

УДК 538.9

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ИНТЕРКАЛЯЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭВОЛЮЦИОННЫХ АЛГОРИТМОВ И ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ РАСЧЕТОВ

© 2024 г. А. А. Чубарова¹*, М. В. Мамонова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Омский государственный университет имени Ф. М. Достоевского», Омск, Россия

*E-mail: chubarovaaa@omsu.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Представлены первопринципные расчеты кристаллической структуры и магнитных свойств интеркаляционного соединения $\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$ с применением эволюционных алгоритмов машинного обучения. Выполнен учет спин-орбитального взаимодействия, рассчитаны зонная структура и плотность состояний.

Ключевые слова: интеркалаты, плотность состояний, первопринципные расчёты, эволюционные алгоритмы USPEX

DOI: 10.31857/S0367676524090108, EDN: ODJSAM

ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды переходных металлов стали предметом многочисленных исследований благодаря своим уникальным свойствам и применению в современных высокотехнологичных приборах и отраслях, таких как транзисторы [1], фотоприемники [2, 3], электролюминесцентные устройства [4,5], катализ [6], преобразование энергии [7], термоэлектрические материалы [8], магнитное охлаждение [9] и различные другие электронные устройства [10].

Интеркаляция – введение гостевых атомов, ионов или молекул между слоями слоистых соединений, и вещества, полученные в процессе интеркаляции, называются интеркаляционными соединениями или интеркалатами. Особым интересом пользуются интеркаляционные соединения металлов типа M_xBS_2 (M^- 3d переходной металл, В – переходной металл IV – VI группы). У таких систем наблюдают интересные особенности [11]: большие значения магнитосопротивления [12], возникновение при определенной концентрации М спин-стекольного (кластерного) поведения [12,13], проявление редких эффектов [14]. Примерами таких интеркалатов являются соединения типа Fe_xTS_2 , где Т = Ti или Ta, где проявление различных магнитных состояний зависит от концентрации интеркалируемого железа [12].

Большое количество экспериментальных исследований показывают, что интеркаляционного соединения Fe_xTiS_2 [15–22] при разных концентрациях атомов Fe демонстрируют интересные особенности данного материала. При концентрации железа $x < 0.5$ [19,21] для интеркаляционного соединения Fe_xTiS_2 , было выявлено наличие спин-стекольного состояния [22]. Исследования такой системы квантово-статистическими методами расчетов являются долгим и ресурсно-затратными, так как экспериментально выявлено [21] отсутствие периодического расположения спинов Fe в $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$, а расчеты с увеличенным числом атомов требует большого количества времени и мощного вычислительного оборудования. Для решения данной проблемы были развиты подходы, использующие методику машинного обучения, которые позволяют ускорить исследования таких систем. Программный комплекс USPEX [23, 24] включает в себя набор эволюционных алгоритмов и позволяет перебрать и проверить предложенные варианты структур на этапе оптимизации, используя широко применяемые программы для проведения первопринципных расчетов как для объемных сплавов [25], так ферромагнитных пленок [26], например, VASP [27].

В данной работе проводилось исследование структурных и магнитных свойств

интеркаляционного соединения Fe_xTiS_2 с концентрацией атомов железа $x = 0.33$, с применением первопринципных расчетов и эволюционных алгоритмов программного комплекса USPEX.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты проводились с использованием теории функционала спиновой плотности (SDFT), реализованной с помощью пакета VASP, эволюционных алгоритмов машинного обучения, представленных в программном комплексе USPEX, и с использованием в расчетах спин-орбитального взаимодействия (COB).

Элементарная ячейка исходной структуры $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ состоит из 20 атомов, содержащая 2 атома Fe, которые находятся между слоями соединения TiS_2 , имеющих октаэдрическую форму.

В качестве критерия эволюционного алгоритма задавался поиск наиболее стабильной структуры, то есть структуры с наименьшей свободной энергией. Суть метода заключается в расчете составленных вариантов структур, которые были получены в результате работы вариационных операторов в каждом поколении. В каждом поколении были выбраны одна или несколько структур, обладающих наименьшей энергией и удовлетворяющих требованию существования таких структур, достаточное расстояние между соседними атомами. В каждом новом поколении участвуют структуры из предыдущего и их вариация с учетом действий операторов. Алгоритм выполняется до тех пор, пока лучший вариант структуры не будет найден за отведенное количество поколений. В качестве вариационного оператора нами использовался оператор перестановки. Проверка существования предложенных вариантов структур и их расчет осуществлялся с использованием пакета VASP. Расчеты проводились с высокой точностью по энергии

$\sim 10^{-8}$ эВ, энергии обрезания 400 эВ, сеткой разбиения при интегрировании по векторам обратной решетки $12 \times 12 \times 12$. Данные значения были выбраны в результате проверки сходимости полной энергии и параметров решетки. Оптимизация проводилась с изменением объема и формы элементарной ячейки. Для расчетов магнитной конфигурации задавалось ферромагнитное упорядочение атомов железа.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены кристаллические структуры системы $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$, полученные в данной работе. Рис. 1а – SDFT-структура, расчеты которой проводились с использованием только пакета VASP. Рис. 1б – SDFTML-структура, которая получена с использованием машинного обучения, реализованный в программном комплексе USPEX в виде эволюционного алгоритма по поиску наиболее стабильной структуры. У полученной структуры можно наблюдать сохранение октаэдральной формы соединений TiS_2 и FeS_2 . Основным отличием структур рис. 1а, б является изменение кристаллографического угла $\beta = 120^\circ$ по сравнению исходным значением $\beta = 90^\circ$. Существование такой структуры экспериментально подтверждено в работе [22].

Рис. 1в – SDFTML + COB-структура, полученная с использованием машинного обучения, в которой изначально учитывались эффекты спин-орбитального взаимодействия. Особенностью этой структуры является смещение атома Fe в другой слой к другому атому железа с изменением октаэдрической формы FeS на тригональную призму.

В табл. 1 представлены значения констант гексагональной решетки для всех вариантов расчетов: без оптимизации (исходная структура),

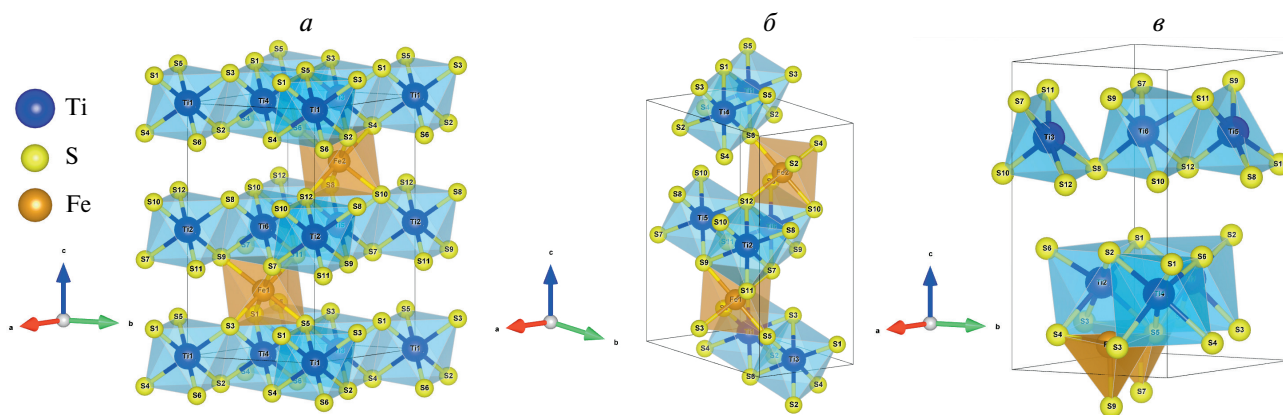


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ в изометрической проекции а) — после проведения классических расчетов; б) — полученная с использованием машинного обучения; в) — полученная с использованием машинного обучения с учетом спин-орбитального взаимодействия.

с оптимизацией для парамагнитного состояния и с оптимизацией для ферромагнитного состояния в сравнении с результатами других авторов. Вычисленный нами при оптимизации размера и формы ячейки параметр решетки $c/a = 1.909$ находится ближе к экспериментальному $c/a = 1.675$ [21], чем в расчетах других авторов. В табл. 2 приведены значения полной энергии суперъячейки и энергии Ферми, представленных на рис. 1 вариантов структур. Отличие в полных энергиях для разных структур не превышает 1–2%. Уменьшение c/a привело к увеличению энергии Ферми в сравнении с результатами, приведенными в [11].

Зонная структура представляет энергетические уровни твердых тел и используется для определения того, является ли материал проводником, полупроводником или изолятором. Она представляет собой изменение собственных значений Кона–Шэма в зоне Бриллюэна вдоль определенного k -точечного пути, в данной работе равного ГМКГ и принимающего значения $\Gamma = \{0.0, 0.0, 0.0\}$, $M = \{0.5, 0.0, 0.0\}$, $K = \{0.33, 0.33, 0.0\}$.

Были выполнены расчеты зонной структуры для немагнитных состояний TiS_2 и системы $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ в парамагнитной и ферромагнитной конфигурациях. Приведенная на рис. 2а зонная структура соединения TiS_2 демонстрирует, что нижние зоны

состоят из 3s-состояния атомов S. Зоны над зазором — зоны микширования p-d-состояний, которые возникают из-за связанных зон смешивания S-p и Ti-d и из-за несвязанных зон Ti-d.

При интеркаливании атомов переходных металлов 3d-орбитали интеркалатов образуют новые гибридные зоны, которые находятся в области между связанными и несвязанными зонами TiS_2 . На рис. 2б представлена зонная структура $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ в парамагнитной фазе. В данной конфигурации видно, что нижние зоны состоят из 3s-состояния S, остальные зоны над зазором являются зонами смешения p-d-состояний, где с увеличением энергии 17 зон в основном состоят из состояний S-3p, 8 зон состоят в основном из состояний Fe-3d и Ti-3d, а остальные зоны состоят в основном из состояний Ti-3d. При рассмотрении ферромагнитного состояния (рис. 2в) данной структуры можно сделать вывод, что диапазон низких энергий состоит из связывающих зон при смешивании p-состояний Fe и S и при смешивании p-состояний Ti и S. Диапазон промежуточных энергий состоит из зон гибридизации при смешивании Ti и Fe и зон антисвязывания при смешивании p-состояний Fe и S.

На рис. 3 представлены плотности состояний парамагнитных систем $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$. Видно, что

Таблица 1. Константы гексагональной решетки системы $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$

$\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$		$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	$V, \text{\AA}^3$
Без оптимизации		5.906	11.398	1.930	344.3366
SDFT	С оптимизацией (парамагнитное)	5.818	11.147	1.916	326.772
	С оптимизацией (ферромагнитное)	5.898	11.329	1.921	341.2852
SDFTML	С оптимизацией (парамагнитное)	5.805	11.132	1.917	325.046
	С оптимизацией (ферромагнитное)	5.841	11.155	1.909	325.747
SDFTML + COB	С оптимизацией (неколлинеарное)	5.906	11.398	1.930	344.336
Motizuki et al. [11]		5.929	17.124	2.888	601.9607
Inoue, Negishi [16]		5.929	5.716	0.964	—
Guo et al. [18]		5.947	5.783	0.972	
Selezneva et al. [21]		—		1.675	

Таблица 2. Значения полных энергии суперъячейки и энергии Ферми для системы $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$

$\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$	$E, \text{эВ/Атом}$		E_F, Ryd		
	ПМ	ФМ	ПМ	ФМ	Exp[11]
SDFT	–136.029	–135.927	0.40602	0.38019	0.25(0.26)
SDFTML	–135.842	–135.927	0.40408	0.40284	
SDFTML+COB		–133.298		0.38205	

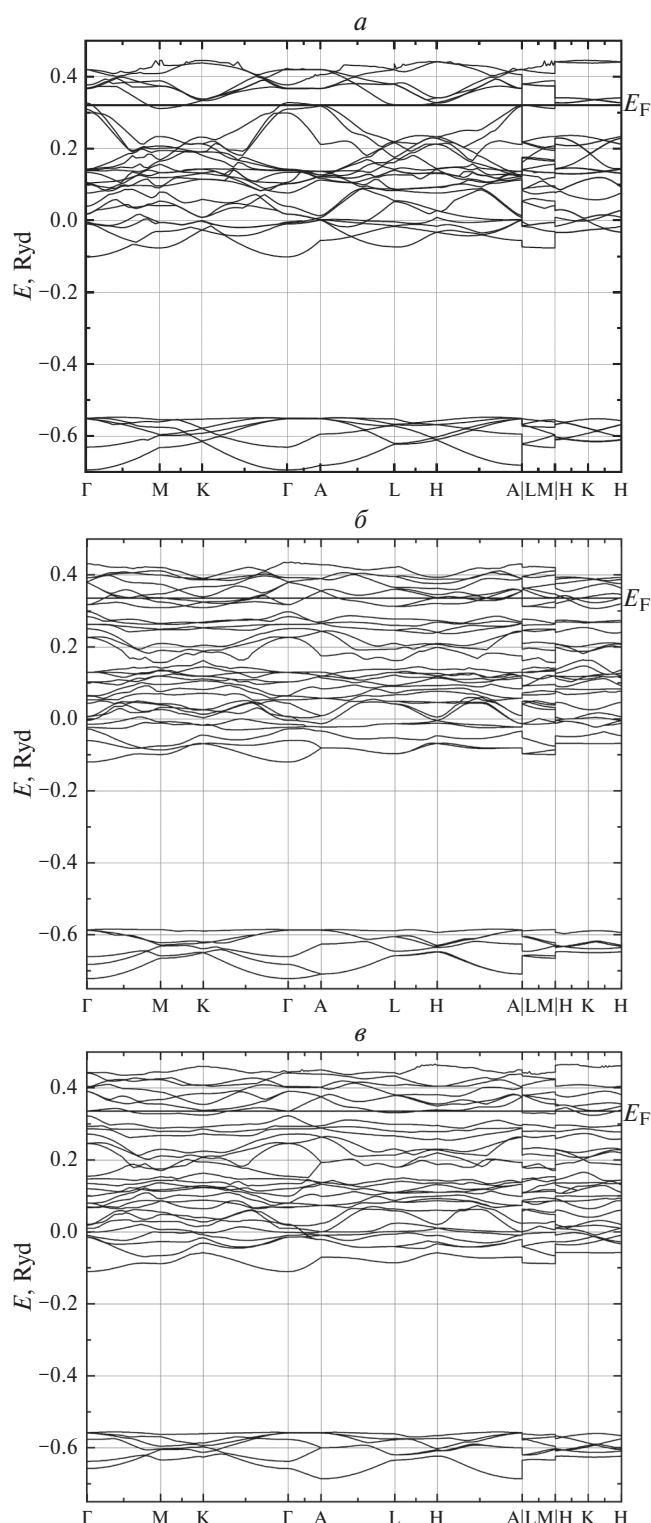


Рис. 2. Зонная структура парамагнитного TiS_2 (а); парамагнитного $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ (б) и ферромагнитного $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ (в).

наибольший вклад от Fe, в обоих случаях, достигается в области $[-0.1; 0.0]$ Ryd, достаточно сильная гибридизация наблюдается у атомов Ti в интервале $[0.0; 0.15]$ Ryd. Значительное отличие между этими структурами, в парамагнитном состоянии, наблюдается для атомов серы – пики 3p-состояний в области $[-0.4; 0]$ у SDFTML значительно выше, чем у SDFT. В работе [16], представлены результаты фотоэмиссионного спектра для интеркалата $\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$, которые показывают наличие пиков при примерных значениях энергии 0.5 эВ (0.037 Ryd) и 4 эВ (0.3 Ryd). Для полученных нами значений DOS для железа, представленные на рис. 3 пики наблюдаются при этих же значениях энергии (0.035 Ryd и 0.3 Ryd).

На рис. 4 приведена рассчитанная плотность электронных состояний для структуры $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ для коллинеарных ферромагнитных конфигураций атомов Fe. Стоит отметить, что зоны направления спина вверх и вниз Fe 3d-состояния показывают большое расщепление, что нельзя сказать про состояния Ti-3d и S-3p, у последних наблюдается незначительное расщепление. Зависимость электронных состояний на уровне Ферми демонстрирует, что в состоянии Fe-3d, Ti-3d и S-3p сильно гибридизированы друг с другом. Пики плотностей состояний атомов Fe значительно выше у структуры, полученной с помощью эволюционного алгоритма. Также стоит отметить, что наблюдается сильная гибридизация Fe с состояниями S для электронов со спином вверх и с состояниями Ti для электронов со спином вниз.

В табл. 3 приведены значения плотностей электронных состояний на уровне Ферми для исследуемой системы. Удельная теплоемкость каждого интеркаляционного соединения зависит от температуры как $\gamma T + \beta T^3$, за исключением низких температур [11]. Коэффициент электронной удельной теплоемкости γ зависит от вида и концентрации атома интеркаланта. Значение γ напрямую связано с $D(E_F)$ соотношением:

$$\gamma \equiv \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 D(E_F).$$

Мы можем оценить значения γ , используя расчетные значения $D(E_F)$ приведенные в таблице 3. Полученные значения коэффициента электронной удельной теплоемкости γ представлены в таблице 3 и показывают очень хорошее согласие с экспериментом [15].

В таблице 4 приведены значения магнитных моментов Fe и Ti для исследуемой системы. Намагниченность учитывалась в двух вариантах: коллинеарном (SDFT и SDFTML), когда магнитный момент задается скалярной величиной, и неколлинеарном (SDFTML + COB), когда магнитный момент задается вектором. Для случая коллинеарного магнетизма после применения эволюционного алгоритма

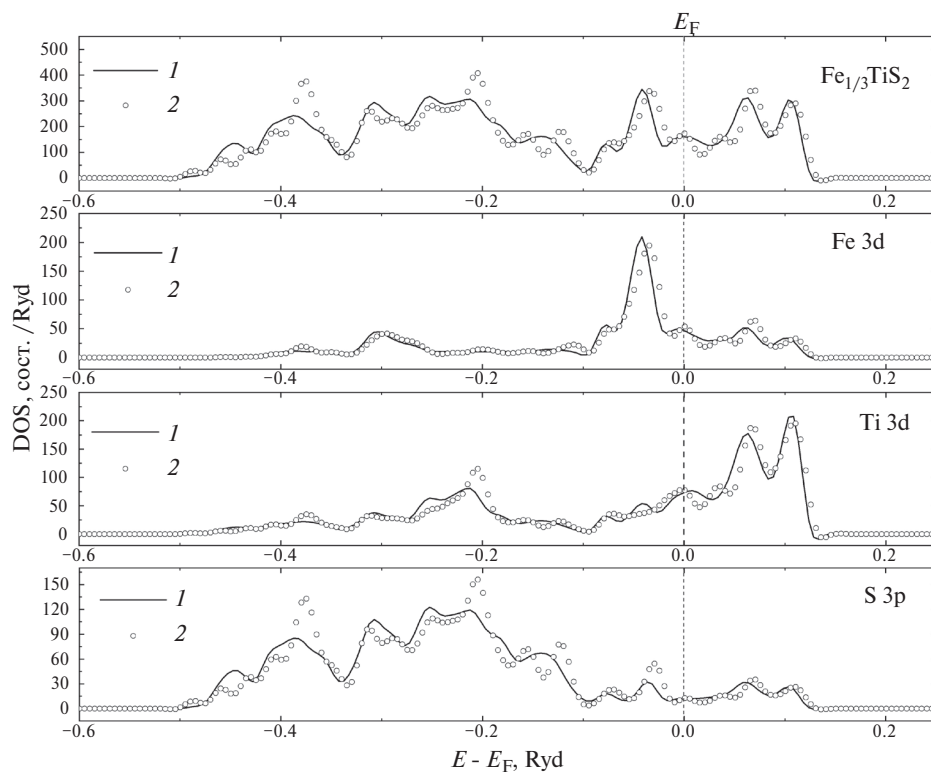


Рис. 3. Плотность состояний (DOS) парамагнитного $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ для структур 1 – SDFT; 2 – SDFTML.

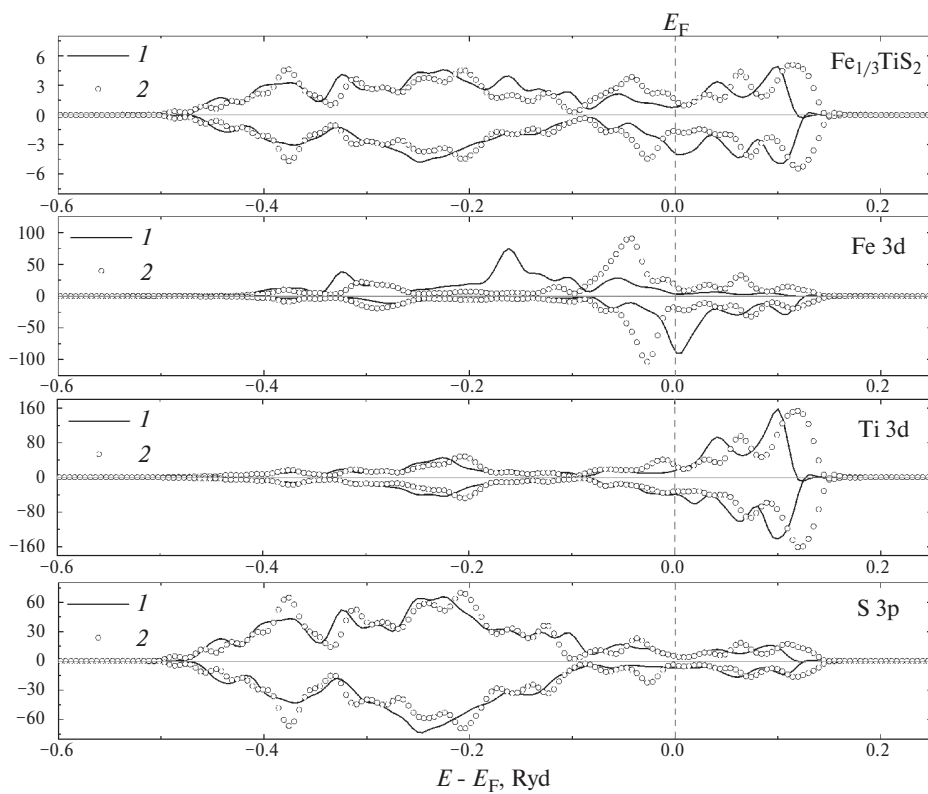


Рис. 4. Плотность состояний (DOS) ферромагнитного $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ (без учета спин-орбитального взаимодействия) для каждой компоненты спина 1 – SDFT; 2 – SDFTML.

Таблица 3. Плотность состояний $D(E_F)$ на уровне Ферми парамагнитного $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$. Общая плотность состояний $D^\uparrow(E_F) + D^\downarrow(E_F)$ ферромагнитного случая и значение коэффициента удельной теплоемкости γ

$\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$	$D(E_F)$, Сост./Ryd				γ , мДж/моль·К ²		
	Парамагнитное состояние		Ферромагнитное состояние				
	Результат	Теория [11]	Результат	Теория [11]	Результат	Теория [11]	Эксперимент [15]
SDFT	159.1	54.6	183.4	34.7	31.8	6.0	30
SDFTML	152.4		185.1		30.4		

(SDFTML) наблюдается сильное подмагничивание атомов Ti, но при этом направление магнитных моментов атомов Ti ориентируются противоположно, атомам железа. При рассмотрении эффектов COB, можно наблюдать смену магнитного порядка у атомов Fe, они ориентируются противоположно друг другу, что приводит к слабой намагниченности всей системы. При этом преимущественная ориентация направлена вдоль оси Z.

Таким образом в данной работе был проведен расчет кристаллической структуры и магнитных свойств интеркаляционного соединения $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$. Результаты, полученные в данной работе, позво-

плотности состояний. Была рассчитана зонная структура и плотность электронных состояний для парамагнитного и ферромагнитного $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$. Расчеты зонной структуры для системы $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ показали, что наибольший вклад в зонную структуру Fe в немагнитном состоянии наблюдается в области энергий $E = 0.3\text{--}0.4$ Ryd, где происходит гибридизация с атомами Ti. При рассмотрении зависимости электронных состояний на уровне Ферми для коллинеарных расчетов ферромагнитной конфигурации системы выявлено, что в состояния Fe-3d, Ti-3d и S-3p сильно гибридизированы друг

Таблица 4. Значения магнитных моментов атомов Fe и Ti для системы $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$

Атом	Магнитный момент, μ_B						
	Без учета COB				SDFTML + COB		
	Теория [11]	Теория [20]	SDFT	SDFTML	X	Y	Z
Fe ₁	2.36	2.88	2.587	0.368	-0.12	-0.463	-1.411
Fe ₂	2.36	2.88	2.587	0.373	0.146	0.435	1.397
Ti ₁	-0.09	-0.65	-0.127	0.099	0.003	0.009	0.026
Ti ₂	-0.09	-0.65	-0.127	-0.001	0.001	0.001	0.004
Ti ₃	-0.09	-0.65	-0.153	-0.001	0.001	0.006	0.019
Ti ₄	-0.09	-0.65	-0.153	-0.001	-0.001	-0.007	-0.022
Ti ₅	-0.09	-0.65	-0.153	0.099	0.002	0.005	0.017
Ti ₆	-0.09	-0.65	-0.153	-0.001	0.003	0.007	0.022
Всего	4.78	4.80	4.695	0.893	0.037	-0.01	0.045

ляют сделать следующие выводы. Вычисленный при оптимизации размера и формы ячейки параметр решетки $c/a = 1.909$ находится ближе к экспериментальному значению $c/a = 1.675$ [21], чем в расчетах других авторов. Такое уменьшение c/a привело к увеличению энергии Ферми в сравнении с результатами, приведенными в [11], из-за этого произошло смещение пиков в поведении кривых

с другим. Были получены значение плотности состояний на уровне Ферми $D(E_F)$ для парамагнитного случая и общая плотность состояний $D^\uparrow(E_F) + D^\downarrow(E_F)$ для ферромагнитного случая, что позволило получить значение коэффициента удельной теплоемкости $\gamma = 30.4$ мДж/(моль·К²), хорошо согласующиеся с экспериментальным значением $\gamma = 30$ мДж/(моль·К²) [15].

Исходя из проведенных исследований можно отметить преимущество использования методов машинного обучения. Результаты расчетов с применением эволюционных алгоритмов показывают лучшее согласие с экспериментальными работами как при расчетах кристаллической структуры [21], так и коэффициента удельной теплоемкости [15], что подчеркивает практическую значимость используемого подхода. Таким образом, использование методов машинного обучения в исследовании кристаллических структур расширяет возможности теоретических расчетов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00093). Были использованы вычислительные ресурсы центра совместного пользования ДВО РАН (Хабаровск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Desai S.B., Madhvapathy S.R., Sachid A.B. et al.* // Science. 2016. V. 354. No. 6308. P. 99.
2. *Mak K.F., Shan J.* // Nature Photonics. 2016. V. 10. P. 216.
3. *Wang H., Zhang C., Chan W. et al.* // Nature Commun. 2015. V. 6. Art. No. 8831.
4. *Binder J., Howarth J., Withers F. et al.* // Nature Commun. 2019. V. 10. No. 1. Art. No. 2335.
5. *Liu Y., Wu J., Hackenberg K.P. et al.* // Nature Energy. 2017. V. 2. Art. No. 17127.
6. *Wu X., Zhang H., Zhang J., Lou X.W.* // Adv. Mater. 2021. V. 33. No. 33. Art. No. 2008376.
7. *Xu Y., Barani Z., Xiao P., Sudhindra S. et al.* // Chem. Mater. 2022. V. 34. No. 19. P. 8858.
8. *Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Бейбалаев В.Д. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 9. С. 1273; *Emirov S.N., Aliverdiev A.A., Beybalaev V.D. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 9. P. 979.
9. *Zhang Q., Wee A.T.S., Liang Q. et al.* // ACS Nano. 2021. V. 15. No. 2. P. 2165.
10. *Yang R., Mei L., Zhang Q. et al.* // Nature Protocols. 2022. V. 17. No. 2. P. 358.
11. *Motizuki K., Suzuki N.* // Springer Ser. Mater. Sciences. 1994. V. 27. P. 106.
12. *Choe J., Lee K., Huang C.L. et al.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. No. 6. Art. No. 064420.
13. *Silva R.S., Gainza J., Rodrigues J.E. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2022. V. 10. P. 15929.
14. *Checkelsky J.G., Le M., Morosan E. et al.* // Matter Mater. Phys. 2008. V. 77. No. 1. Art. No. 014433.
15. *Motizuki K., Katoh K., Yanase A.* // J. Physics C. 1986. V. 19. P. 495.
16. *Inoue M., Negishi H.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. No. 2. P. 235.
17. *Koyano M., Suezawa M., Watanabe H., Inoue M.* // J. Phys. Soc. Japan. 1994. V. 63. P. 1114.
18. *Guo Y., Yan H., Gao G., Song Q.* // Phys. B. 2010. V. 405. P. 277.
19. *Baranov N.V., Sherokalova E.M., Selezneva N.V. et al.* // J. Phys. Cond. Matter 2013. V. 25. No. 6. Art. No. 066004.
20. *Selezneva N.V., Baranov N.V., Sherokalova E.M. et al.* // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. No. 6. Art. No. 064411.
21. *Selezneva N.V., Sherokalova E.M., Podlesnyak A. et al.* // Phys. Rev. Mater. 2023. V. 7. No. 1. Art. No. 014401.
22. *Romualdo S., Silva Jr., João E. Rodrigues* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. V. 15. No. 43. P. 50290.
23. *Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N.* // Comp. Phys. Commun. 2006. V. 175. P. 713.
24. *Glass C.W., Oganov A.R.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. Art. No. 244704.
25. *Обамби М.А., Загребин М.А., Бучельников В.Д.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 481; *Obambi M.A., Zagrebin M.A., Buchelnikov V.D.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 416.
26. *Макеев М.Ю., Мамонова М.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 493; *Makeev M.Yu., Mamonova M.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 427.
27. *Kresse P.G., Furthmuller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. No. 16. P. 11169.

Investigation of the crystal structure of the intercalated compound $\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$ by evolutionary searching and ab initio calculations

A. A. Chubarova^{1, *}, M. V. Mamonova¹

¹*Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077, Russia*

**e-mail: chubarovaaa@omsu.ru*

We presented ab initio calculations of the crystal structure and magnetic properties of the intercalation compound $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ using evolutionary machine learning algorithm. The spin-orbit interaction has been taken into consideration and the band structure and density of states have been calculated.

Keywords: intercalate, crystal structure, magnetic moment, density of states, ab initio calculations, evolutionary algorithm