

Комп'ютерне моделювання електронних властивостей матеріалів



Лабораторна робота 7 Поверхня Фермі

Олег Фея, к.ф-м.н

Дихалькогеніди перехідних металів

Загальна формула MX_2

X – перехідний метал (Mo, Nb, V, Ti etc)

M – халькоген (Te, S, Se...)

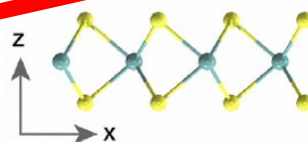
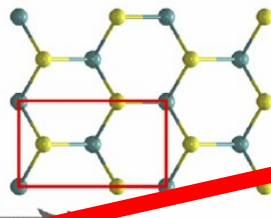
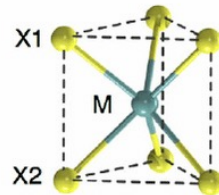
Напівпровідники
 MoS_2 , WS_2 , MoSe_2

Метали
 NbS_2 , NbSe_2

Метали
 TiTe_2 , TiSe_2 , MoSe_2

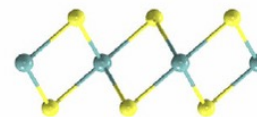
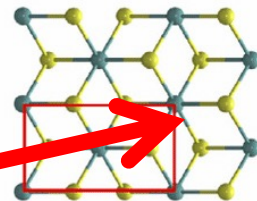
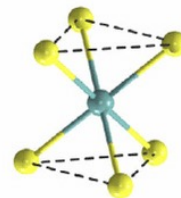
H-структура

A 2H-MX₂

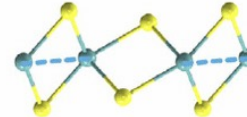
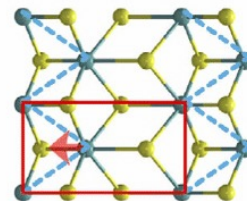
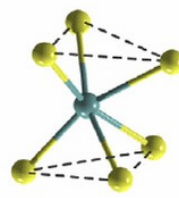


T-структура

B 1T-MX₂



C 1T'-MX₂



Дихалькогеніди перехідних металів

Загальна формула MX_2

X – перехідний метал (Mo, Nb, V, Ti etc)

M – халькоген (Te, S, Se...)

H-структура

T-структура

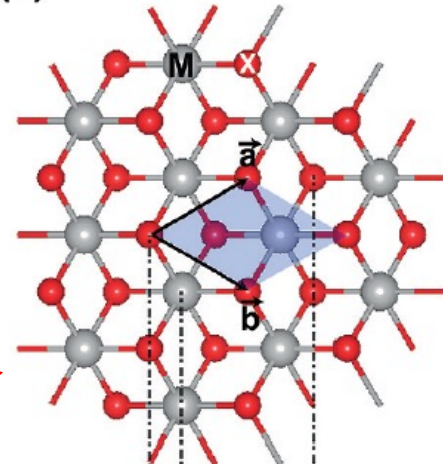
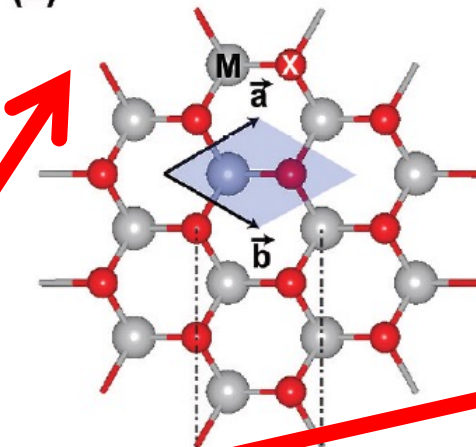
Напівпровідники
 MoS_2 , WS_2 , MoSe_2

Метали
 NbS_2 , NbSe_2

Метали
 TiTe_2 , TiSe_2 , MoSe_2

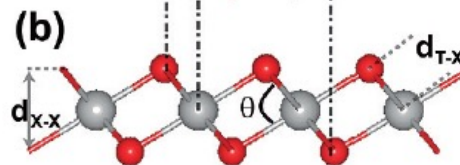
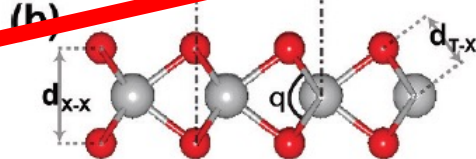
(a)

(a)



(b)

(b)



Властивості дихалькогенідів

TiTe₂ – CDW та надпровідність

MoTe₂, WTe₂

Вейлівські напівметали

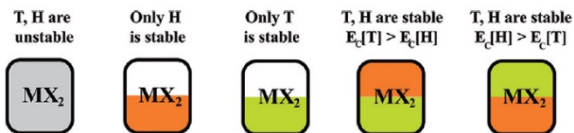
Гігантський магнітоспротив

Багато структур в одного хімічного складу

MoTe₂ – Td, T', 2H, Ts, та інші

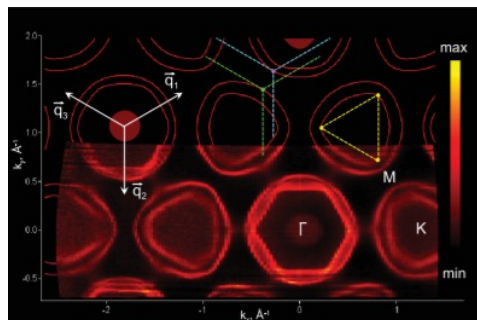
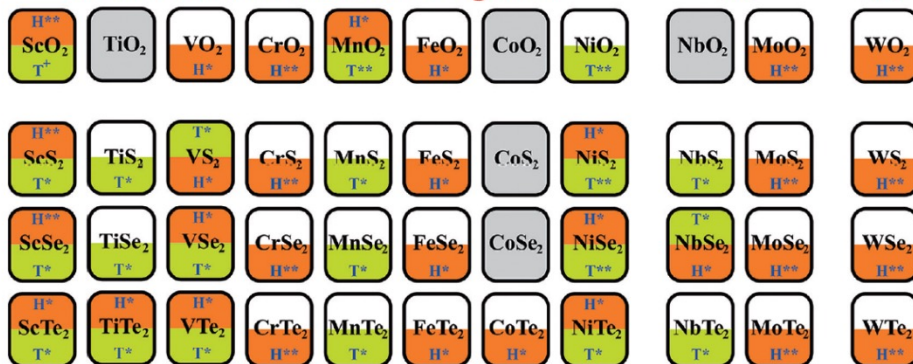
Те ж саме для WTe₂, MoSe₂

NbSe₂ – CDW та Фермі-арки

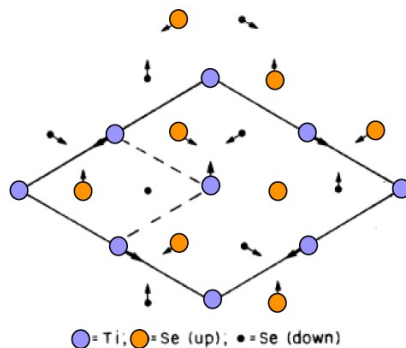


T⁺ = Half-Metal
T*, H* = Metal
T**, H** = Semiconductor

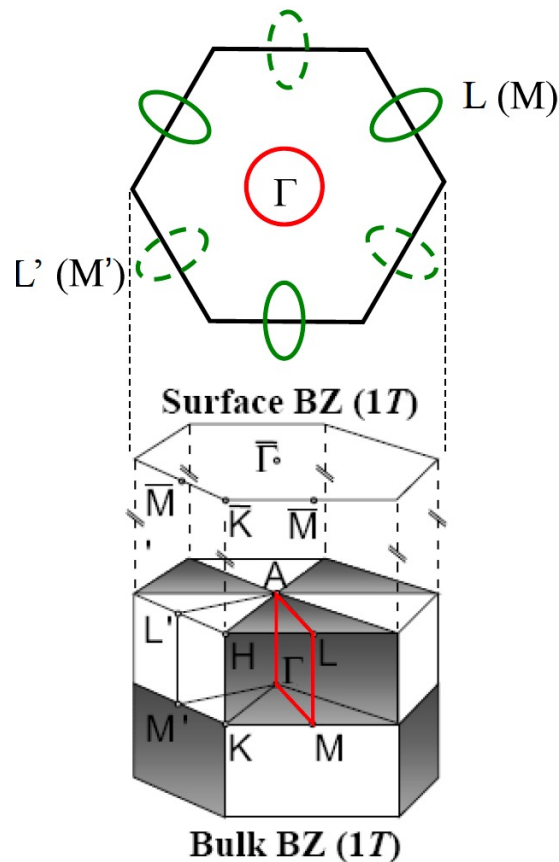
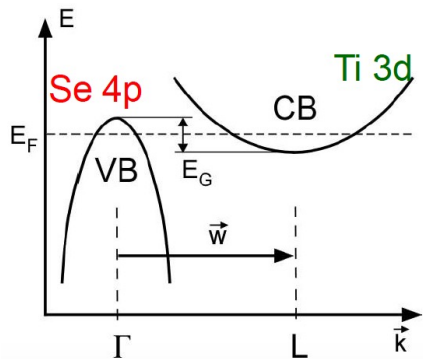
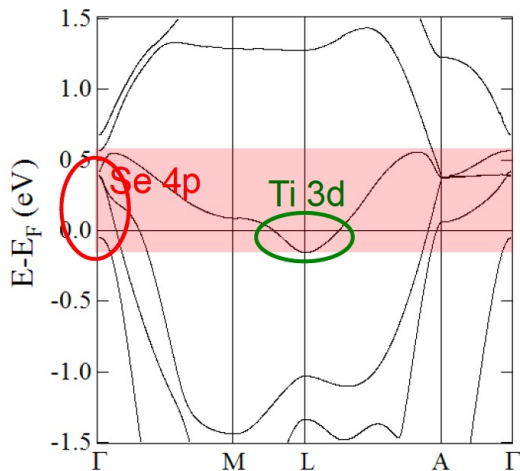
3d Transition Metal Dichalcogenide



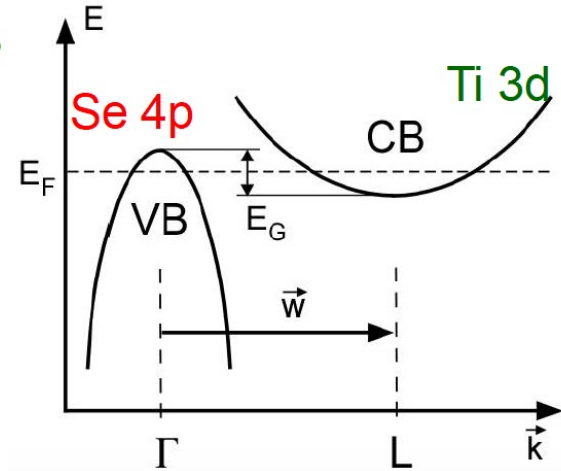
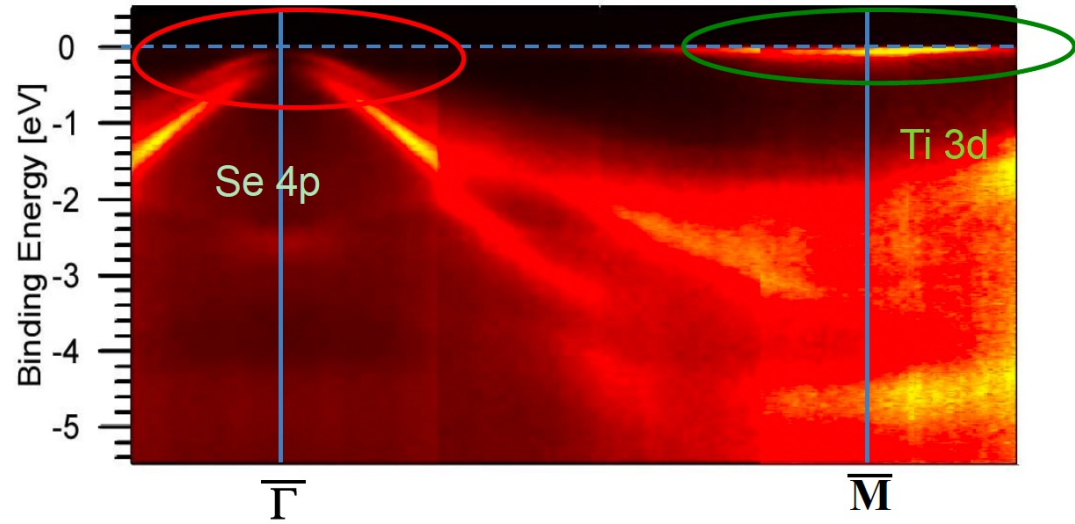
Хвиля зарядової густини в TiSe_2



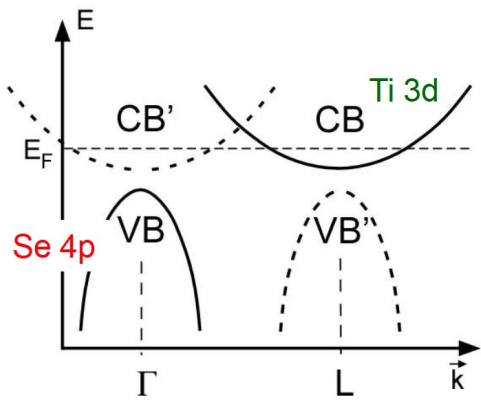
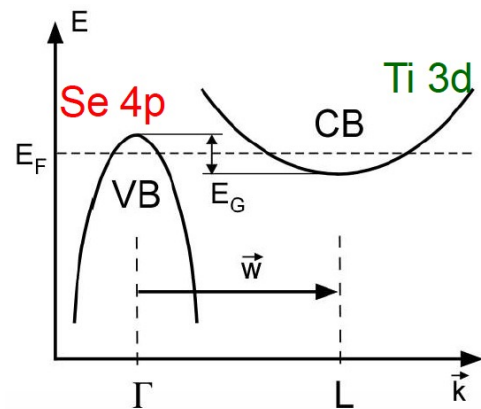
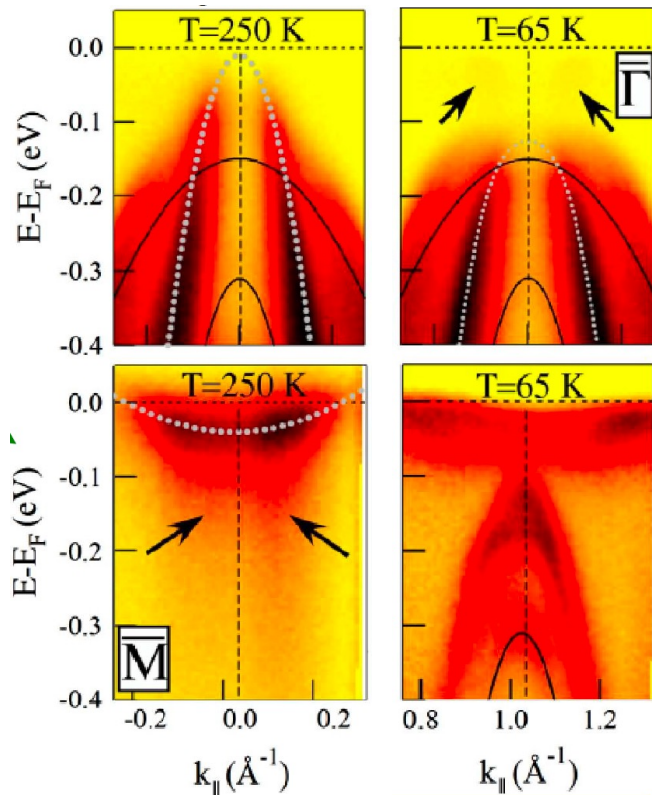
Присутня надструктура
 $2 \times 2 \times 2$ з $T_{\text{CDW}} \sim 200 \text{ K}$



Хвиля зарядової густини в TiSe_2



Хвиля зарядової густини в TiSe_2



АЛГОРИТМ РОЗРАХУНКУ

1. Релаксація
pw.x < TiSe2.vcrelax.in > TiSe2.vcrelax.out

2. Самоузгоджений розрахунок
pw.x < TiSe2.scf.in > TiSe2.scf.out



3а. Розрахунок вздовж k-шляху
pw.x < TiSe2.bands.in > TiSe2.bands.out

3б. Несамоузгоджений розрахунок
pw.x < TiSe2.nscf.in > TiSe2.nscf.out



4а. Виділення зон
pw.x < TiSe2.band2.in > TiSe2.band2.out

4б. Побудова поверхні Фермі
fs.x < TiSe2.fermi.in > TiSe2.fermi.out

4в. Виділення парціальних станів
projwfc.x < TiSe2.pdos.in > TiSe2.pdos.out



5б. Візуалізація поверхні Фермі
xcrysden --bxsf tise2_fs.bxsf

1. Релаксація

```
&control
  calculation = 'vc-relax'
  prefix='tise2',
  pseudo_dir = './',
  tprnfor= .true.,
  tstress= .true.,
  etot_conv_thr = 1.0d-6
  forc_conv_thr = 1.0d-6
/
&system
  ibrav= 4,
  celldm(1) = 6.689630,
  celldm(3) = 1.889830,
  nat= 3,
  ntyp= 2,
  ecutwfc =70.0,
  occupations = 'smearing'
  smearing = 'gaussian'
  degauss = 0.02
/
&electrons
  mixing_mode = 'plain'
  mixing_beta = 0.7
  conv_thr = 1.0d-8
/

&ions
  ion_dynamics = 'bfgs'
/
&cell
  cell_dynamics = 'bfgs',
  cell_dofree = 'ibrav',
  press = 0.0
  press_conv_thr = 0.0
/
ATOMIC_SPECIES
Ti 47.867 Ti.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
Se 78.963 Se.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Ti 0.00 0.00 0.00
Se 0.333333 0.666667 0.231181
Se 0.666667 0.333333 -0.231181
K_POINTS {automatic}
8 8 4 0 0 0
```

2. Самозгоджений розрахунок

```
&control
  calculation = 'scf'
  prefix='tise2',
  pseudo_dir = './'
/
&system
  ibrav= 4,
  celldm(1) = 6.689630,
  celldm(3) = 1.889830,
  nat= 3,
  ntyp= 2,
  ecutwfc =70.0,
  occupations = 'smearing'
  smearing = 'gaussian'
  degauss = 0.02,
  nbnd = 32
/
&electrons
  mixing_mode = 'plain'
  mixing_beta = 0.7
  conv_thr = 1.0d-8
/
ATOMIC_SPECIES
Ti 47.867 Ti.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
Se 78.963 Se.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Ti 0.00 0.00 0.00
Se 0.333333 0.666667 0.231181
Se 0.666667 0.333333 -0.231181
K_POINTS {automatic}
8 8 4 0 0 0
```



Структура

<https://materialsproject.org/materials/mp-2194?chemsys=Ti-Se>

Lattice (Conventional)

a	3.54 Å
b	3.54 Å
c	6.69 Å
α	90.00 °
β	90.00 °
γ	120.00 °
Volume	72.82 Å ³

Atomic Positions

Wyckoff	Element	x	y	z
1a	Ti	0	0	0
2d	Se	1/3	2/3	0.231181

2. Самозгоджений розрахунок

```
&control
  calculation = 'scf'
  prefix='tise2',
  pseudo_dir = './'
/
&system
  ibrav= 4,
  celldm(1) = 6.689630,
  celldm(3) = 1.889830,
  nat= 3,
  ntp= 2,
  ecutwfc =70.0,
  occupations = 'smearing'
  smearing = 'gaussian'
  degauss = 0.02,
  nbnd = 32
/
&electrons
  mixing_mode = 'plain'
  mixing_beta = 0.7
  conv_thr = 1.0d-8
```

```
/
ATOMIC_SPECIES
Ti 47.867 Ti.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
Se 78.963 Se.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Ti 0.00 0.00 0.00
Se 0.333333 0.666667 0.231181
Se 0.666667 0.333333 -0.231181
K_POINTS {automatic}
8 8 4 0 0 0
```

bilbao crystallographic server

Contact us About us Publications How to cite the server

Space-group symmetry

GENPOS	Generators and General Positions of Space Groups
WYCKPOS	Wyckoff Positions of Space Groups
HKLCOND	Reflection conditions of Space Groups
MAXSUB	Maximal Subgroups of Space Groups
SERIES	Series of Maximal Isomorphic Subgroups of Space Groups
WYCKSETS	Equivalent Sets of Wyckoff Positions
NORMALIZER	Normalizers of Space Groups
KVEC	The k-vector types and Brillouin zones of Space Groups
SYMMETRY OPERATIONS	Geometric interpretation of matrix column representations of symmetry operations
IDENTIFY GROUP	Identification of a Space Group from a set of generators in an arbitrary setting

Wyckoff Sets

Please, enter the sequential number of group as given in the *International Tables for Crystallography*, Vol. A or

NOTE: the program uses the default choice for the group setting.

Hint: Other possibility is to check the full table of [Wyckoff Sets](#) for space groups.

Show

Wyckoff Sets of Space Group P-3m1 (No. 164)

NOTE: The program uses the default choice for the group settings.

Letter	Mult	SS	Rep.	Equivalent WP
j	12	1	(x, y, z)	j
i	6	.m.	(x, -x, z)	i
h	6	.2.	(x, 0, 1/2)	gh
g	6	.2.	(x, 0, 0)	gh
f	3	.2/m.	(1/2, 0, 1/2)	ef
e	3	.2/m.	(1/2, 0, 0)	ef
d	2	3m.	(1/3, 2/3, z)	d
c	2	3m.	(0, 0, z)	c
b	1	-3m.	(0, 0, 1/2)	ab
a	1	-3m.	(0, 0, 0)	ab

[Show [Wyckoff Positions](#)]

Wyckoff Positions

Please, enter the sequential number of group as given in *International Tables for Crystallography*, Vol. A or

Standard/Default Setting

User-Defined Setting

ITA Settings

2. Самозгоджений розрахунок

```
&control
  calculation = 'scf'
  prefix='tise2',
  pseudo_dir = './'
/
&system
  ibrav= 4,
  celldm(1) = 6.689630,
  celldm(3) = 1.889830,
  nat= 3,
  ntyp= 2,
  ecutwfc =70.0,
  occupations = 'smearing'
  smearing = 'gaussian'
  degauss = 0.02,
  nbnd = 32
/
&electrons
  mixing_mode = 'plain'
  mixing_beta = 0.7
  conv_thr = 1.0d-8
```

```
/
ATOMIC_SPECIES
Ti 47.867 Ti.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
Se 78.963 Se.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Ti 0.00 0.00 0.00
Se 0.333333 0.666667 0.231181
Se 0.666667 0.333333 -0.231181
K_POINTS {automatic}
8 8 4 0 0 0
```



Wyckoff Positions of Group *P-3m1* (No. 164)

Multiplicity	Wyckoff letter	Site symmetry	Coordinates
12	j	1	(x,y,z) (-y,x-y,z) (-x+y,-x,z) (y,x,-z) (x-y,-y,-z) (-x,-x+y,-z) (-x,-y,-z) (y,-x+y,-z) (x-y,x,-z) (-y,-x,z) (-x+y,y,z) (x,x-y,z)
6	i	.m.	(x,-x,z) (x,2x,z) (-2x,-x,z) (-x,x,-z) (2x,x,-z) (-x,-2x,-z)
6	h	.2.	(x,0,1/2) (0,x,1/2) (-x,-x,1/2) (-x,0,1/2) (0,-x,1/2) (x,x,1/2)
6	g	.2.	(x,0,0) (0,x,0) (-x,-x,0) (-x,0,0) (0,-x,0) (x,x,0)
3	f	.2m.	(1/2,0,1/2) (0,1/2,1/2) (1/2,1/2,1/2)
3	e	.2m.	(1/2,0,0) (0,1/2,0) (1/2,1/2,0)
2	d	3m.	(1/3,2/3,z) (2/3,1/3,-z)
2	c	3m.	(0,0,z) (0,0,-z)
1	b	-3m.	(0,0,1/2)
1	a	-3m.	(0,0,0)



Atomic Positions

Wyckoff	Element	x	y	z
1a	Ti	0	0	0
2d	Se	1/3	2/3	0.231181

За.Розрахунок вздовж k-шляху

```
&control
  calculation = 'bands'
  prefix='tise2',
  pseudo_dir = './'
/
&system
 ibrav= 4,
  celldm(1) = 6.689630,
  celldm(3) = 1.889830,
  nat= 3,
  ntyp= 2,
  ecutwfc =70.0,
  occupations = 'smearing'
  smearing = 'gaussian'
  degauss = 0.02
  nbnd = 32
/
&electrons
  mixing_mode = 'plain'
  mixing_beta = 0.7
  conv_thr = 1.0d-8
/
ATOMIC_SPECIES
Ti 47.867 Ti.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
Se 78.963 Se.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Ti 0.00 0.00 0.00
Se 0.333333 0.666667 0.231181
Se 0.666667 0.333333 -0.231181
```

36. Несамоузгоджений розрахунок

```
&control
  calculation = 'nscf'
  prefix='tise2',
  pseudo_dir = './'
/
&system
  ibrav= 4,
  celldm(1) = 6.689630,
  celldm(3) = 1.889830,
  nat= 3,
  ntyp= 2,
  ecutwfc =70.0,
  occupations = 'tetrahedra_opt'
  nbnd = 32
/
&electrons
  mixing_mode = 'plain'
  mixing_beta = 0.7
  conv_thr = 1.0d-8
/
ATOMIC_SPECIES
Ti 47.867 Ti.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
Se 78.963 Se.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Ti 0.00 0.00 0.00
Se 0.333333 0.666667 0.231181
Se 0.666667 0.333333 -0.231181
K_POINTS {automatic}
20 20 10 0 0 0
```

4а. Виділення зон

&bands

```
prefix='tise2',
```

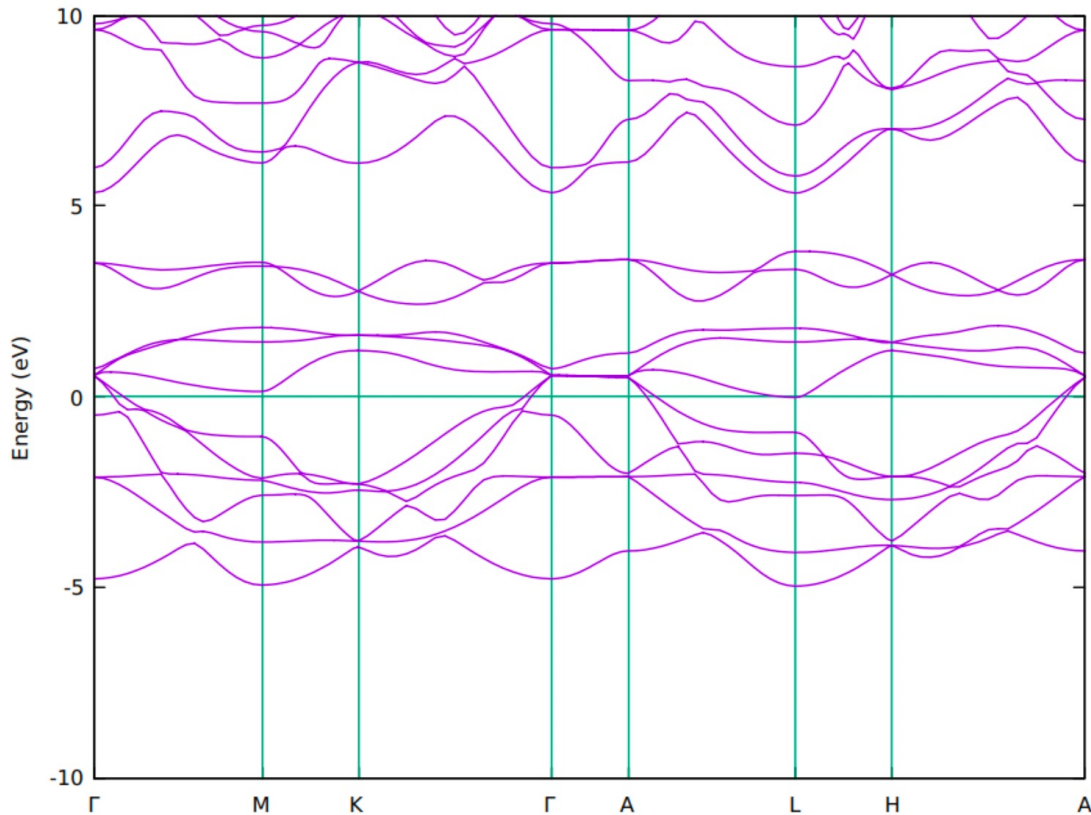
```
outdir = './',
```

```
filband = 'TiSe2.band.dat'
```

```
/
```

Побудова графіку:

```
gnuplot -persist plot.gp
```



4а. Виділення зон (скрипт plot.gp)

```
set ylabel 'Energy (eV)' #назва осі Y
```

```
set ytics 5 #задаємо крок вздовж Y, тут кожні 5 eV (можна ставити будь-який інтервал)
```

```
unset key #прибираємо легенду
```

```
x1 = 0.5774 #координати k-точок, беремо із файлу TiSe2.band2.out
```

```
x2 = 0.9107
```

```
x3 = 1.5773
```

```
x4 = 1.8419
```

```
x5 = 2.4193
```

```
x6 = 2.7526
```

```
xmax = 3.4193
```

```
ymin = -10 #межі інтервалу вздовж Y, можемо задати будь-який
```

```
ymax = 10
```

```
ef = 6.4182 #енергія фермі із файлу TiSe2.scf.out
```

```
set xrange [0:xmax] #інтервал вздовж осі X
```

```
set yrange [ymin:ymax] #інтервал вздовж осі Y
```

```
set xtics ("{/Symbol G}" 0, "M" x1, "K" x2, "{/Symbol G}" x3, "A" x4, "L" x5, "H" x6, "A" xmax) #задаємо назви k-точок вздовж осі X та ставимо їх у відповідних координатах 0, x1, x2 і тд
```

```
set arrow 1 nohead from x1,ymin to x1,ymax lt 2 #малюємо прями, що виходять із k-точок, аби відділяти їх одна від одної
```

```
set arrow 2 nohead from x2,ymin to x2,ymax lt 2
```

```
set arrow 3 nohead from x3,ymin to x3,ymax lt 2
```

```
set arrow 4 nohead from x4,ymin to x4,ymax lt 2
```

```
set arrow 5 nohead from x5,ymin to x5,ymax lt 2
```

```
set arrow 6 nohead from x6,ymin to x6,ymax lt 2
```

```
set arrow 7 nohead from 0,0 to xmax,0 lt 2 #малюємо горизонтальну пряму в нулі, аби позначити енергію Фермі
```

```
plot './TiSe2.band.dat.gnu' using 1:($2-ef) w l
```

#будуємо графік із файлу TiSe2.band.dat.gnu. 1:(\$2-ef) - означає, що по осі X в нас буде перша колонка графіку, де координати k-точок, а по осі Y – енергія з другої колонки, від кожного значення якої віднімаємо енергію Фермі для нормування

```
high-symmetry point: 0.0000 0.0000 0.0000 x coordinate 0.0000
high-symmetry point: 0.0000 0.5774 0.0000 x coordinate 0.5774
high-symmetry point: 0.3333 0.5773 0.0000 x coordinate 0.9107
high-symmetry point: 0.0000 0.0000 0.0000 x coordinate 1.5773
high-symmetry point: 0.0000 0.0000 0.2646 x coordinate 1.8419
high-symmetry point: 0.0000 0.5774 0.2646 x coordinate 2.4193
high-symmetry point: 0.3333 0.5773 0.2646 x coordinate 2.7526
high-symmetry point: 0.0000 0.0000 0.2646 x coordinate 3.4193
```

```
19.4173 20.9330 21.4895 22.1426 23.5054 24.646
```

```
the Fermi energy is 6.4182 eV
```

```
total energy = -562.59644353 Ry
```


46. Побудова поверхні Фермі

Файл TiSe2.fermi.in

```
&fermi
  prefix='tise2',
  outdir = './'
/
```

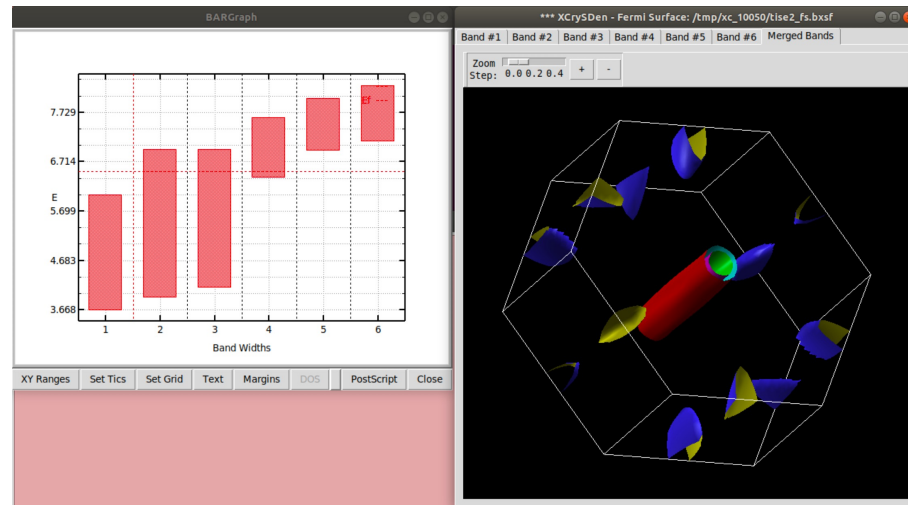
fs.x < TiSe2.fermi.in > TiSe2.fermi.out

fs.x – модуль для побудови поверхні Фермі

Використовує файли з nscf-розрахунку з високою густиною к-точок

Візуалізація:

```
xcrysden --bxsf tise2_fs.bxsf
```



4в. Виділення електронних станів

Загальна густина станів

```
&dos  
  prefix='tise2',  
  outdir = './',  
  fildos = 'tise2.dos.dat',  
  DeltaE = 0.01  
/
```

Парціальна густина станів

```
&projwfc  
  prefix='tise2',  
  outdir = './',  
  filpdos = 'tise2.pdos.dat',  
  DeltaE = 0.01  
/
```



Отримуємо набір файлів, що відповідають орбітям кожного атому

tise2.pdos.dat.pdos_atm#1(Ti)_wfc#1(s) - стани для s-орбіталі атома Ti з файлу TiSe2.scf.in

tise2.pdos.dat.pdos_atm#1(Ti)_wfc#2(p) - стани для p-орбіталей атома Ti з файлу TiSe2.scf.in

....

tise2.pdos.dat.pdos_tot – загальна густина

sumpdos.x *(Ti\)* > Ti_dos.dat – зібрати стани для атомів Ti

sumpdos.x *(Se\)* > Se_dos.dat - зібрати стани для атомів Se

4в. Скрипт plot_pdos.gp

```
set xlabel 'Energy (eV)' #навідміну від plot.gp, тепер в нас  
енергія по осі X, де і робимо відповідну помітку  
set ytics 5 #те ж, що і в plot.gp  
set key #навідміну від plot.gp, тут ми дозволяємо  
будувати легенду графіку
```

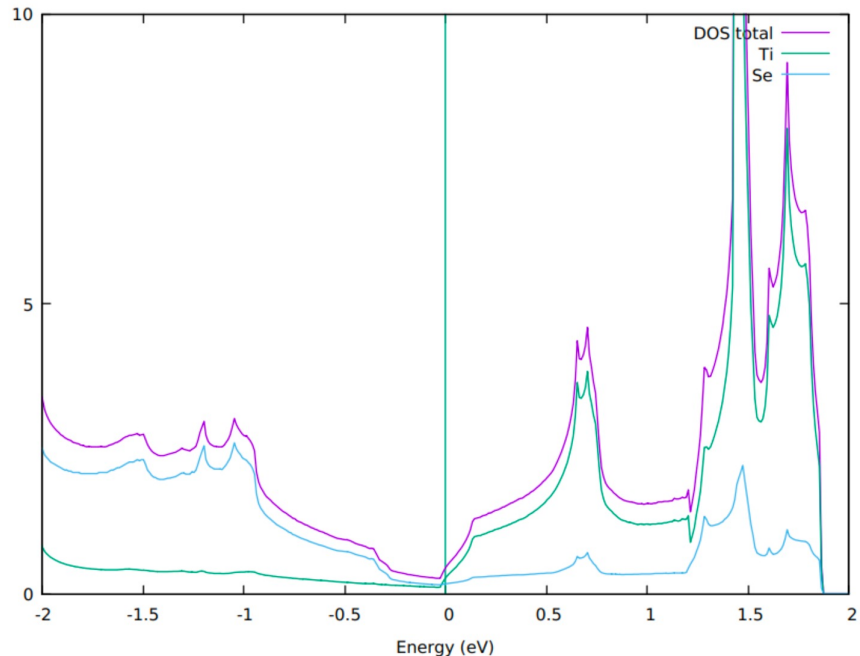
```
ef = 6.4182 #те ж, що і в plot.gp
```

```
set xrange [-2:2] #інтервал по X, в eV  
set yrange [0:10] #інтервал по Y, в кількості станів  
set arrow 7 nohead from 0,0 to 0,10 lt 2 #вертикальна  
пряма в точці 0,0 для позначення енергії Фермі
```

```
plot './tise2.pdos.dat.pdos_tot' using ($1-ef):2 title "DOS  
total" w lines, './Ti_dos.dat' using ($1-ef):2 title "Ti" w lines,  
 './Se_dos.dat' using ($1-ef):2 title "Se" w lines
```

#будуємо три графіки. З файлу tise2.pdos.dat.pdos_tot – загальну густину станів, називаємо його DOS total (опція title "DOS total"). З файлів Ti_dos.dat та Se_dos.dat – аналогічно, густину станів на атоми Ti та Se.

(\$1-ef):2 означає, що першу колонку будуємо по X і віднімаємо від значень енергію Фермі, це енергія.
2 колонка – кількість станів, по Y



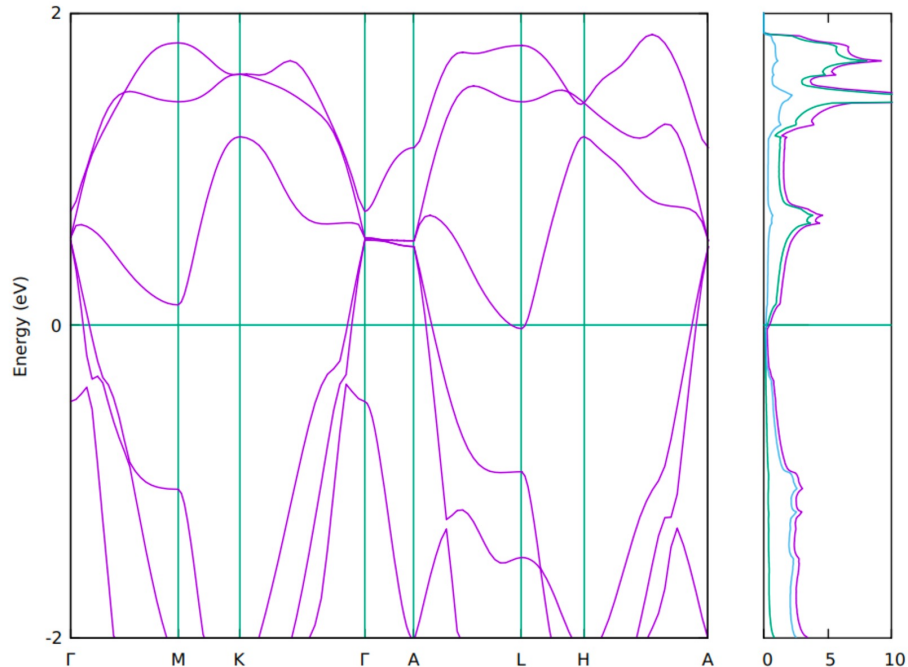
4в. Скрипт plot_dos+bands.gp

```
set multiplot #дозволяємо побудову кількох графіків одночасно
set ylabel 'Energy (eV)' #те ж, що і в plot.gp
set ytics 2 #задаю інтервал для позначок 2 замість 5, бо красивіше обмежити інтервал
графіку (це як забажаєте)
unset key #те ж, що і в plot.gp
```

```
x1 = 0.5774 #те ж, що і в plot.gp
x2 = 0.9107
x3 = 1.5773
x4 = 1.8419
x5 = 2.4193
x6 = 2.7526
xmax = 3.4193
ymin = -2 #беру межі інтервалу не -10,10, а -2,2 – так видно графік в деталях
ymax = 2
ef = 6.4182
```

```
set origin 0.0,0.0 #опція від multiplot. Задаю координати першого графіку, з зонами, в
точці 0.0
set size 0.8,1.0 #задаю розмір графіку як 0.8 по горизонталі – бо інші 0.2 займе графік DOS,
і як 1 по вертикалі, бо по вертикалі ніяких інших графіків не будую.
```

```
set xrange [0:xmax] #тут і нижче - те ж, що і в plot.gp
set yrange [ymin:ymax]
set xtics ("Γ", "M", "K", "Γ", "A", "L", "H", "A" xmax)
set arrow 1 nohead from x1,ymin to x1,ymax lt 2
set arrow 2 nohead from x2,ymin to x2,ymax lt 2
set arrow 3 nohead from x3,ymin to x3,ymax lt 2
set arrow 4 nohead from x4,ymin to x4,ymax lt 2
set arrow 5 nohead from x5,ymin to x5,ymax lt 2
set arrow 6 nohead from x6,ymin to x6,ymax lt 2
set arrow 7 nohead from 0,0 to xmax,0 lt 2
plot './TiSe2.band.dat.gnu' using 1:($2-ef) w l
```



4в. Скрипт `plot_dos+bands.gr` (продовження)

#продовження скрипту для побудови графіку DOS

`unset xtics` #тут і нижче – прибираю всі позначки і лінії, які зробив в попередній частині графіку, бо інакше вони повторюватимуться на графіку DOS

`unset ytics`

`unset arrow 1`

`unset arrow 2`

`unset arrow 3`

`unset arrow 4`

`unset arrow 5`

`unset arrow 6`

`unset ylabel`

`unset xrange`

`set xrange [0:10]` #задаю інтервал по X від 0 до 10 станів. На відміну від скрипта `plot_pdos.gr` я міняю осі місцями. Тепер стани не вздовж Y, а вздовж X
`set arrow 8 nohead from 0,0 to 10,0 lt 2` #будую лінію для позначення рівня Фермі, але тепер вона горизонтальна, а не вертикальна, як в `plot_pdos.gr`

`set origin 0.8,0.0` #задаю початок графіку не в 0,0, як графік зон, а в 0.8, 0 – графік зон займає 0.8 по горизонталі, тому графік DOS починаю з сунутої на 0.8 точки

`set size 0.2,1.0` #відносний розмір графіку DOS. По горизонталі він займає 0.2 від усього графіку, інші 0.8 займає графік зон

`set xtics 0,5,10` #задаю по X відмітки з позначками

`plot './tise2.pdos.dat.pdos_tot' using 2:($1-ef) title "DOS total" w lines, './Ti_dos.dat' using 2:($1-ef) title "Ti" w lines, './Se_dos.dat' using 2:($1-ef) title 'Se' w lines`

#так само, як і в `plot_pdos`, будує графіки. Проте тепер міняю осі місцями - 2:(\$1-ef). Це означає, що вздовж X буде колонка 2, кількість станів. А по Y – колонка 1, з якої віднімаю енергію фермі – це енергія, на якій ці стани розміщуються

