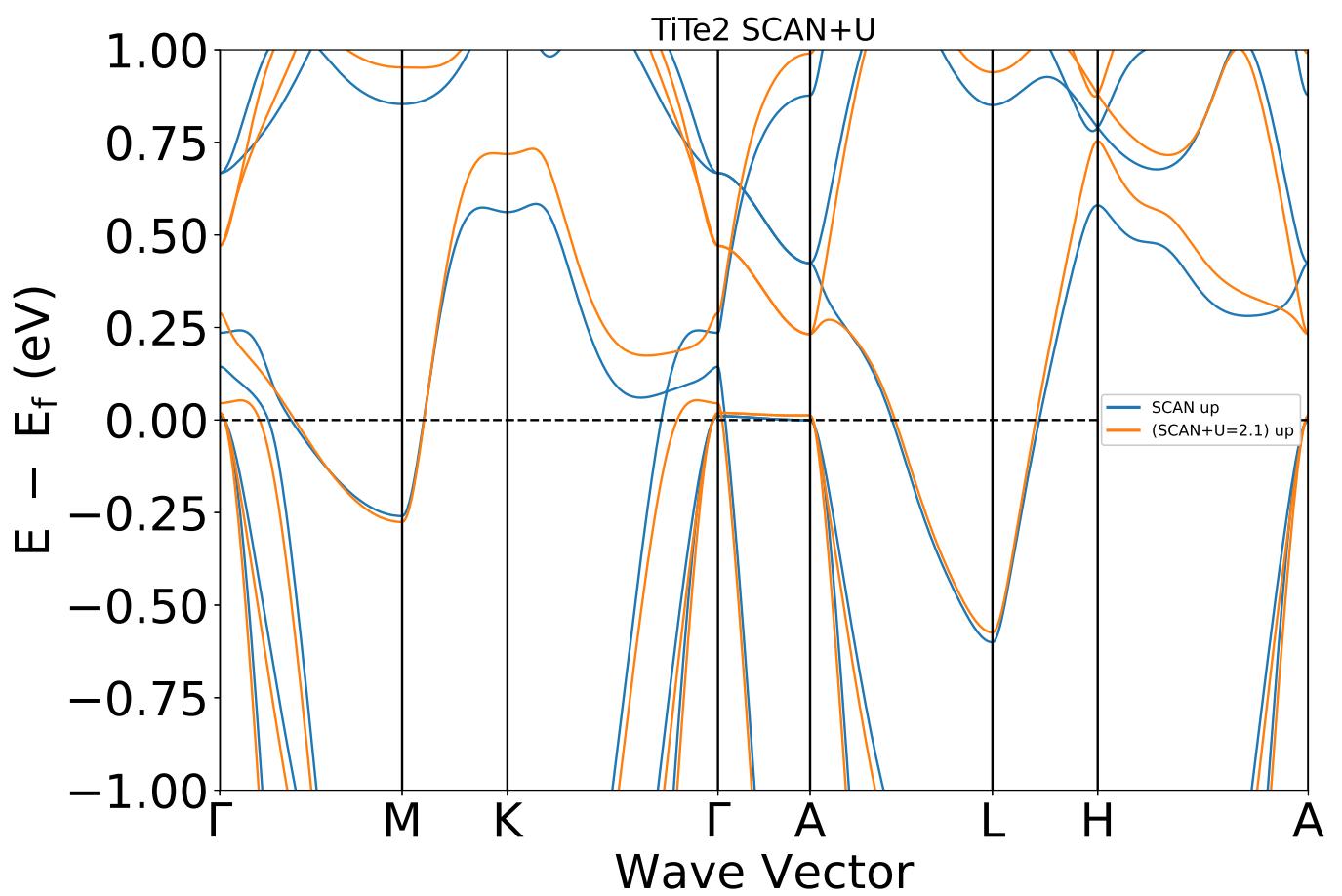


Рис. 3.10: Електронна будова TiTe₂ SCAN + U ($U = 2.1$)

3.2 Висновки до розділу

У останньому розділі були представлені результати DFT розрахунків у SCAN наближені. Був проведений аналіз розрахунків, побудовані зони спектри та наведені таблиці постійних граток в порівнянні з PBE GGA функціоналом. Виявлені оптимальні значення параметра U , встановлено що U дорівнює 2.1 eV для відкриття енергетичної щілинни.

Висновки

Методом DFT для сполук 1T-TiX₂ (X = S, Se, Te) показано, що вони мають напівметалеву природу, окрім TiS₂. Для сполук TiTe₂, TiSe₂ встановлено перекриття між смугами *p* і *d* халькогену та титану відповідно. Спостерігається збільшується DOS біля E_F при переході від S до Te, Se, що обумовлено перекриттям Ti *d* та Te, Se *p* орбіталей у даних сполуках у значно більшій мірі ніж у сполуці з S.

Енергетична щілина у сполуці TiS₂ задовільно описується тільки з урахуванням взаємодії Хаббарда. Оптимальне значення U=2.1 eV відкриває щілину до 0.1 eV. Використання ван-дер-Ваальсової поправки rVV10 наближає розрахункові результати до експериментальних значень енергетичної щілини ≈ 0.22 eV.

Бібліографія

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [2] C. H. Chen, W. Fabian, F. C. Brown, K. C. Woo, B. Davies, B. DeLong, and A. H. Thompson, “Angle-resolved photoemission studies of the band structure of tise_2 and tis_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 21, pp. 615–624, Jan 1980.
- [3] F. R. Shepherd and P. M. Williams, “Photoemission studies of the band structures of transition metal dichalcogenides. i. groups IVA and IVB,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 7, pp. 4416–4426, dec 1974.
- [4] H. Wang, Z. Qiu, W. Xia, C. Ming, Y. Han, L. Cao, J. Lu, P. Zhang, S. Zhang, H. Xu, and Y.-Y. Sun, “Semimetal or semiconductor: The nature of high intrinsic electrical conductivity in tis_2 ,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, pp. 6996–7001, 11 2019.
- [5] J. Chen, S.-L. Li, Z.-L. Tao, and F. Gao, “Low-temperature synthesis of titanium disulfide nanotubes,” *Chem. Commun.*, pp. 980–981, 2003.
- [6] J. Chen and Li, “Lithium intercalation in open-ended tis_2 nanotubes,” *Angewandte Chemie*, pp. 2147–2151, 2003.
- [7] D. R. Williams and R. W. Heidebrecht, “Total synthesis of (+)-4,5-deoxyneodolabelline,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, pp. 1843–1850, 02 2003.
- [8] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, and T. Frauenheim,

- “Structure and electronic properties of mos_2 nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 146–149, Jul 2000.
- [9] H. Terrones and M. Terrones, “Curved nanostructured materials,” *New Journal of Physics*, vol. 5, pp. 126–126, oct 2003.
- [10] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, and T. Frauenheim, “On the electronic structure of ws_2 nanotubes,” *Solid State Communications*, vol. 114, pp. 245–248, Apr 2000.
- [11] D. K. G. de Boer, C. F. van Bruggen, G. W. Bus, R. Coehoorn, C. Haas, G. A. Sawatzky, H. W. Myron, D. Norman, and H. Padmore, “Titanium ditelluride: Band structure, photoemission, and electrical and magnetic properties,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, pp. 6797–6809, Jun 1984.
- [12] R. Claessen, R. O. Anderson, G.-H. Gweon, J. W. Allen, W. P. Ellis, C. Janowitz, C. G. Olson, Z. X. Shen, V. Eyert, M. Skibowski, K. Friemelt, E. Bucher, and S. Hüfner, “Complete band-structure determination of the quasi-two-dimensional fermi-liquid reference compound tite_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 2453–2465, Jul 1996.
- [13] A. Zunger and A. J. Freeman, “Self-consistent numerical-basis-set linear-combination-of-atomic-orbitals investigation of the electronic structure and properties of tis_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 16, pp. 906–924, Jul 1977.
- [14] C. H. Chen, W. Fabian, F. C. Brown, K. C. Woo, B. Davies, B. DeLong, and A. H. Thompson, “Angle-resolved photoemission studies of the band structure of tise_2 and tis_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 21, pp. 615–624, Jan 1980.
- [15] A. Zunger and A. J. Freeman, “Band structure and lattice instability of tise_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 17, pp. 1839–1842, Feb 1978.
- [16] O. Anderson, R. Manzke, and M. Skibowski, “Three-dimensional and relativistic effects in layered $1t\text{-tise}_2$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, pp. 2188–2191, Nov 1985.

- [17] O. Anderson, G. Karschnick, R. Manzke, and M. Skibowski, “The phase transition in the electronic structure of $1t$ -tise₂,” *Solid State Communications*, vol. 53, no. 4, pp. 339–342, 1985.
- [18] T. Pillo, J. Hayoz, H. Berger, F. Lévy, L. Schlapbach, and P. Aebi, “Photoemission of bands above the fermi level: The excitonic insulator phase transition in $1t - \text{tise}_2$,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 16213–16222, Jun 2000.
- [19] K. Rossnagel, L. Kipp, and M. Skibowski, “Charge-density-wave phase transition in $1t - \text{tise}_2$: excitonic insulator versus band-type jahn-teller mechanism,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 235101, May 2002.
- [20] T. E. Kidd, T. Miller, M. Y. Chou, and T.-C. Chiang, “Electron-hole coupling and the charge density wave transition in tise_2 ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 226402, May 2002.
- [21] Y. Arnaud and M. Chevreton, “Etude comparative des composés $\text{tix}2$ ($x = s, se, te$). structures de $\text{tite}2$ et tisete ,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 39, no. 2, pp. 230–239, 1981.
- [22] Y. Koike, M. Okamura, T. Nakanomyo, and T. Fukase, “Log t dependence of resistivity and negative magnetoresistance in the layered compound $\text{tite}2$,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 52, no. 2, pp. 597–604, 1983.
- [23] P. B. Allen and N. Chetty, “ tite_2 : Inconsistency between transport properties and photoemission results,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 14855–14859, Nov 1994.
- [24] F. J. Di Salvo, D. E. Moncton, and J. V. Waszczak, “Electronic properties and superlattice formation in the semimetal tise_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 14, pp. 4321–4328, Nov 1976.
- [25] K. Rossnagel, “On the origin of charge-density waves in select layered transition-metal dichalcogenides,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, p. 213001, may 2011.
- [26] R. Claessen, R. O. Anderson, G.-H. Gweon, J. W. Allen, W. P. Ellis, C. Janowitz, C. G. Olson, Z. X. Shen, V. Eyert, M. Skibowski, K. Friemelt,

- E. Bucher, and S. Hüfner, “Complete band-structure determination of the quasi-two-dimensional fermi-liquid reference compound tite_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 2453–2465, Jul 1996.
- [27] P. Chen, Y. H. Chan, M. H. Wong, X. Y. Fang, M. Y. Chou, S. K. Mo, Z. Hussain, A. V. Fedorov, and T. C. Chiang, “Dimensional effects on the charge density waves in ultrathin films of tise_2 ,” *Nano Letters*, vol. 16, pp. 6331–6336, 10 2016.
- [28] J. Wilson and A. Yoffe, “The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties,” *Advances in Physics*, vol. 18, no. 73, pp. 193–335, 1969.
- [29] G. A. Benesh, A. M. Woolley, and C. Umrigar, “The pressure dependences of tis_2 and tise_2 band structures,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 18, pp. 1595–1603, mar 1985.
- [30] D. Greenaway and R. Nitsche, “Preparation and optical properties of group iv–vi₂ chalcogenides having the cdi₂ structure,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 26, no. 9, pp. 1445–1458, 1965.
- [31] A. R. Beal, J. C. Knights, and W. Y. Liang, “Transmission spectra of some transition metal dichalcogenides. II. group VIA: trigonal prismatic coordination,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, pp. 3540–3551, dec 1972.
- [32] P. C. Klipstein and R. H. Friend, “Semiconductor to semimetal transition in tis_2 40 kbar,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 17, pp. 2713–2734, may 1984.
- [33] D. H. S. Bocharov, “Polarized x-ray-absorption spectra of tis_2 , tise_2 , tite_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, pp. 7668–7674, Sep 1998.
- [34] M. Kohno and M. Takahashi, “Magnetization process of the spin- $\frac{1}{2}$ XXZ models on square and cubic lattices,” *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 3212–3217, Aug 1997.

- [35] D. W. Fischer, “X-ray band spectra and electronic structure of tis_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 8, pp. 3576–3582, Oct 1973.
- [36] N. Nagaoso and E. Hanamura, “Microscopic theory of the raman and infrared spectra of transition-metal dichalcogenides in the charge-density-wave state,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, pp. 2060–2076, Feb 1984.
- [37] D. K. G. de Boer, C. F. van Bruggen, G. W. Bus, R. Coehoorn, C. Haas, G. A. Sawatzky, H. W. Myron, D. Norman, and H. Padmore, “Titanium ditelluride: Band structure, photoemission, and electrical and magnetic properties,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, pp. 6797–6809, Jun 1984.
- [38] T. E. Kidd, T. Miller, M. Y. Chou, and T.-C. Chiang, “Electron-hole coupling and the charge density wave transition in tise_2 ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 226402, May 2002.
- [39] M. Valiev and G. W. Fernando, “Generalized kohn-sham density-functional theory via effective action formalism,” 1997.
- [40] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, pp. 1045–1097, Oct 1992.
- [41] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [42] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [43] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [44] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 6671–6687, Sep 1992.

- [45] S. K. Ghosh and R. G. Parr, “Phase-space approach to the exchange-energy functional of density-functional theory,” *Phys. Rev. A*, vol. 34, pp. 785–791, Aug 1986.
- [46] A. D. Becke and M. R. Roussel, “Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model,” *Phys. Rev. A*, vol. 39, pp. 3761–3767, Apr 1989.
- [47] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, “Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 146401, Sep 2003.
- [48] J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew, “Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, p. 036402, Jul 2015.
- [49] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 13244–13249, Jun 1992.
- [50] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, L. A. Constantin, and J. Sun, “Workhorse semilocal density functional for condensed matter physics and quantum chemistry,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 026403, Jul 2009.
- [51] B. Wood, N. D. M. Hine, W. M. C. Foulkes, and P. García-González, “Quantum monte carlo calculations of the surface energy of an electron gas,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 035403, Jul 2007.
- [52] M. Springer, P. S. Svendsen, and U. von Barth, “Straightforward gradient approximation for the exchange energy of $s-p$ bonded solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 17392–17401, Dec 1996.
- [53] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, “Band theory and mott insulators: Hubbard u instead of stoner i ,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 943–954, Jul 1991.
- [54] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, “First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated

- systems: The lda + u method,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, pp. 767–808, jan 1997.
- [55] Q. Fu and B. Xiang, “Monolayer transition metal disulfide: Synthesis, characterization and applications,” *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 26, no. 3, pp. 221–231, 2016. Special Issue on Nanomaterials in Energy.
- [56] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 558–561, Jan 1993.
- [57] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 15 – 50, 1996.
- [58] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, Oct 1996.
- [59] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, Jan 1999.
- [60] G. Van Rossum and F. L. Drake, *Python 3 Reference Manual*. Scotts Valley, CA: CreateSpace, 2009.
- [61] S. P. Ong, W. D. Richards, A. Jain, G. Hautier, M. Kocher, S. Cholia, D. Gunter, V. L. Chevrier, K. A. Persson, and G. Ceder, “Python materials genomics (pymatgen): A robust, open-source python library for materials analysis,” *Computational Materials Science*, vol. 68, pp. 314–319, 2013.
- [62] A. Ganose, A. Searle, A. Jain, and S. Griffin, “Ifermi: A python library for fermi surface generation and analysis,” *Journal of Open Source Software*, vol. 6, p. 3089, 03 2021.
- [63] H. Peng, Z.-H. Yang, J. P. Perdew, and J. Sun, “Versatile van der waals density functional based on a meta-generalized gradient approximation,” vol. 6, oct 2016.