

بررسی ساختار الکترونی، ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت روی با استفاده از محاسبات اصول اولیه

محمد داود محمد دوست^{۱*}، سیدمجتبی علوی صدر^۲، رضا سرحدی^۱

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند

۲- گروه علوم پایه، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند

* mohamaddawood.mohamaddoost@birjand.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی فریت روی در حالت اسپینل نرمال، با استفاده از روش موج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بهینه‌سازی ساختاری نشان می‌دهد که حالت پایه ترکیب، دارای نظم آنتی‌فرومغناطیس (AFM) با پارامتر شبکه تعادلی ۸/۴۸ آنگستروم است. محاسبات ساختار الکترونی با استفاده از تقریب گرادیان تعمیم‌یافته، نشان‌دهنده هم‌پوشانی نوارهای انرژی در تراز فرمی و بروز خصلت فلزی است. گشتاور مغناطیسی کل ترکیب، برابر صفر بدست آمد که تأییدی بر رفتار آنتی‌فرومغناطیس می‌باشد، در حالی که گشتاورهای مغناطیسی موضعی عمدتاً متعلق به اتم‌های آهن هستند.

کلیدواژه‌ها: فریت اسپینل نرمال، نظریه تابعی چگالی، ساختار الکترونی، آنتی‌فرومغناطیس

Investigation of the electronic structure, structural and magnetic properties of zinc ferrite using the first-principles calculations

Mohamad dawood, Mohamaddoost¹; Seyyed Mojtaba, Alavi Sadr²; Reza, Sarhaddi¹

¹ Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Birjand, Birjand

² Department of Basic Sciences, Birjand University of Technology, Birjand

Abstract

In this research, the structural, electronic, and magnetic properties of the zinc ferrite in normal spinel phase were investigated using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT). Structural optimization results indicate that the ground state of the compound possesses antiferromagnetic (AFM) ordering with an equilibrium lattice parameter of 8.48 Å. Electronic structure calculations using the generalized gradient approximation reveal an overlap of energy bands at the Fermi level, indicating a metallic character. The total magnetic moment of the compound was zero, confirming the antiferromagnetic behavior, whereas the localized magnetic moments mainly originate from iron atoms.

Keywords: Normal spinel ferrite, Density functional theory, Electronic structure, Antiferromagnetism

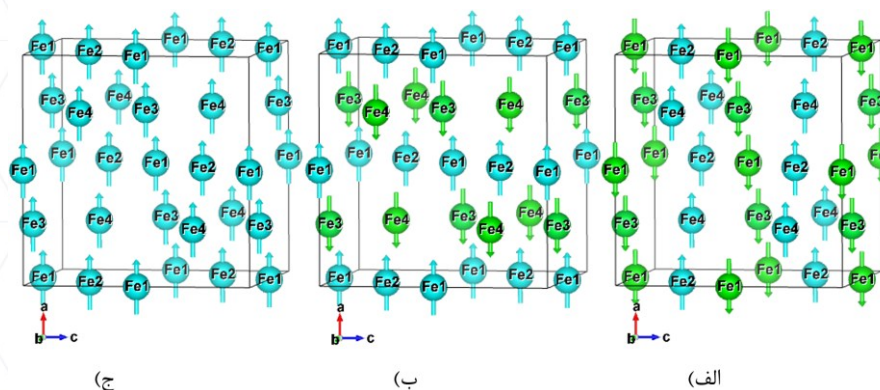
۱- مقدمه

فریت‌های اسپینل با فرمول عمومی MFe_2O_4 (که M یک یون واسطه است)، به دلیل پایداری شیمیایی بالا، خواص مغناطیسی منحصربه‌فرد و کاربردهای گسترده در صنایع الکترونیک، ذخیره‌سازی اطلاعات و حسگرها، از اهمیت فناوریانه بالایی برخوردارند [۱]. در میان این خانواده، فریت روی به دلیل خواص فیزیکی و مغناطیسی جذاب، توجه بسیاری از پژوهشگران را در حوزه‌های مختلف نظیر فوتوکاتالیست‌ها، جذب امواج میکروویو و تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI) به خود جلب کرده است [۲]. این ترکیب در حالت توده‌ای، معمولاً در ساختار بلوری مکعبی با گروه فضایی $Fd3m$ و در حالت ساختار اسپینل نرمال متبلور

می‌شود. در ساختار اسپینل نرمال، یون‌های غیرمغناطیسی Zn^{2+} در جایگاه‌های چهاروجهی (A) و یون‌های مغناطیسی Fe^{3+} در جایگاه‌های هشت‌وجهی (B) قرار می‌گیرند. این توزیع کاتیونی خاص، منجر به بروز رفتارهای مغناطیسی پیچیده‌ای می‌شود؛ به‌طوری که برخلاف اکثر فریت‌های اسپینل که فرومغناطیس یا فریمغناطیس هستند، فریت روی توده‌ای در دماهای پایین، تمایل به رفتار آنتی‌فرومغناطیس (AFM) دارد [۳]. با وجود مطالعات تجربی گسترده، درک دقیق منشأ خواص الکترونی و تعیین حالت پایه مغناطیسی این ماده در سطح اتمی، نیازمند بررسی‌های نظری دقیق است. نظریه تابعی چگالی به عنوان ابزاری قدرتمند برای پیش‌بینی خواص مواد، امکان مطالعه دقیق ساختار نواری و برهم‌کنش‌های مغناطیسی مواد را فراهم می‌کند. در این پژوهش، خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی فریت روی با استفاده از روش موج تخت تقویت‌شده خطی با پتانسیل کامل و در چارچوب تقریب گرادیان تعمیم‌یافته، مورد بررسی قرار گرفته است تا ضمن تعیین دقیق پارامترهای ساختاری، پایداری فازهای مختلف مغناطیسی و ماهیت رفتار الکترونی این ترکیب ارزیابی گردد.

۲- جزئیات روش محاسبات

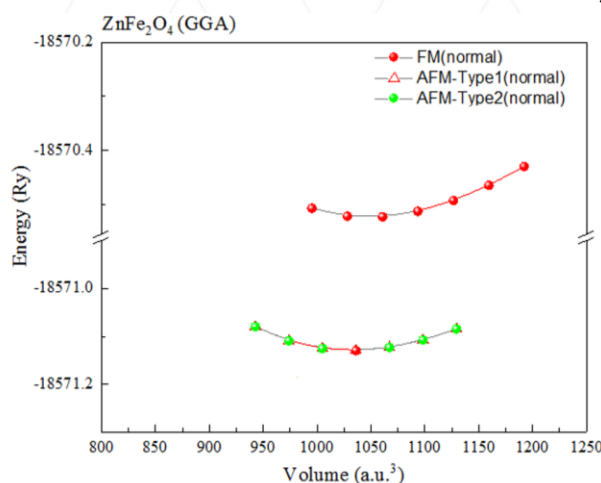
در این پژوهش، محاسبات اصول اولیه برای فریت روی ($ZnFe_2O_4$)، با استفاده از روش موج تخت تقویت‌شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) و با استفاده از کد WIEN2k انجام شده است. روش FP-LAPW، یکی از روش‌های دقیق برای محاسبه ساختار الکترونی جامدات است [۴]. از پتانسیل همبستگی-تبادلی با استفاده از تقریب گرادیان تعمیم‌یافته (GGA) برای محاسبه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی، استفاده شد. محاسبات با رویکرد نسبیتی اسکالر انجام شدند. مقدار $R_{MT} \times K_{max}$ برابر با ۸ تنظیم شد که در آن R_{MT} به کوچکترین شعاع کره‌های مافین-تین در سلول واحد اشاره دارد و K_{max} بیشترین مقدار بردار موج است. شعاع‌های کره‌های مافین-تین (R_{MT}) اتمی، با فرض عدم همپوشانی با یکدیگر، برای Fe، Zn و O به ترتیب برابر با ۱/۹۴، ۲/۱۰ و ۱/۶۷ بوهر انتخاب شدند. در بسط فوری چگالی بار، بزرگترین برداری که با G_{max} مشخص شده است، برابر مقدار ۱۴ تنظیم شد. تعداد نقاط k به کار رفته در محاسبات انرژی کل، بهینه‌سازی ساختاری و محاسبات چگالی حالت‌های الکترونی برابر ۵۰۰ در نظر گرفته شد. فریت روی توده‌ای در فاز مکعبی با گروه فضایی $Fd-3m$ متبلور می‌شود، جایی که اتم‌های Zn در موقعیت‌های چهاروجهی ($1/8, 1/8, 1/8, 8a$)، اتم‌های Fe در موقعیت‌های هشت‌وجهی ($1/2, 1/2, 1/2, 16d$) و اتم‌های O در موقعیت‌های $32e$ (u, u, u) ساختار مکعبی با وجوه مرکزپر قرار دارند [۵]. در شکل ۱، جهت‌گیری‌های مختلف گشتاورهای مغناطیسی اتم‌های آهن در ساختار اسپینل نرمال فریت روی شامل سه حالت فرومغناطیس (FM)، آنتی‌فرومغناطیس نوع ۱ (AFM-Type1) و آنتی‌فرومغناطیس نوع ۲ (AFM-Type2)، نشان داده شده است.



شکل ۲: جهت‌گیری اسپینی اتم‌های آهن در سلول قراردادی اسپینل نرمال فریت روی: (الف) AFM-Type2 (ب) AFM-Type1 و (ج) FM

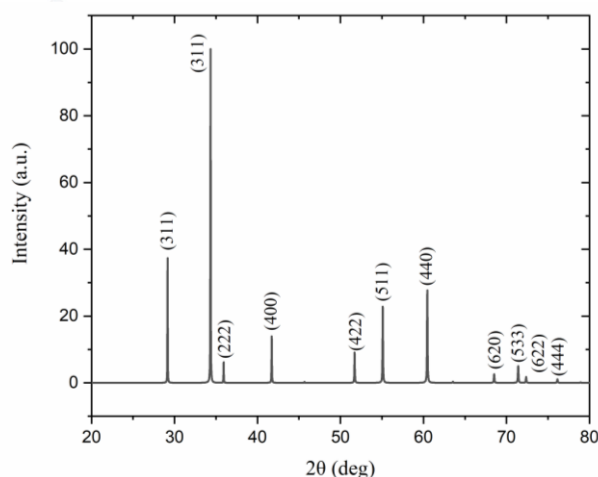
۳- نتایج و بحث

در ابتدا برای مشخص شدن حالت پایه این ترکیب، مقادیر انرژی کل بر حسب حجم سلول واحد با آرایش‌های مغناطیسی مختلف محاسبه شدند. نتایج بهینه‌سازی ساختاری این ترکیب که در شکل ۲ نشان داده شده است، کمترین مقدار انرژی کل (برابر ۱۸۵۷۱/۱۳- ری‌دبرگ) را برای آرایش آنتی‌فرومغناطیس نوع دوم نشان می‌دهد. از این رو، حالت پایه این ترکیب متناظر با آرایش مغناطیسی AFM-Type2 است که با تجربه نیز در توافق است [۳،۶]. پس از برازش نتایج بهینه‌سازی ساختاری $ZnFe_2O_4$ با آرایش آنتی‌فرومغناطیس نوع دوم (حالت پایه) با معادله حالت مورناگون، ثابت شبکه برابر $a = ۸/۴۸۸۲$ آنگستروم، پارامتر اکسیژن $u = ۰/۲۵۶$ و مدول حجمی برابر $B = ۱۶۴$ گیگاپاسکال به دست آمد که در توافق خوبی با داده‌های تجربی و محاسباتی گزارش شده [۷] می‌باشند.



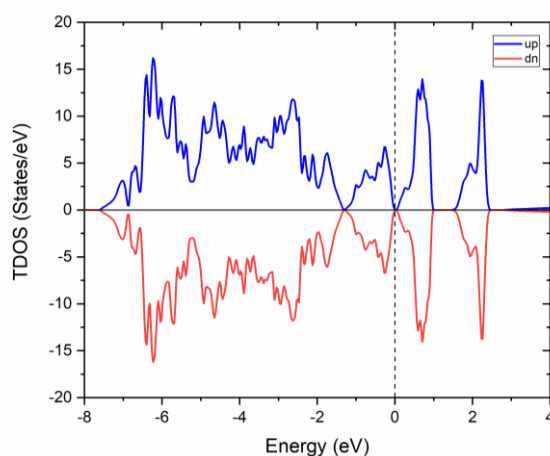
شکل ۳: تغییرات انرژی کل بر حسب حجم سلول واحد با آرایش‌های مغناطیسی مختلف.

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) حالت پایه ترکیب $ZnFe_2O_4$ که با استفاده از نرم‌افزار VESTA و با فرض طول موج اشعه ایکس برابر $۱/۵۴۰۶$ آنگستروم محاسبه شده است، در شکل ۳ نشان داده شده است. برجسته‌ترین ویژگی این الگو، قله با بیشترین شدت در زاویه $۳۴/۳۳۸$ درجه است که به صفحه بلوری (۳۱۱) نسبت داده می‌شود. الگوی XRD این ترکیب، با نتایج تجربی XRD [۸] و کارت استاندارد COD با شماره ۰۶۱۶-۲۳۰-۹۶ همخوانی بسیار خوبی دارد.

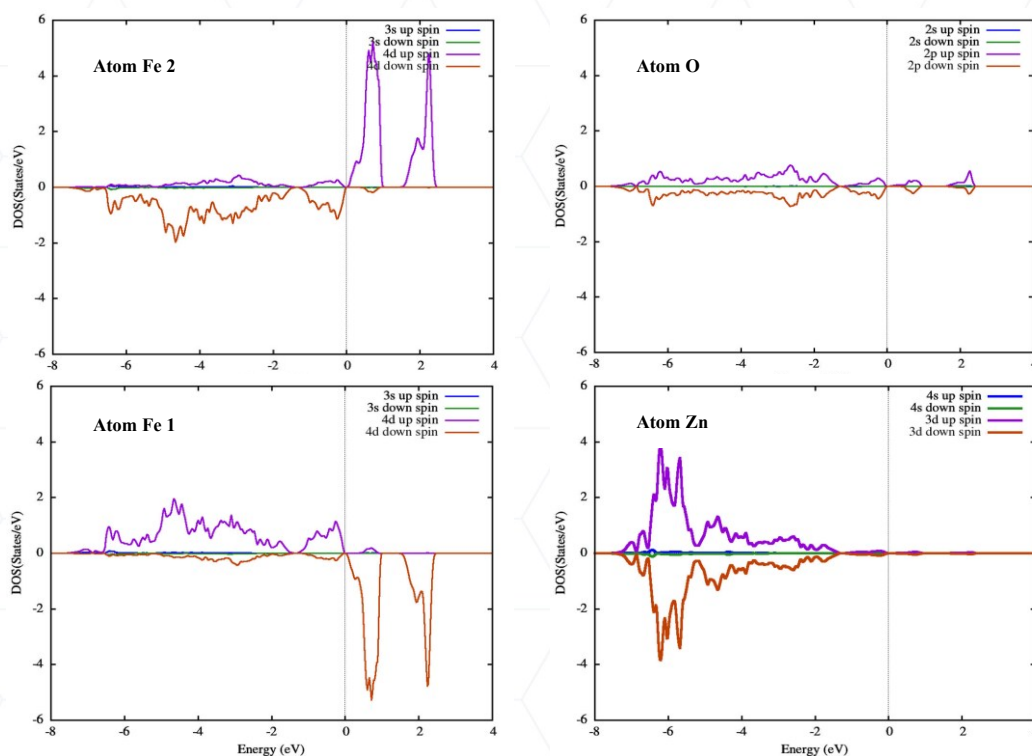


شکل ۴: الگوی XRD محاسباتی حالت پایه فریت روی.

شکل ۴، نمودار چگالی حالات الکترونی کل فریت روی در حالت پایه را نشان می‌دهد. در این نمودار که تراز فرمی آن در انرژی صفر تنظیم شده است، هیچ شکاف انرژی در محل تراز فرمی دیده نمی‌شود. ضمناً تقارن آینه‌ای در نمودار چگالی حالات الکترونی کل نشان می‌دهد تعداد الکترون‌ها در کانال اسپینی بالا و پایین با همدیگر برابرند. این امر، سبب صفر شدن گشتاور اسپینی کل ترکیب شده و رفتار آنتی فرومغناطیس را نتیجه می‌دهد. منحنی چگالی حالات الکترونی جزئی اتم‌های تشکیل دهنده ترکیب که در شکل ۵، نمایش داده شده است، نشان می‌دهد که اتم اکسیژن در بازه ۶- تا ۲- الکترون ولت، نقش بسیار کمی در توزیع چگالی کل حالات الکترونی ترکیب دارند، برخلاف اتم‌های روی و آهن که بیشترین تاثیر را داشته‌اند. اتم روی، در بازه ۷- تا ۵- الکترون ولت، نقش سازنده‌ای در توزیع چگالی کل حالات الکترونی دارند [۹]. در بازه ۰ تا ۳ الکترون ولت نیز دو نوع اتم آهن با اسپین‌های مخالف، بصورت آینه‌ای بر رفتار چگالی حالات کل ترکیب، موثر هستند.

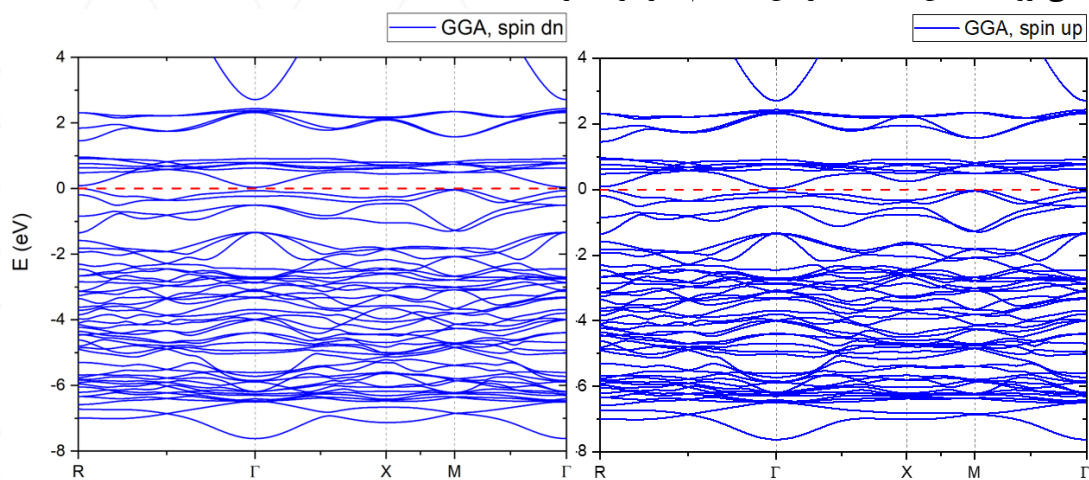


شکل ۵: منحنی چگالی حالات الکترونی کل حالت پایه فریت روی.



شکل ۶: منحنی‌های چگالی حالات‌های الکترونی جزئی حالت پایه فریت روی.

ساختار نواری فریت روی در حالت پایه به ازای مسیرهای با تقارن بالا در منطقه اول بریلوئن، در شکل ۶ نمایش داده شده است. در این نمودار، تراز فرمی به عنوان مرجع انرژی در صفر تنظیم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نوارهای انرژی در نزدیکی تراز فرمی هم‌پوشانی دارند و عبور نوارها از تراز فرمی در هر دو کانال اسپین بالا و پایین مشهود است. به طور مشخص، حداکثر نوار ظرفیت و حداقل نوار رسانش در نقطه تقارنی گاما، هیچ شکاف انرژی را نشان نمی‌دهند. این رفتار، بیانگر ماهیت فلزی ترکیب $ZnFe_2O_4$ در چارچوب تقریب GGA است. همچنین، تراکم بالای نوارهای انرژی در نزدیکی تراز فرمی و انحنای نسبتاً کم (تخت بودن) برخی از این نوارها، بیانگر چگالی حالات الکترونی بالا در سطح فرمی است. این ویژگی معمولاً ناشی از حضور اوربیتال‌های جایگزیده d یون آهن (شکل ۵) در تراز فرمی می‌باشد که منجر به جرم مؤثر بالا برای حامل‌های بار می‌گردد. علاوه بر این، تقارن مشهود در ساختار نواری کانال‌های اسپینی چپ و راست، بیانگر ممان مغناطیسی کل صفر است که با حالت پایدار آنتی‌فرومغناطیس (AFM) در این سیستم سازگاری دارد.



شکل ۷: ساختار نواری اسپین بالا و پایین حالت پایه فریت روی.

گشتاور مغناطیسی کل و جزئی اتم‌های فریت روی در حالت پایه در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، گشتاور مغناطیسی کل سلول واحد M_{tot} برابر صفر بدست آمده است [۶]. صفر بودن گشتاور مغناطیسی کل، پیش‌بینی‌های قبلی مبنی بر حالت پایه آرایش آنتی‌فرومغناطیس (AFM) این ترکیب را تایید کرده و با نتایج DOS شکل ۴ نیز در توافق است. بررسی سهم اتم‌های مختلف نشان می‌دهد که اتم‌های آهن با گشتاور مغناطیسی به بزرگی ۳/۸۴ مگنتون بور، منشأ اصلی مغناطیس در این ماده است [۱۰]، به طوریکه گشتاورهای مغناطیسی زیرشبکه‌های آهن با جهت‌گیری مخالف، یکدیگر را خنثی می‌کنند. گشتاورهای مغناطیسی منفی برای اتم‌های $Fe1$ و $Fe3$ ، در کنار گشتاورهای مغناطیسی مثبت برای اتم‌های $Fe2$ و $Fe4$ نشان‌دهنده آرایش اسپینی مخالف این اتم‌ها در شبکه بلوری است که بیشتر در شکل ۱ نشان داده شده بود. همچنین، اتم‌های اکسیژن (O) به دلیل هیبریداسیون قوی با اوربیتال‌های مغناطیسی ۳d آهن در ساختار بلوری، دارای گشتاور القایی کوچکی در حدود ۰/۱۰ مگنتون بوهر هستند، در حالی که سهم اتم روی (Zn) بسیار ناچیز (نزدیک به صفر) می‌باشد.

جدول ۱: گشتاورهای مغناطیسی اسپینی کل و جزئی حالت پایه فریت روی (بر حسب مگنتون بوهر).

M_{tot}	M_{Fe1}, M_{Fe3}	M_{Fe2}, M_{Fe4}	M_{O1}	M_{O2}	M_{Zn}
۰/۰۰۰	-۳/۸۴۰۵	+۳/۸۴۰۵	+۰/۱۰۲۱	-۰/۱۰۲۱	۰/۰۰۰

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی فریت اسپینل نرمال $ZnFe_2O_4$ در حالت توده‌ای با استفاده از روش اصول اولیه موج تخت تقویت‌شده خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با تقریب گرادیان تعمیم‌یافته مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از بهینه‌سازی ساختاری و محاسبه انرژی کل در آرایش‌های مختلف مغناطیسی نشان داد که حالت پایه این ترکیب دارای نظم آنتی‌فرومغناطیس است و پارامتر شبکه تعادلی محاسبه شده ($8/48$ آنگستروم)، توافق خوبی با مقادیر تجربی دارد. بررسی ساختار الکترونی نشان داد که تقریب گرادیان تعمیم‌یافته، علیرغم پیش‌بینی صحیح خواص ساختاری، در توصیف شکاف انرژی این ماده با محدودیت مواجه است؛ به طوری که هم‌پوشانی نوارهای ظرفیت و رسانش در تراز فرمی منجر به بروز رفتار فلزی شده است. این پدیده ناشی از نادیده گرفتن اثرات همبستگی قوی الکترون‌های $3d$ اتم آهن در این تقریب می‌باشد. همچنین، محاسبات مغناطیسی نشان داد که گشتاور مغناطیسی کل ترکیب مقدار نزدیک به صفر دارد که مهر تأییدی بر طبیعت آنتی‌فرومغناطیسی ماده است. تحلیل گشتاورهای مغناطیسی جزئی بیانگر آن است که اتم‌های آهن با ممان حدود $3/84$ مگنتون بوهر، عامل اصلی رفتار آنتی‌فرومغناطیس هستند و اتم‌های غیرمغناطیسی اکسیژن نیز به دلیل پدیده هیبریداسیون مداری، دارای گشتاورهای مغناطیسی القایی ناچیزی می‌باشند.

۵- مراجع

- [1] Tatarchuk, T., Bououdina, M., Vijaya, J.J., Kennedy, L.J., 2017. Spinel ferrite nanoparticles: Synthesis, crystal structure, properties, and perspective applications. *Nanoscale Research Letters* 12, 1–26.
- [2] Manikandan, A., Kennedy, L.J., Bououdina, M., Vijaya, J.J., 2014. Structural, optical and magnetic properties of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles prepared by microwave combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 349, 249–258.
- [3] Melo Quintero, J.J., Rodríguez Torres, C.E., Errico, L.A., 2018. Ab initio calculation of structural, electronic and magnetic properties and hyperfine parameters at the Fe sites of pristine $ZnFe_2O_4$. *Journal of Alloys and Compounds* 741, 746–755.
- [4] Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron gas. *Physical Review* 136, B864.
- [5] Alrashdi, A.O., Munir, H.B., Ahmad, R.A., Fadhali, M.M., Afaq, A., Bakar, A., Abdallah, S.A.O., 2023. First-principles calculations to investigate structural, electronic and magnetic anisotropy energy of $ZnFe_2O_4$ spinel ferrite for spintronics applications. *Chemical Physics* 575, 112024.
- [6] Soliman, S., Elfalaky, A., Fecher, G.H., Felser, C., 2011. Electronic structure calculations for $ZnFe_2O_4$. *Physical Review B* 83, 085205.
- [7] Fritsch, D., 2018. Electronic and optical properties of spinel zinc ferrite: ab initio hybrid functional calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter* 30, 095502.
- [8] Jasso-Terán, R.A., Cortés-Hernández, D.A., Sánchez-Fuentes, H.J., Reyes-Rodríguez, P.Y., de-León-Prado, L.E., Gil-Mata, L.J., 2017. Synthesis, characterization and hemolysis studies of $Zn_{(1-x)}Ca_xFe_2O_4$ ferrites synthesized by sol-gel for hyperthermia treatment applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 427, 241–244.
- [9] Idrissi, L., Tahiri, N., El Bounagui, O., Ez-Zahraouy, H., 2021. Theoretical investigation of physical properties of the spinel $ZnFe_2O_4$ compound: Ab-initio calculation. *Phase Transitions* 94, 134–146.
- [10] Cheng, C., 2008. Long-range antiferromagnetic interactions in $ZnFe_2O_4$ and $CdFe_2O_4$: density functional theory calculations. *Physical Review B* 78, 132403.