

# Дипломна робота

Носенко Артем Олексійович

December 2021

# Зміст

<b>1 Вступ</b>	<b>3</b>
1.1 Літературний огляд досліджуваних систем . . . . .	5
1.1.1 TiS <sub>2</sub> . . . . .	5
1.1.2 TiSe <sub>2</sub> . . . . .	6
1.1.3 TiTe <sub>2</sub> . . . . .	8
1.2 Висновки до розділу . . . . .	9
<b>2 Density Functional Theory</b>	<b>10</b>
2.1 Загальна теорія . . . . .	11
2.1.1 Термодинаміка . . . . .	11
2.1.2 Підхід Кона-Шема . . . . .	15
2.2 Теореми Кона-Шема . . . . .	17
2.2.1 Самоузгоджене рівняння Кона-Шема . . . . .	18
2.3 Методи апроксимації $E_{xc}$ . . . . .	18
2.3.1 LDA . . . . .	18
2.3.2 GGA . . . . .	19
2.3.3 meta-GGA . . . . .	19
2.3.3.1 SCAN . . . . .	20

2.4	Взаємодія Хаббарда: DFT + U	28
2.5	Висновки до розділу	30
<b>3</b>	<b>Аналіз отриманих результатів</b>	<b>32</b>
3.1	Структурні дані та метод розрахунку	32

# Розділ 1

## Вступ

Після відкриття А. Геймом та К. Новосьоловим графену у 2004 році [1], знову зріс інтерес до двохвимірних матеріалів, зокрема до дихалькогенідів перехідних металів (Transition metal dichalcogenides) та ~~інтеркаляційних сполук~~, які дуже сильно досліджувались у 80-х роках. Ці сполуки мають формулу  $\text{MX}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$ ). TMDs складаються з ~~складених тринарових~~  ~~X M X~~ і мають гексагональну або тригональну симетрію. Ці ~~тринарові~~ шари утримуються разом слабкими силами ван-дер-Ваальса, що дозволяє ~~віднайти~~  ~~окрім тринарові шари~~ і осаджувати ~~ні 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 щільності заряду  DW), яке ~~часто виникає поблизу над~~

~~проводності~~. Типовим прикладом є 1T-TiSe<sub>2</sub>, в якому переходу стан CDW відбувається при ~~CDW~~ 200K. Нижче  $T_{CDW}$  TiSe<sub>2</sub> 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-TiS<sub>2</sub> і 1T-TiTe<sub>2</sub> отримують з TiSe<sub>2</sub> шляхом ізолованеної заміни Te і S ~~Na~~ Se відповідно. Сполуки мають ту ж кристалічну структуру, що і 1T-TiSe<sub>2</sub> ~~в умовах навколошного середовища~~. Однак, на відміну від TiSe<sub>2</sub>, ~~1T TiTe<sub>2</sub> не проявляє ніякого CDW в об'ємі при низьких температурах~~. Нещодавно було показано, що (2x2) CDW може з'являтися тільки в моношарах TiTe<sub>2</sub> (P. Chen та ін.). Експериментальна ситуація з TiS<sub>2</sub> більш суперечлива. Досі обговорюється, чи має він напівпровідникову або напівметалічну природу. Частина фазової діаграми TiSe<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub> 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<sub>2</sub> TiSe<sub>2</sub> TiTe<sub>2</sub> за допомогою meta-GGA функціоналів з включенням Хаббардовської взаємодії.

# 1.1 Літературній огляд досліджуваних систем

## 1.1.1 TiS<sub>2</sub>

Дослідження електронної будови TiS<sub>2</sub> дали суперечливі висновки. З одного боку деякі розрахунки зонної структури приводять до непрямого перекриття p/d смуг між точками Г та L в діапазоні від 0,2 до 1,5 еВ. Інші стверджують, що TiS<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> порядку  $10^{-8} - 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, на один — два порядки вище, ніж у широко використовуваних оксидних катодів. Недавні досліди показують, що комірки TiS<sub>2</sub> можуть зберігати більш ніж 50 % початкової ємності після 35 років зберігання. Однією з важливих причин, чому TiS<sub>2</sub> 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<sub>4</sub>, для яких низька провідність

була головною проблемою.

У 2003 році метод низькотемпературного газофазного синтезу ( $TiCl_4 + 2H_2S \rightarrow TiS_2 + 4HCl$ ), 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  $Ti:S = 1:2$ , 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 ~~щільнини~~ 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 квазідвумерні 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 розділені зазором ван-дер-Ваальса, що є причиною високої анізотропії і вели-

кої 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  $\text{TiTe}_2$  утворює півметал з невеликим перекриттям між смугами, отриманими з Te-5p і Ti-3d [11, 12], складовими близько 600 meV.  $\text{TiS}_2$ , 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  $\text{TiSe}_2$ , розташоване між  $\text{TiTe}_2$  і  $\text{TiS}_2$ . Оскільки селен менш електронегативний, ніж сірка, очікується, що ширина забороненої зони в  $\text{TiSe}_2$  менше, ніж у  $\text{TiS}_2$ , або навіть відсутня. Розрахунки зонної структури і вимірювання фотоемісії з кутовим дозволом [15, 16, 17, 18] привели до того, що  $\text{TiSe}_2$  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  $\text{TiSe}_2$  електронами, щоб зробити її вимірювою для фотоемісії, наприклад, при осібливих обставинах шляхом теплового заселення або за допомогою фізичної абсорбції полярних молекул на Ван дер ваальсову поверх-

ню. 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, тобтонакопиченням або виснаженням поверхневого шару носіями і інвертуванням або навіть виродженням поверхні напівпровідника.

### 1.1.3 $TiTe_2$

Багато матеріалів  $MX_2$  демонструють переходи з хвильовою щільністю заряду (CDW), але це не відноситься до об'ємного  $TiTe_2$  [11, 21, 22, 23]. Цікавим контрастним випадком є пов'язаний з ним матеріал  $TiSe_2$ , який демонструє об'ємний ( $2 \times 2 \times 2$ ) перехід CDW при  $205K$  [24]. Об'ємний  $TiSe_2$  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  $TiTe_2$  менш іонний, ніж в  $TiSe_2$ . 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  $TiTe_2$  не очікується і не спостерігається CDW відповідно до традиційної картини. Як  $TiTe_2$ , так і  $TiSe_2$  складаються з шарів, вільно укладених один на одного, і при переході від 3D до 2D не очікується ніяких значних електронних ефектів. Дійсно, одношаровий  $TiSe_2$  показує перехід 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 TiTe<sub>2</sub> демонструє переход CDW ( $2 \times 2$ ), але двошаровий і багатошаровий TiTe<sub>2</sub> не показують пов'язаних переходів. Одношаровий TiTe<sub>2</sub>, мабуть, ілюструє появу нової фізики в 2D-можі. Аномальна поведінка одного шару TiTe<sub>2</sub> 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 ~~зроблен~~ огляд літератури. ~~Можна сказати~~ не зважаючи на те, що самі сполуки дихалькогенів дуже сильно досліджувались у 60-70 роках, залишається багато відкритих питань або спорних моментів.

## 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 основновною 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 магістра тури, 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 конанічний ансамбль, де система знаходиться у контакті з джерелом тепла з температурою  $T$  і з частинковим резервуаром з хімічним потенціалом  $\mu$ . 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  $\Xi$  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 [28] дає, що  $N$  являється функцією  $\mu$ . Інші часткові похідні  $\Omega$  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  $\Omega$  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  $\mu$ . Інші похідні змінних не змінюються. Тому ми можемо записати наступне  $dF = \mu dN - SdT - PdV$ .

Для порівняння з DFT буде корисно зробити варіацію оберненого пере-

творення Лежандра, яке виражає потенційну енергію  $\Omega$  у термінах вільної енергії  $F$  і визначимо наступний омега-потенціал, як функцію, яка залежить явно від  $\mu$  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

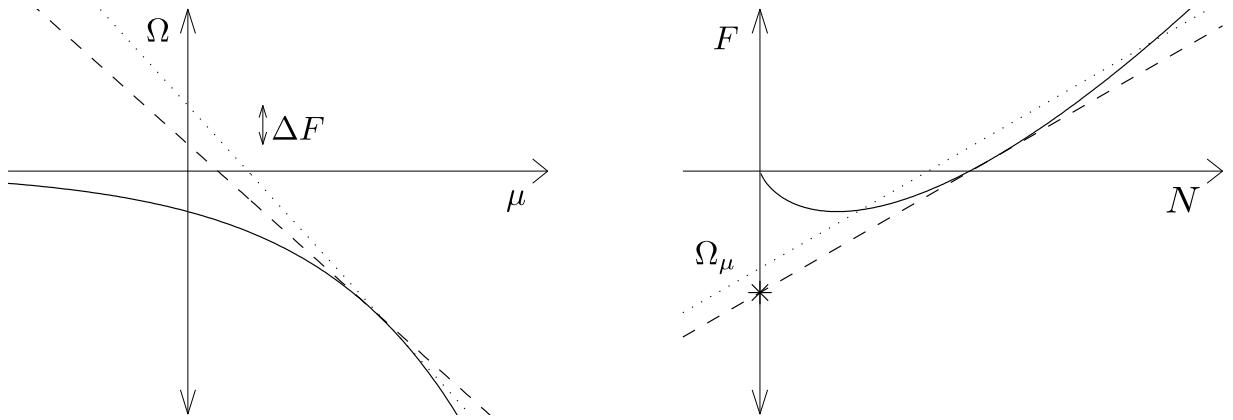


Рис. 2.1: (a) Перетворення Лежандра, яке дає  $F(N)$ , відповідає опису кривої  $\Omega_\mu$  властивостями її дотичних: мінус їх нахили  $N = -(\partial\Omega/\partial\mu)$ . та їх перетину з енергетичною віссю,  $F = \Omega + \mu N$ . Той факт, що похідна  $\Delta F/\Delta N$  дорівнює  $\mu$ , слідує з постановки питання: якщо дві сусідні прямі перетинають енергетичну вісь на відстані  $\Delta F$  один від одного і мають нахили, які відрізняються на  $\Delta N$ , на якій відстані від осі вони будуть перетинати один одного? (b) 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  $\mu$ , 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  $\mu$  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  $\Omega$  залежить тільки від цієї різниці, а не від  $v(\mathbf{r})$  і  $\mu$  окремо.

Функціональна похідна  $\Omega$  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

ни обрана так, щоб відповідати заданому  $n(\mathbf{r})$  (такий вибір можливий лише із-за загальної опукlostі вільної енергii). 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 енергii це і є функціонал вільної енергii:

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

Якщо цей функціонал мінімізувати відносно  $n(\mathbf{r})$  і при постійному  $v(\mathbf{r})$  то функціонал вільної енергii 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 мінімізацii вільної енергii, втілена в ньому, є центральною як для формування фізичної інтуїтивної картини DFT, так і для розробки ефективних чисельних схем для вирішення рівнянь DFT в практицi.

Узагальнюючи можна сказати, що в DFT Кона–Шема всі обмiннi та кореляцiйнi ефекти включенi в обмiнно-кореляцiйний функцiонал  $E_{xc}[n]$ , котрий залежить вiд густини  $n(\mathbf{r})$  електронiв.

Функцiонал повної енергii може бути записаний, як [29]:

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

Де  $V_{ion}$  – повний електрон-iонний потенцiал,  $E_{xc}[n(\mathbf{r}')] – обмiнно-кореляцiйний функцiонал,  $E_{ion}$  – кулонiвська енергiя,  $n(\mathbf{r})$  – електронна густина$

## 2.2 Теореми Конна-Шема

Шляхом публікації двох статей Хохенбергом та Коном у 1964 році [30], а також Коном і Шемом в 1965 році [31], 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  $\psi_i$  – 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, функціональною 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) [30].

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 розглядатимемо.

### 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:

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

Найчастіше для розрахунків використовуються параметризації РВЕ (Perdew-Burke-Ernzerhof) [32] та PW91 [33].

### 2.3.3 meta-GGA

Фактично meta-GGA - це розширене наближення GGA. В яке, як вхідні дані, входить щільність позитивної орбітальної кінетичної енергії [34, 35, 36].

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.  $\alpha$  [37]:

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

Де  $\tau^W = |\nabla n(\mathbf{r})|^2/8n(\mathbf{r})$  є одноорбітальною межею  $\tau$  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
  - Масштабуєміться 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  $\epsilon_c$  на один електрон 2.18. Також намалюємо фактор посилення  $F_{xc}(r_s, \xi, s, a)$  в наближені 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  $s = |\nabla n|/2(3\pi^2)^{-1/3}n^{4/3}$ ,  $\alpha$  – безрозмірний параметр 2.15.

Напівлокальний обмінно-кореляційний функціонал можна записати наступним чином (знехтуємо  $\nabla \xi$  та припустимо що параметр  $\alpha$  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  $\epsilon_c$  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 [37] 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

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

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

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

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

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

$\epsilon_c^{LSDA1}$  кореляційна енергія однорідного електронного газу. Тут використовується PW92 LSDA параметризація [38]. Де  $\gamma = 0.0391091$ ,  $\beta(r_s) = 0.066725(1 + 0.1r_s)/(1 + 0.1778r_s)$  [39], та  $\phi = [(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3}]/2$ .  $\epsilon_c^1$  відрізняється від оригінальної PBE кореляції тільки в виразах для  $\beta(r_s)$  та  $g(At^2)$ . Оригінальна кореляційна енергія з PBE функціоналу [32] 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  $\epsilon_c^0$  за аналогією до  $\epsilon_c^1$ , 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  $\xi$  для  $0 \leq |\xi| < 0.7$ . Точна обміно-кореляційна енергія в межі низької щільності не залежить від  $\xi$ . 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

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

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

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  $E_c =$

$-0.0467 Ha$  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  $E_{xc}(He) = -1.068 Ha$ . 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

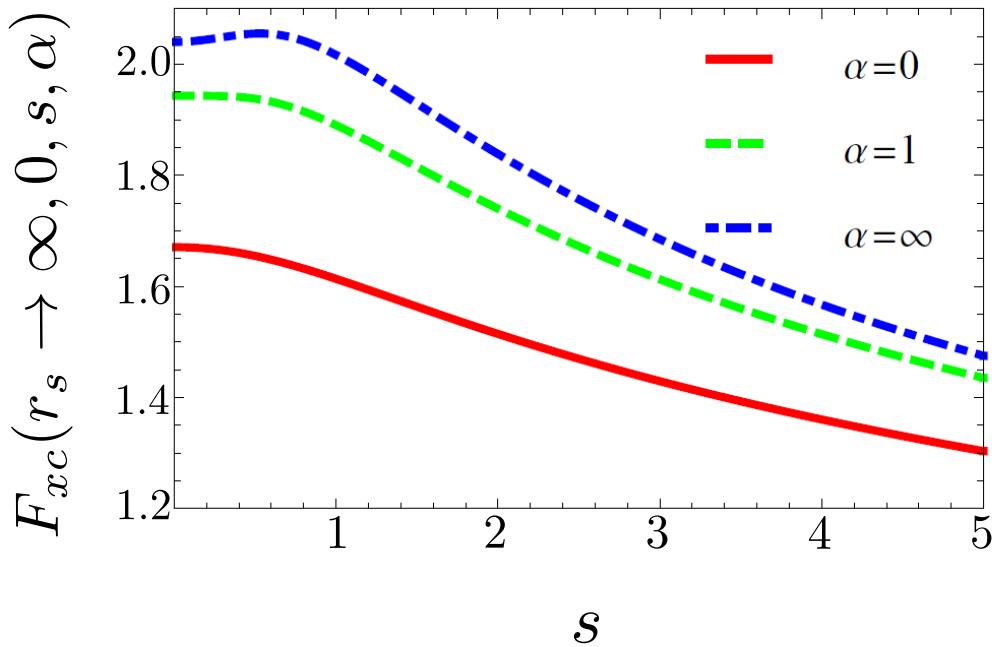
1.  $\gamma_{x1} = -0.2259, \gamma_{x2} = 0.2551, \gamma_{c1} = 0.0388$  асимптотичні коефіцієнти великого  $Z$  для обміну і кореляції атомів рідкісних газів з атомним номером  $Z$ ,
2. Крива енергії зв'язку стисненого  $Ar_2$  (із середньою абсолютною похибкою менше 1 ккал / моль для довжин зв'язків  $R=1.6$ , та  $2.0 \text{ \AA}$ ),
3. обмінно-кореляційна енергія поверхні желе при параметрі насипної щільності  $r_s = 4 \text{ Bohr}$  в межах 5% від значення QMC [40].

Потім обирається набір параметрів з максимальним значенням  $k_1$ , оскільки точні енергії обміну для модельних густин металів з посилання [41] пропускають, що  $k_1$  не повинен бути занадто маленьким.

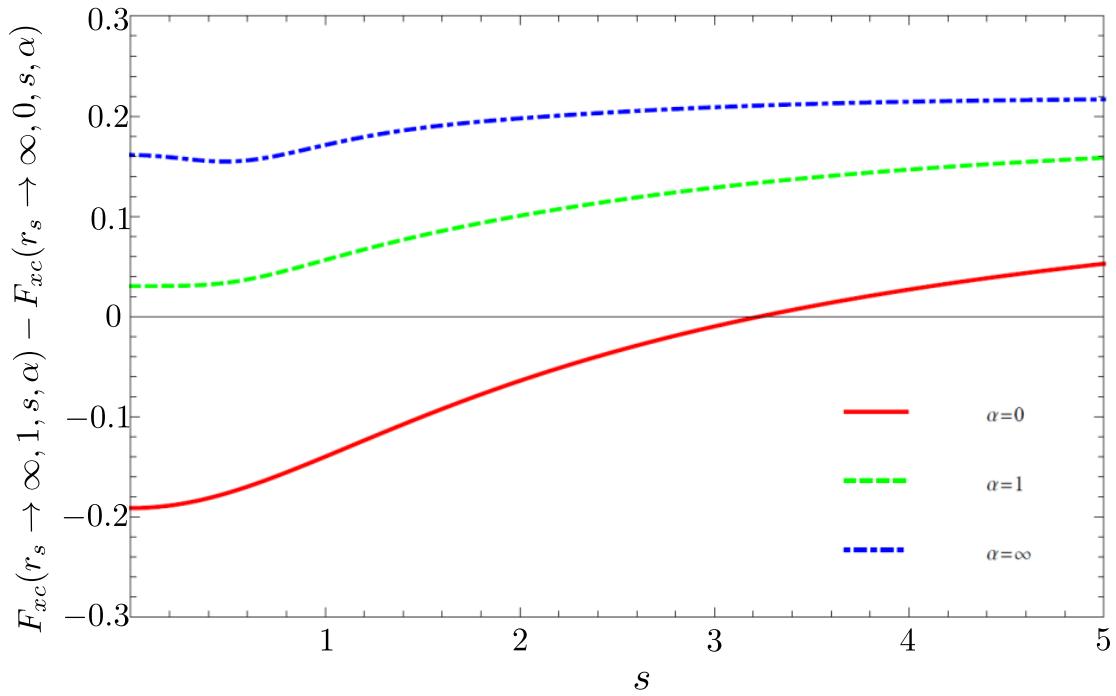
Для повноти, нарешті, можна навести розкладання градієнта четвертого порядку для енергії обміну, яке діє у наступному інтервалі  $0 \leq s \ll 1$  та  $a \approx 1$ :

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

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 неполярізованим ( $\xi = 0$ ) фактором посилення обмінної кореляції в межі низьких густин ( $r_s \rightarrow \infty$ )

Рис. 2.2: Фактор посилення при низькій щільності 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 [42, 43], 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 [43]. Прототипними прикладами є оксиди перехідних металів. Можливо, найбільш відомими прикладами є вихідні сполуки надпровідників  $\text{CuO}$ , які, як виявилося, є немагнітними металами в звичайних розрахунках LDA і GGA, тоді як розрахунки "DFT+U" знаходять правильне рішення для антиферомагнітного ізолятора [43]. Звичайна теорія спінової щільноті для таких матеріалів, як  $\text{MnO}$  та  $\text{NiO}$ , 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 здигає стани до станів кисню, щоб вони набагато краще узгоджувалися з експериментом.

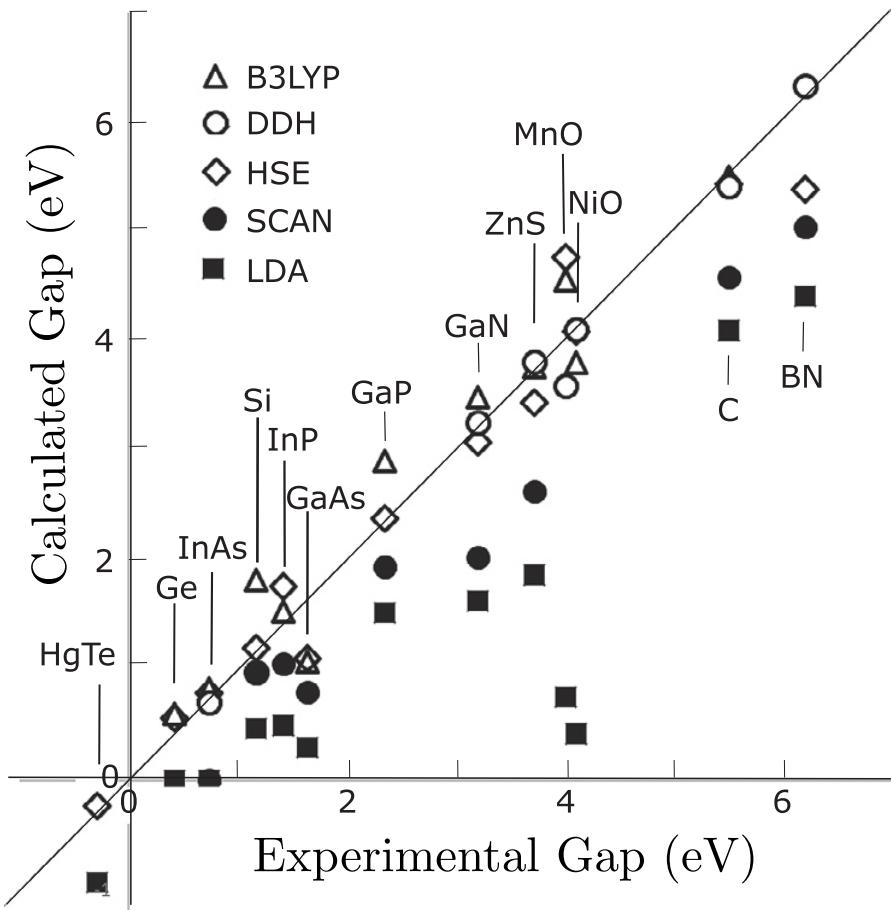


Рис. 2.3: Заборонені зони в порівнянні з експериментом для різних функціоналів. Функціонали LDA і meta-GGA позначаються закритими символами, а гібридні функціонали - відкритими символами. В цілому, гібридні функціонали набагато краще підходять для прогалин, але вони вимагають значно більших обчислювальних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

Для описання досліджуваних систем був обраний SCAN функціонал з

додаванням Хаббардовської поправки. З тих причин, що він описує більш адекватно структурну релаксацію та електронну будову і більш "дешевий" у сенсі вимог до розрахункової потужності.

# Розділ 3

## Аналіз отриманих результатів

### 3.1 Структурні дані та метод розрахунку

Як вже було зазначено у вступній частині. Шарувата структура  $\text{MX}_2$  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  $\text{MX}_2$  показана на рис. 3.1 [44], (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 діфракціоного аналізу.

Розрахук робився за допомогою програмного пакету VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [45, 46, 47, 48] з PAW методом. Енергія плоских

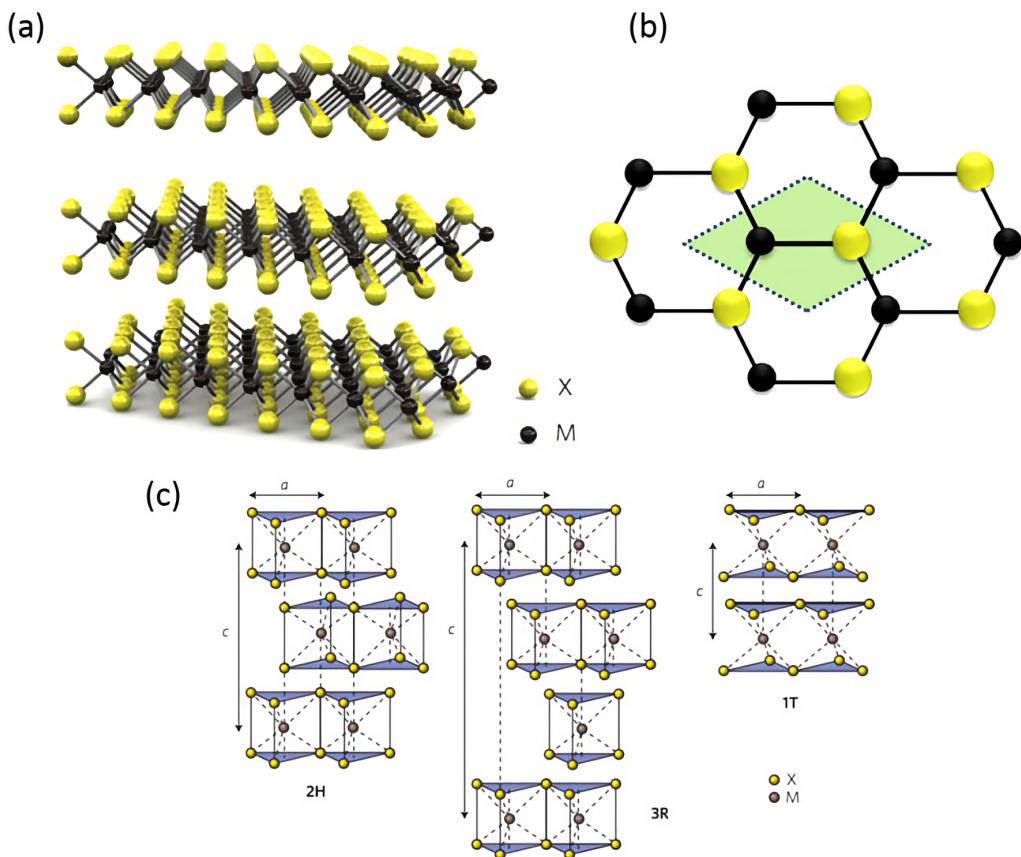


Рис. 3.1: (а) тривимірна принципова схема атомної структури шаруватого  $\text{MX}_2$ , атоми металу (М) виділені чорним кольором, а атоми халькогену (Х) - жовтим. (б) вид зверху решітки  $\text{MX}_2$ , що підкреслює порушення інверсійної симетрії. (с) схеми структурних політипів. Існує три структурних політипу багатошарової структури  $\text{MX}_2$ : 2H, 3R і 1T з міжшаровим відстанню  $\approx 0,7$  нм.

TiS <sub>2</sub>			TiSe <sub>2</sub>			TiTe <sub>2</sub>		
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
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
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: Структурні дані досліджуваних матеріалів

хвиль була в межах до 400 eV та  $24 \times 24 \times 12$  для розрахунку DOS. Для зоного розрахунку використовувались ті самі значення енергій для плоских хвиль та наступний к-шлях:  $\Gamma - M - K - \Gamma - A - L - H - A$ .

Методологія була наступною, спочатку були отримані дані за допомогою звичайного GGA функціоналу у PBE параметрізації для порівняння зі SCAN-ом, а саме, наскількі SCAN більш адекватно описує матеріал після структурної релаксації таб. 3.2, таб. 3.3. Після цього ми закрипляли координати та варіювали U до 2.1 eV [ADD REF] до відкриття щілинни.

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 можно побачити що об'єм електронних карманів приблизно дорівнює об'єму дірок.

В цілому електрона будлва TiS<sub>2</sub>, TiTe<sub>2</sub> та TiSe<sub>2</sub> мають схожий вигляд. Зона провідності складається з *d* орбіталей металу, а верх валентної зони складається з *p* орбіталей і вони перетинаються у точці *L*.

GGA									
Оптимізована структура				%					
<b>TiS<sub>2</sub></b>									
<b>a</b> <b>b</b> <b>c</b>									
3.412015	3.412013	6.446000	0.147089	0.147030	12.371304				
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$				
89.999997	90.000022	119.999994	-0.000003	0.000024	-0.000002				
<b>TiSe<sub>2</sub></b>									
<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>				
3.541846	3.541879	6.603517	0.052133	0.053065	9.410809				
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$				
89.998535	90.000481	119.999714	-0.001628	0.000534	-0.000238				
<b>TiTe<sub>2</sub></b>									
<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>				
3.766554	3.766586	6.865603	-0.038383	-0.037534	6.087574				
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$				
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				%							
<b>TiS<sub>2</sub></b>											
<b>a</b> <b>b</b> <b>c</b> <b>a</b> <b>b</b> <b>c</b>											
3.421272	3.421262	5.890012	0.418027	0.417734	3.366626						
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$						
90.003098	89.996423	120.010782	0.003442	-0.003975	0.008988						
<b>TiSe<sub>2</sub></b>											
<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>						
3.546469	3.546465	6.283398	0.182573	0.182461	4.447883						
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$						
90.001939	89.998709	119.992066	0.002154	-0.001434	-0.006611						
<b>TiTe<sub>2</sub></b>											
<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>						
3.758144	3.758125	6.857830	-0.261914	-0.262419	5.974397						
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$						
89.992373	90.008670	119.993283	-0.008475	0.009633	-0.005596						

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

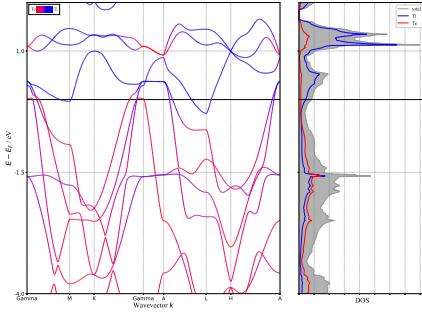
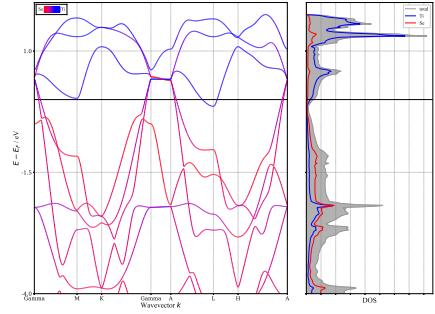
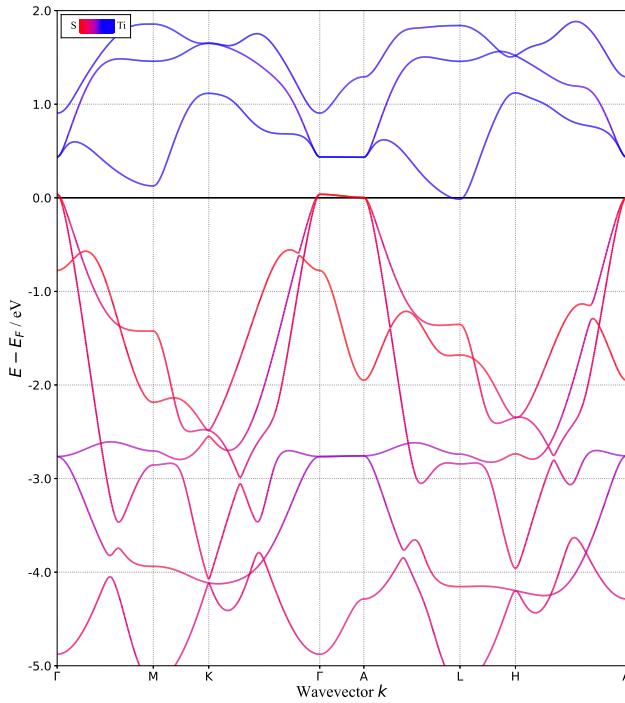
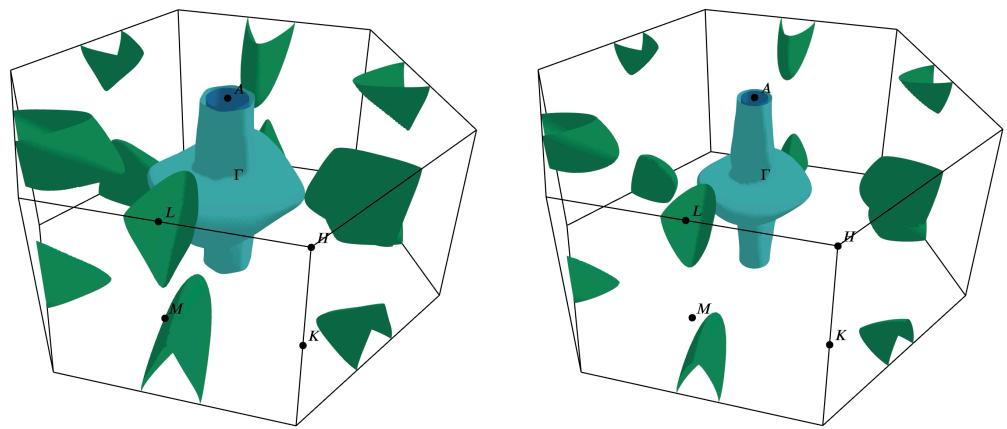
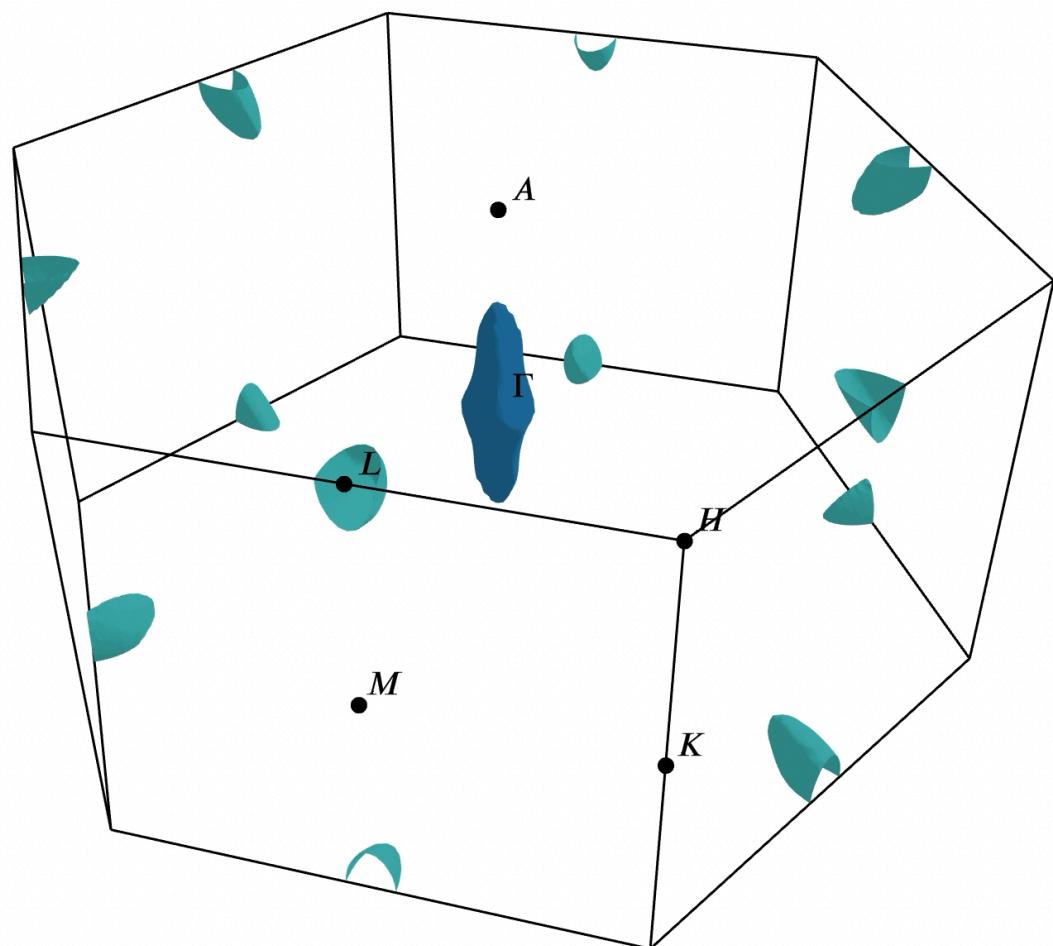
(a) TiTe<sub>2</sub>(b) TiSe<sub>2</sub>(b) TiS<sub>2</sub>

Рис. 3.2: Зона структура та густина станів у GGA наблизені



(а) TiTe<sub>2</sub>

(б) TiSe<sub>2</sub>



(в) TiS<sub>2</sub>

Рис. 3.3: Поверхня фермі розрахована у GGA наближені

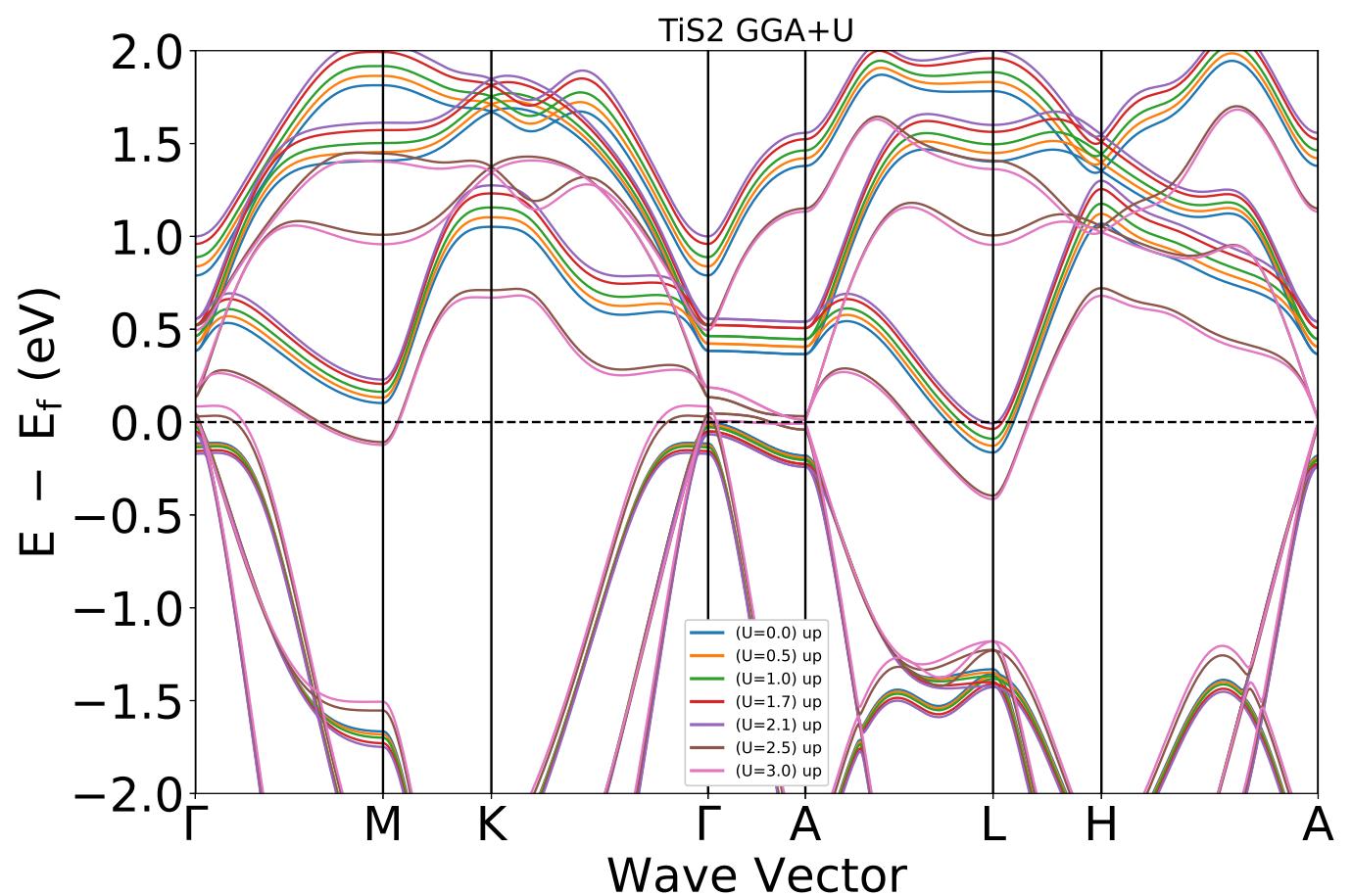


Рис. 3.4: variation of U GGA

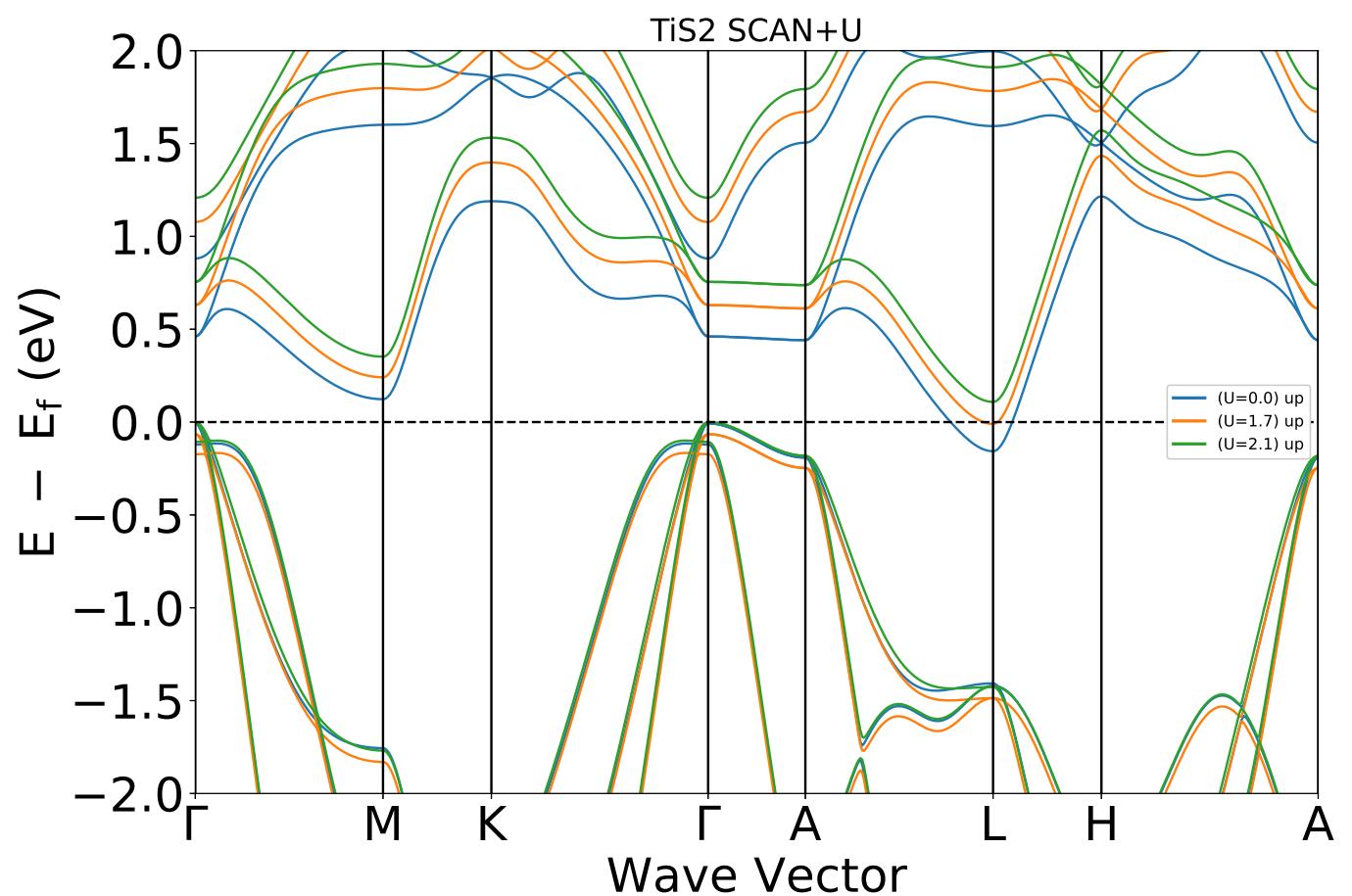


Рис. 3.5: variation of U SCAN

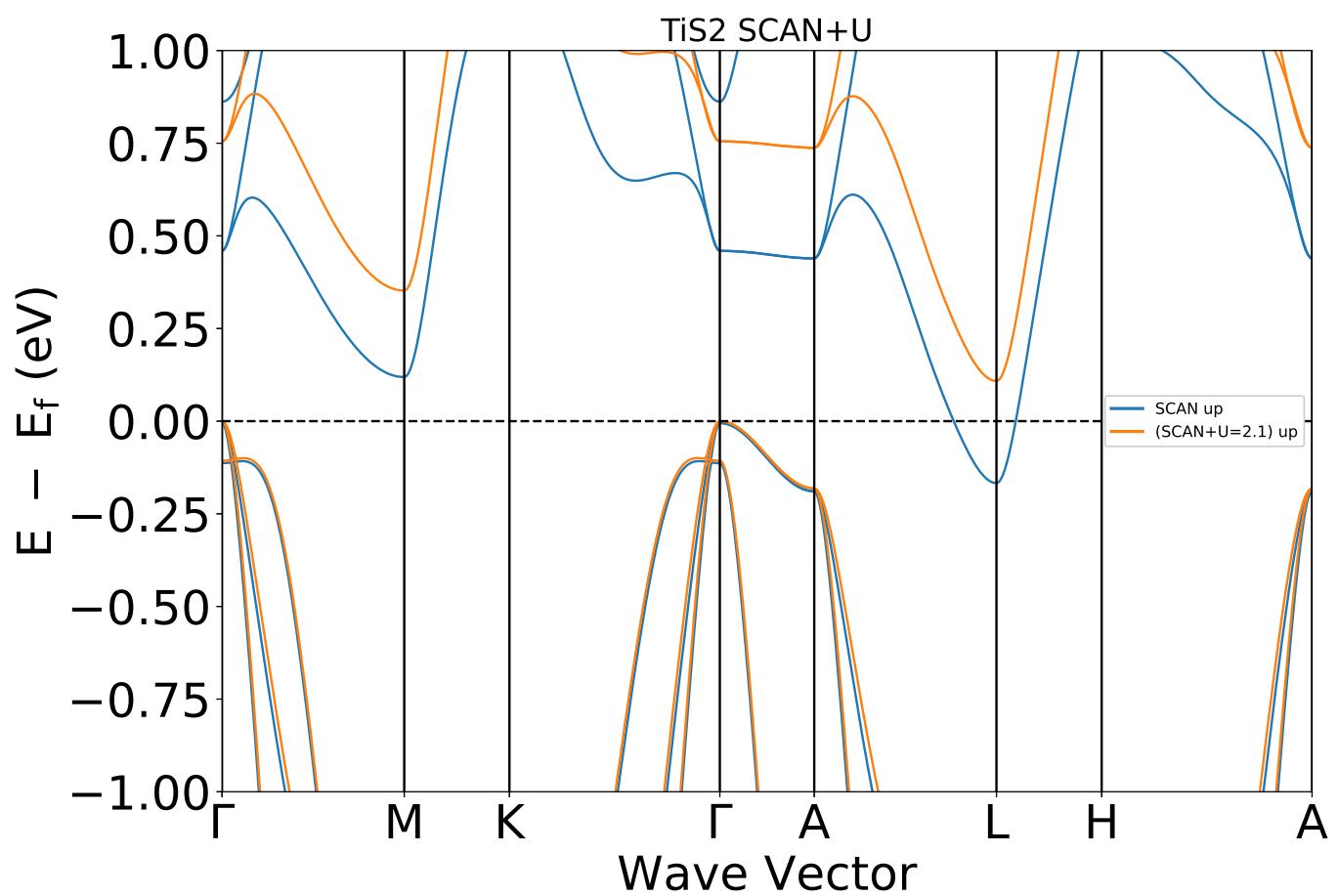


Рис. 3.6: SCAN vs. SCAN + U

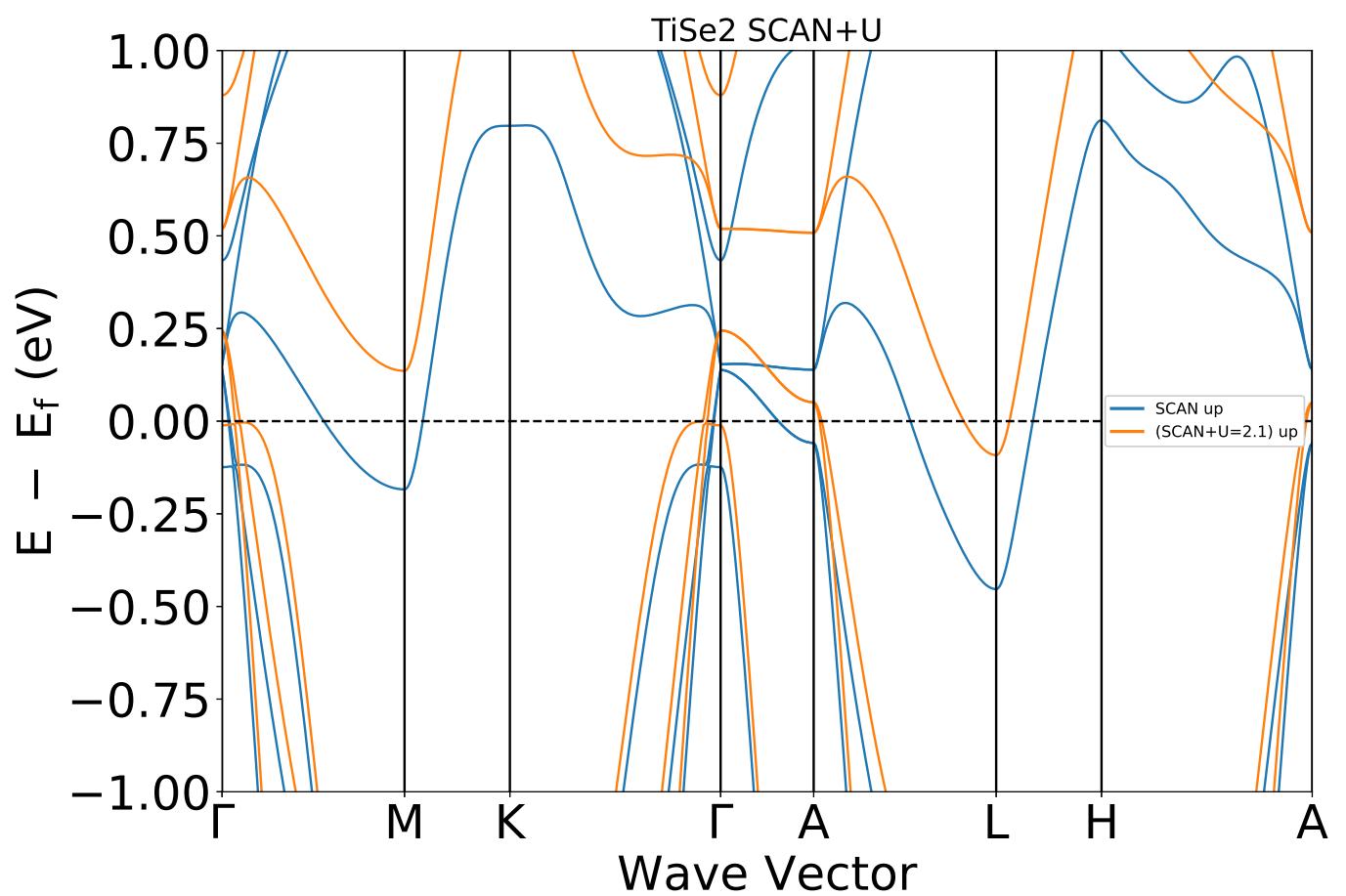


Рис. 3.7: SCAN vs. SCAN + U

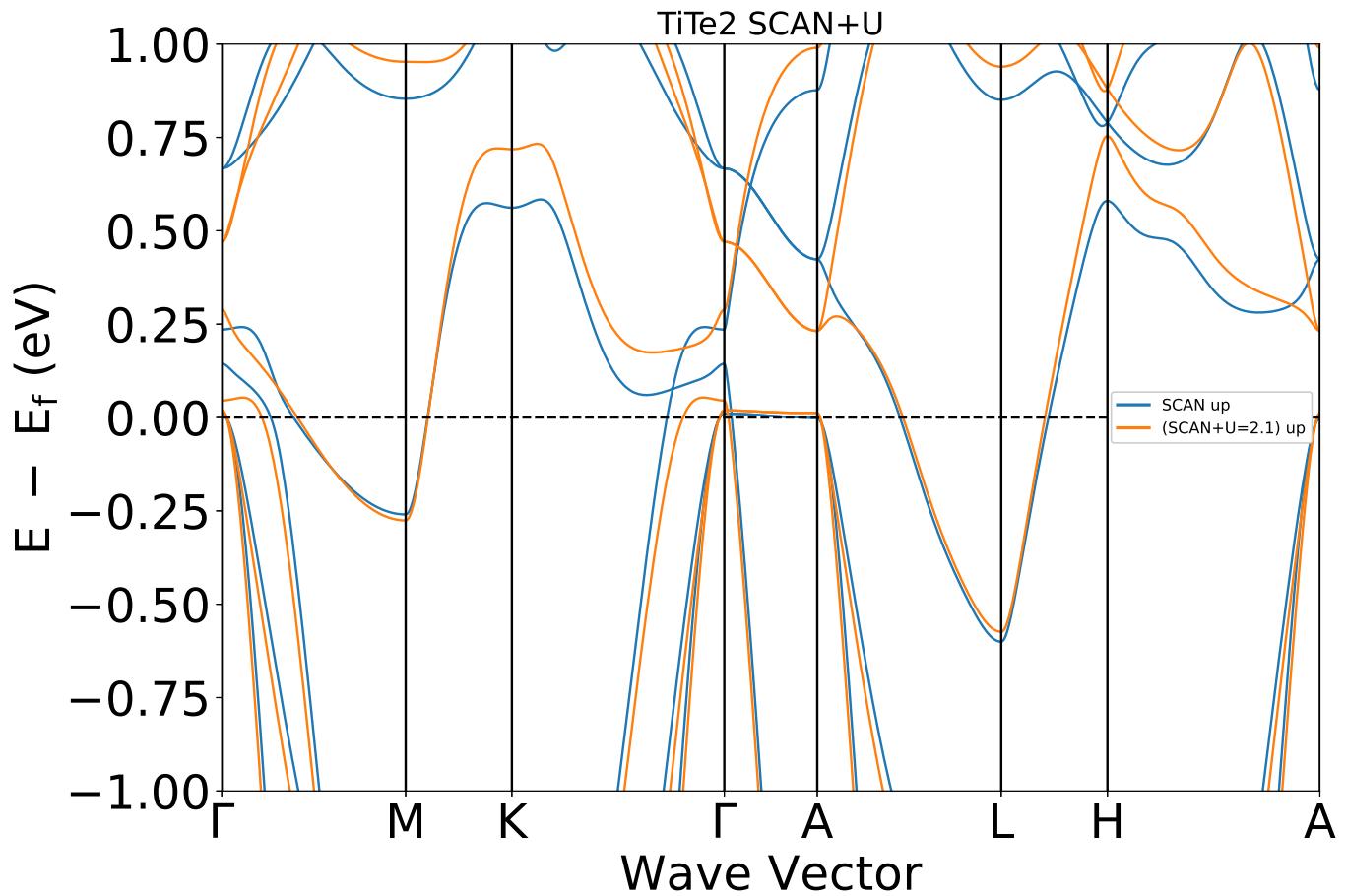


Рис. 3.8: SCAN vs. SCAN + U

# 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  $\text{tise}_2$  and  $\text{tis}_2$ ,” *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  $\text{tis}_2$ ,” *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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>,” *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  $\text{tis}_2$ ,” *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  $\text{tise}_2$  and  $\text{tis}_2$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 21, pp. 615–624, Jan 1980.
- [15] A. Zunger and A. J. Freeman, “Band structure and lattice instability of  $\text{tise}_2$ ,” *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  $1t\text{-tise}_2$ ,” *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  $\text{tise}_2$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 226402, May 2002.

- [21] Y. Arnaud and M. Chevreton, “Etude comparative des composés  $\text{tix}_2$  ( $x = \text{s}, \text{se}, \text{te}$ ). structures de  $\text{tite}_2$  et  $\text{tisete}$ ,” *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, “ $\text{tite}_2$ : 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  $\text{tise}_2$ ,” *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  $\text{tite}_2$ ,” *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 tise2,” *Nano Letters*, vol. 16, pp. 6331–6336, 10 2016.
- [28] M. Valiev and G. W. Fernando, “Generalized kohn-sham density-functional theory via effective action formalism,” 1997.
- [29] 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.
- [30] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [31] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 558–561, Jan 1993.
- [46] 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.
- [47] 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.

- [48] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, Jan 1999.