مطالعه اصول اولیه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی فریت اسپینلی منیزیم

سید مجتبی علوی‌صدر*
*گروه علوم پایه، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند
smojtaba.alavisadr@birjandut.ac.ir

چکیده

خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی فریت اسپینلی منیزیم تحت نظریه تابعی چگالی با تقریب GGA بررسی شدند. نتایج نشان می‌دهند که از بین پیکربندی‌های مغناطیسی متفاوت شامل فرومغناطیس، آنتی فرومغناطیس و غیرمغناطیس، حالت پایه فریت منیزیم دارای نظم فرومغناطیس با ثابت شبکه تعادلی ۸/۱۶۲۶ آنگستروم است. نتایج چگالی حالت‌های الکترونی و ساختار نواری نشان می‌دهند که ماده دارای طبیعت نیمه-فلزی با داشتن خاصیت مغناطیسی است و در نوار اسپین بالا شکاف انرژی از مرتبه ۱/۲۵ الکترون ولت، اطراف تراز فرمی مشاهده می‌شود. نتایج به‌دست آمده در توافق بسیار خوبی با مقدار تجربی گزارش شده برای این ترکیب دارد. تحلیل چگالی بار الکترونی نشان می‌دهد بین اتم‌های Fe و O که تشکیل خوشه‌های ۸ وجهی می‌دهند، پیوند کوالانسی مشهود است. نتایج در مجموع نشان می‌دهد که این ترکیب می‌تواند مناسب استفاده در قطعات اسپینترونیک باشد.

کلیدواژه‌ها: نظریه تابعی چگالی، فریت اسپینلی، ساختار الکترونی، مغناطیس

First-Principles Study of the Structural, Electronic and Magnetic Properties of Magnesium Spinel Ferrite

Seyyed Mojtaba Alavisadr*
* Department of Basic Sciences, Birjand University of Technology, Birjand
smojtaba.alavisadr@birjandut.ac.ir

Abstract

The structural, electronic and magnetic properties of magnesium spinel ferrite were investigated under density functional theory with GGA approximation. The results show that among the different magnetic configurations including ferromagnetism, antiferromagnetism and non-magnetism, the ground state of magnesium ferrite has ferromagnetic order with an equilibrium lattice constant of 8.1626 Å. The results of the electronic density of states and band structure show that the material has a half-metallic nature with magnetic properties and in the high spin band an energy gap of the order of 1.25 eV is observed around the Fermi level. The obtained results are in very good agreement with the experimental value reported for this compound. The electron charge density analysis shows that the covalent bonding is evident between the Fe and O atoms that form octahedral clusters. The results overall indicate that this compound can be suitable for use in spintronic devices.

Keywords: Density functional theory (DFT), Spinel Ferrite, Electronic structure, Magnetism

۱- مقدمه

فریت منیزیم ($MgFe_2O_4$) یکی از مهمترین مواد با ساختار اسپینل است که می‌توان آن را به عنوان نیمه‌هادی طبقه‌بندی کرد که می‌تواند در زمینه‌های مختلفی مانند هایپرترمیا ، مواد آند، حسگر، فوتوکاتالیست و حذف یون فلزی مورد استفاده قرار داد. علاوه بر سهولت تهیه و هزینه کم، این ماده مقاومت بالایی دارد، تلفات دی‌الکتریک و مغناطیسی کمی از خود نشان می‌دهد. یون منیزیم Mg^{+2} دیامغناطیس است و فلز منیزیم هزینه کم و پایداری بالایی دارد [۱, ۲]. فریت های اسپینلی با فرمول کلی AB_2O_4 در ساختار بلوری مکعبی با گروه فضایی Fd3-m متبلور می‌شوند. اسپینل‌ها را می‌توان بر اساس اشغال یون‌های فلزی در مکان‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی به اسپینل معمولی و اسپینل معکوس طبقه‌بندی کرد. در اسپینل معمولی، ۸ کاتیون دو ظرفیتی مکان‌های چهاروجهی و هر شانزده کاتیون سه ظرفیتی مکان‌های هشت‌وجهی را اشغال می‌کنند [۳, ۴]. در اسپینل معکوس، ۱۶ مکان هشت‌وجهی به طور مساوی بین ۸ کاتیون دو ظرفیتی و ۸ کاتیون سه ظرفیتی تقسیم شده‌اند، در حالی که ۸ کاتیون سه ظرفیتی باقی‌مانده مکان‌های چهاروجهی را اشغال کرده‌اند. اکثر مطالعات روی $MgFe_2O_4$ بر بخش تجربی متمرکز شده‌اند، در حالی که تعداد کمی از آنها به بخش نظری علاقه‌مند هستند [۵]. Hassan و همکارانش [۶] گزارش داده‌اند که $MgFe_2O_4$ دارای ساختار مکعبی از نوع اسپینل معمولی است و یک ماده نیمه‌رسانای مغناطیسی نرم از نوع n است. با این حال در مطالعه نظری آن ها، ثابت شبکه به دست آمده تفاوت بسیار زیادی با مقدار تجربی دارد و مقایسه ای بین نتایج خود با سایر مطالعات انجام شده بر روی این ترکیب انجام نداده است. در جدیدترین پژوهش نظری انجام شده [۱] که با روش شبه پتانسیل صورت گرفته است، مشخص شد که فریت منیزیم می تواند یک نامزد بالقوه برای حوزه مواد فوتوکاتالیستی نیز باشد. با این حال مطالعه آن ها، تحلیل چگالی بار الکترونی را که ابزار مهمی برای توصیف پیوند شیمیایی بین اتم ها است، ارائه نکرد. بر این اساس، در این مطالعه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب $MgFe_2O_4$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی بررسی شده است.

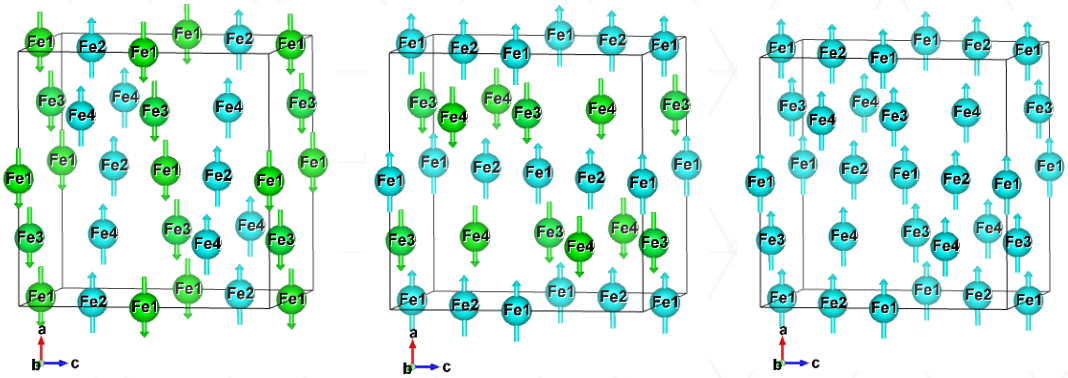
۲- روش محاسباتی

محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) برای بررسی ترکیب $MgFe_2O_4$، بر مبنای روش امواج تخت بهبود یافته خطی شده پتانسیل کامل با استفاده از بسته محاسباتی WIEN۲k انجام شد که جز یکی از دقیق ترین روش‌های مطالعه ساختار نواری جامدات است [۷]. برای پتاسیل همبستگی-تبادلی، از تقریب شیب تعمیم یافته GGA-PBE استفاده شد [۸]. مقادیر شعاع کره‌های مافین-تین برای اتم‌های Mg، Fe و O به‌ترتیب برابر ۱٫۷۳، ۲٫۰۲ و ۱٫۷۳بوهر انتخاب شد. برای محاسبه انتگرال‌ها در منطقه اول بریلوئن، از یک مش‌بندی شامل ۲۵۰۰ نقطه k استفاده شد. مقادیر بهینه برای پارامترهای $R_{mt}\times K_{max}$ و G_{max} با استفاده از ملاک همگرایی انرژی به‌ترتیب برابر ۹ و ۱۴ انتخاب شدند. محاسبات خودسازگار، تا رسیدن به ملاک هگرایی همزمان انرژی و بار 10^{-5} ریدبرگ و 10^{-4} الکترون ادامه یافت.

۳- نتایج و بحث

ساختار اسپینل نرمال فریت منیزیم در ساختار بلوری مکعبی با گروه فضایی Fd-3m متبلور می‌شود. اتم‌های منیزیم، آهن و اکسیژن به ترتیب در موقعیت‌های $(\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8})$، $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ و (u,u,u) قرار دارند که در آن مقدار پارامتر داخلی u با استفاده از روش کمینه سازی نیروهای وارد بر اتم‌ها برابر ۰٫۲۶۱ برآورد شد. برای به دست آوردن حالت پایه این ترکیب، پیکربندی‌های مختلف شامل حالت‌های غیرمغناطیسی، فرومغناطیسی، و آنتی فرومغناطیسی (شامل دو نوع ۱ و۲) که در شکل۱ نشان داده شده اند، شبیه سازی شد. برای درک بهتر اتم‌های آهن با برچسب های ۱ تا ۴ مشخص شده‌اند. در حالت فرومغناطیسی، گشتاور مغناطیسی همه اتم‌های آهن با یکدیگر همسو است. در حالت آنتی فرومغناطیس نوع ۱، گشتاور مغناطیسی اتم‌های آهن با برچسب ۱ و۲ پادموازی با آهن ۳ و۴ است. در حالت آنتی فرومغناطیس نوع ۲، گشتاور مغناطیسی اتم‌های آهن با برچسب ۱ و۳ پادموازی با آهن ۲ و۴ است. مقادیر ثابت شبکه تعادلی، مدول حجمی و انرژی کمینه متناظر با آن، از طریق برازش با معادله حالت مورناگون [۹]استخراج شد که در جدول ۱ ارائه شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود، حالت پایه متعلق به حالت فرومغناطیسی با ثابت شبکه ۸٫۱۶۲۶ آنگستروم است که در توافق خوبی با نتایج گزارش شده در جدول ۱ دارد. شکل۲ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) شبیه‌سازی شده مربوط به هندسه بهینه ساختار اسپینل نرمال فریت منیزیم را با استفاده از نرم افزار VESTA نشان می‌دهد. بالاترین شدت قله متناظر با زاویه 2θ حدود ۳۶ مربوط به صفحه بلوری (۳۱۱) مشاهده می‌شود.

چنان‌که مشاهده می‌شود قله‌های حاصل از پراش پرتو ایکس به‌دست آمده با نتایج کارت JCPDS شماره ۱۹۶۴-۷۳ همخوانی بسیار خوبی دارد. مقدار فاصله بین صفحات d_{hkl} متناظر با صفحات با اندیس میلر (۳۱۱) برابر ۲٫۴۶۱۱ آنگستروم به دست آمد.

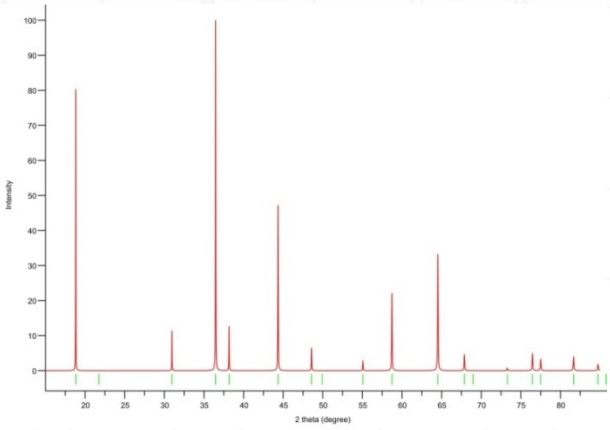


شکل۱. شبیه سازی حالت فرومغناطیس(تصویر راست)، آنتی فرومغناطیس نوع ۱ (تصویر وسط)، و آنتی فرومغناطیس نوع ۲ (تصویر چپ)، فریت منیزیم اسپینلی.

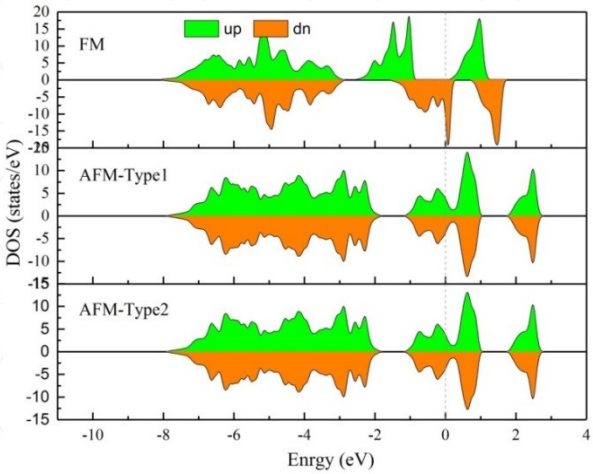
برای کمک به درک ویژگی ساختار الکترونیکی یک ماده، مطالعه چگالی حالت‌های الکترونی (DOS) آن به همراه بررسی ساختار نواری می‌تواند مفید باشد. شکل ۳ منحنی چگالی حالت‌های الکترونی کل ماده را برای حالت فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس نوع ۱ و۲ نشان می‌دهد. مقادیر مثبت (منفی) روی محور y متعلق به کانال اسپینی بالا (پایین) است. همچنین تراز انرژی فرمی با مقدار انرژی صفر مشخص شده است. چنان که مشاهده می‌شود برای حالت فرومغناطیسی ناهم‌ارزی واضح کانال‌های اسپینی بالا و پایین در کل بازه انرژی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی قطبش اسپینی قوی ماده در این حالت است. برای کانال اسپین بالا ماده خاصیت نیمه رسانایی و برای کانال اسپین پایین خصلت فلزی نشان می‌دهد و بنابراین رسانش الکترونی عمدتاً توسط یک کانال اسپینی انجام می‌شود. در نتیجه، ماده دارای خاصیت نیمه-فلزی است که مناسب اهداف اسپینترونیک است.

جدول۱. مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی، و انرژی متناظر با حالت تعادلی برای فریت منیزیم. مقادیر به دست آمده توسط دیگران نیز برای مقایسه ارائه شده است.

حالت	a(Å)	B(GPa)	E(Ry)
غیرمغناطیسی	۸٫۱۵۴۷	۲۱۲	-۱۲۱۸۸٫۱۸۶۱
فرومغناطیسی	۸٫۱۶۲۶	۲۰۱	-۱۲۱۸۸٫۳۰۶۳
آنتی فرومغناطیس نوع۱	۸٫۱۷۶۶	۱۹۳	-۱۲۱۸۸٫۲۷۱۸۰
آنتی فرومغناطیس نوع۲	۸٫۱۷۶۶	۱۹۳	-۱۲۱۸۸٫۲۷۱۸۰
نتایج تجربی دیگران	۸٫۳۵۲ [۱۰]	-	-
نتایج نظری دیگران	۸٫۲۱۱۹ [۱۰] و ۸٫۷۱ [۵]	۲۰۷ [۱۰] و ۱۲۵	-۱۲۱۷۳٫۳۸۲۹ [۱۰]



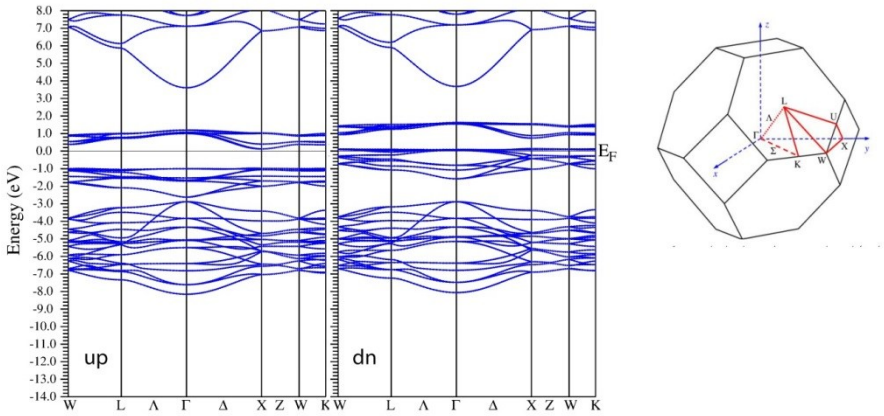
شکل۲. الگوی پراش پرتو ایکس محاسباتی فریت منیزیم با استفاده از نرم افزار VESTA.



شکل۳. چگالی حالت‌های الکترونی کل فریت منیزیم در حالت‌های فرومغناطیسی و آنتی فرومغناطیسی.

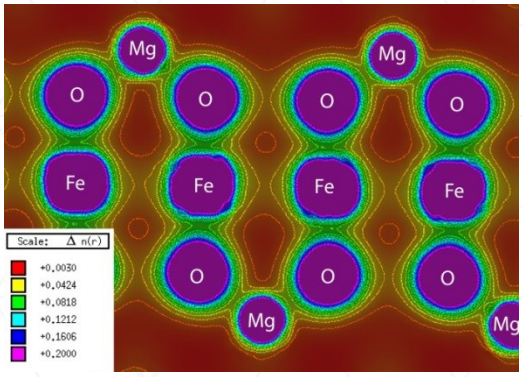
نتایج تحلیل چگالی حالت‌های الکترونی جزئی که در اینجا ارائه نشده است، آشکار کرد که در ناحیه نوار ظرفیت (تقریباً از ۸- الکترون ولت تا تراز فرمی) هیبریدشدگی بین اوربیتال‌های d اتم‌های Fe با حالت‌های p اتم‌های Mg و O وجود دارد. برای حالت‌های آنتی فرومغناطیسی نوع ۱ و۲، نمودارها بسیار شبیه یکدیگر هستند. در این حالت‌ها، کانال‌های اسپینی بالا و پایین، تصویر آینه‌ای یکدیگر هستند و در نتیجه انتظار می‌رود ماده هیچ گشتاور مغناطیسی خالصی نداشته باشد. همچنین برای این حالت‌ها، سهم چگالی حالت‌های الکترونی در تراز فرمی مخالف صفر است و در نتیجه ماده در این فاز مغناطیسی رفتار فلزی از خود به نمایش می‌گذارد. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که تنها فاز فرومغناطیسی، به عنوان حالت پایه این ماده، می‌تواند گزینه مناسبی برای استفاده در قطعات اسپینترونیک باشد. شکل۴ طیف ساختارهای نواری را برای کانال اسپین بالا و پایین در امتداد جهت‌های تقارن بالا از اولین منطقه بریلوین نشان می‌دهد. صفر انرژی به عنوان تراز فرمی درنظر گرفته شده است. در دمای صفر مطلق، حالت‌های زیر تراز فرمی اشغال شده، و حالت‌های بالای تراز فرمی اشغال نشده هستند. چنان‌که ملاحظه می‌شود حالت‌های ظرفیت در نوار اسپین پایین تراز فرمی را قطع می کنند در حالی‌که نوار اسپین بالا تراز فرمی را قطع نمی‌کند. برای این حالت، لبه بالایی نوار ظرفیت و لبه پایینی نوار رسانش در نقطه X به فاصله شکاف انرژی از مرتبه ۱٫۲۵ الکترون ولت از یکدیگر جدا شده‌اند. این مقدار در توافق نسبتا خوبی با مقدار تجربی (در گستره انرژی ۱/۶ تا ۲/۰ الکترون ولت [۴]) و مقدار تئوری (۱/۵۱۹ الکترون ولت [۱]) به‌دست آمده برای گاف انرژی فریت منیزیم است. در منحنی ساختار نواری، نوارهای جایگزیده در گستره انرژی ۸- تا ۳- الکترون ولت، عمدتا متعلق به حالت‌های p اتم اکسیژن است و نوارهای بعدی که کمتر جایگزیده هستند، عمدتا شامل حالت‌های d اتم آهن است. توزیع چگالی بار الکترونی ابزار مهمی است که اطلاعات مفیدی در مورد پیوند شیمیایی ارائه می دهد. برای این منظور، توزیع فضایی چگالی بار الکترون‌های ظرفیت محاسبه شده از توابع موج همگرای میدان خودسازگار برای صفحه

کریستالوگرافی (۱۱۱) در شکل ۵ نشان داده شده است. توزیع دوبعدی چگالی بار الکترونی و شدت آن با استفاده از خطوط کانتور در بازه‌ای از ۰.۰۰۳۰ تا ۰.۲۰۰۰ e/Å3 و با گام ۰.۰۳۹۴ با کد محاسباتی Wien2k محاسبه و توسط نرم‌افزار XCrysDen ترسیم شده است. در گوشه این شکل، شدت چگالی بار در مقیاس حرارتی نشان داده شده است که در آن رنگ‌های قرمز و بنفش به ترتیب شدت کم و زیاد را نشان می‌دهند.



شکل۴ ساختار نواری قطبیده اسپینی حالت پایه فریت منیزیم.

چنان‌که مشاهده می‌شود بین اتم‌های Fe و O که تشکیل خوشه‌های ۸ وجهی می‌دهند، پیوند کوالانسی مشهود است. همچنین بین اتم‌های Mg و O که تشکیل خوشه‌های ۴ وجهی می‌دهند، پیوند کوالانسی ضعیف تری مشاهده می‌شود که به سبب همپوشانی اوربیتال O-p با Mg-p است. در ناحیه بین جایگاهی (مناطق به رنگ قرمز در ناحیه بین اتم‌ها) شدت چگالی الکترونی ضعیف نسبتا یکنواخت است.



شکل۵. چگالی بار الکترونی حالت پایه فریت منیزیم در صفحه کریستالوگرافی [۱۱۱].

بررسی خواص مغناطیسی ترکیب فریت منیزیم در حالت پایه نشان داد که سهم گشتاور مغناطیسی اتم‌های منیزیم (μ_{Mg})، آهن (μ_{Fe}) و اکسیژن (μ_O) به ترتیب برابر ۰.۰۰۰، ۰.۴۹۳ و ۰.۰۰۲- مگنتون بوهر است و سهم ناحیه بین جایگاهی (μ_{int}) برابر ۰.۰۴۱ مگنتون بوهر بر واحد فرمول است. بر این اساس، گشتاور مغناطیسی اسپینی کل (μ_{total}) از رابطه $\mu_{total} = \mu_{Mg} + ۲\mu_{Fe} + ۴\mu_O + \mu_{int} = ۲٫۰۰۰\ \mu_B$ محاسبه شد. مقدار به‌دست آمده برای گشتاور مغناطیسی اسپینی کل فریت منیزیم برابر ۲.۰۰۰ مگنتون بوهر بر واحد فرمول محاسبه شد. سهم عمده در گشتاور مغناطیسی اسپینی کل مربوط به اتم آهن است. گشتاورهای مغناطیسی ناچیز مشاهده شده در مکان اتم اکسیژن و در ناحیه بین جایگاهی، به سبب قطبش اسپینی ناشی از هیبریداسیون حالات‌های Fe-3d با حالت‌های O-2p است.

۴- نتیجه‌گیری

نظریه تابعی چگالی (DFT) که در کد WIEN2k پیاده‌سازی شده است، برای بررسی خواص ساختاری، الکترونی، و مغناطیسی فریت اسپینل $MgFe_2O_4$ استفاده شد. برای بررسی خواص ساختاری، پیکربندی‌های متفاوتی از حالت‌های غیرمغناطیسی، فرومغناطیسی، و آنتی‌فرومغناطیسی بررسی شد. در این میان، حالت فرومغناطیسی با ثابت شبکه تعادلی ۸/۱۶۲۶ آنگستروم در توافق بسیار خوبی با نتایج گزارش شده، پایدارتر از سایر حالت‌ها به‌دست آمد. تجزیه و تحلیل ساختار الکترونی، شامل چگالی حالت‌ها و نمودارهای ساختار نواری، ماهیت نیمه-فلزی فریت منیزیم را نشان می‌دهد. شکاف نوار انرژی محاسبه‌شده در نوار اسپین بالا برابر ۱/۲۵ الکترون ولت محاسبه شد که با سایر نتایج تجربی و نظری مطابقت خوبی دارد. نمودار چگالی بار الکترونی، ماهیت کووالانسی بین پیوند Mg-O (تا حد کمتر) و Fe-O (تا حد بیشتر) را تایید کرد که با نتایج DOS مطابقت خوبی دارد. گشتاور مغناطیسی اسپینی کل برابر ۲/۰۰۰ مگنتون بوهر محاسبه شد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که ترکیب فریت منیزیم علاوه بر استفاده در کاربردهای مرسوم، می‌تواند در دستگاه‌های اسپینترونیک نیز مورد استفاده قرار گیرد.

۵- مراجع

[۱] Akhtar, S., et al.; 2024. A comparative DFT study of MgFe2O4 and MnFe2O4 spinel ferrites at various pressures to investigate the structural, mechanical, electronic, magnetic and optical properties for multifunctional applications. Computational and Theoretical Chemistry 1235, 114546.

[۲] Pendyala, S. K., Thyagarajan, K., GuruSampath Kumar, A.,Obulapathi, L.; 2018. Effect of Mg doping on physical properties of Zn ferrite nanoparticles. Journal of the Australian Ceramic Society 54, 467-473.

[۳] Idrissi ,L., Tahiri, N., El Bounagui, O.,Ez-Zahraouy, H.; 2021. Theoretical investigation of physical properties of the spinel ZnFe2O4 compound: Ab-initio calculation. Phase Transitions 94, 134-146.

[۴] Kora, H. H., Taha, M., Farghali, A. A.,El-Dek, S. I.; 2020 .First-Principles Study of the Geometric and Electronic Structures and Optical Properties of Vacancy Magnesium Ferrite. Metallurgical and Materials Transactions A 51, 5432-5443.

[۵] Kora, H. H., Taha, M., Abdelwahab, A., Farghali, A. A.,El-dek, S. I.; 2020 .Effect of pressure on the geometric, electronic structure, elastic, and optical properties of the normal spinel MgFe2O4: a first-principles study. Materials Research Express 7, 106101.

[۶] Hassan, M., Muazzam, M., Zelai, T., Mahmood, Q.,Ul Haq, B.; 2022 .Computational Analysis of Structural, Electronic, Magnetic and Optical Properties of MgTM2O4 (TM = Fe, V) Spinels. Journal of Electronic Materials 51, 4446-4455.

[۷] Schwarz, K.,Blaha, P.; 2003. Solid state calculations using WIEN2k. Computational Materials Science 28, 259-273.

[۸] Perdew, J. P., Burke, K.,Ernzerhof, M.; 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters 77, 3865-3868.

[۹] Tyuterev, V. G.,Vast, N.; 2006. Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy. Computational Materials Science 38, 350-353.

[۱۰] Ali, S., Ullah, H., AlObaid, A. A.,Al-Muhimeed, T. I.; 2021. Crystal field splitting, half metallic ferromagnetism, structural, mechanical and magneto-electronic properties of spinels type structure compounds MgX2O4 (X = Fe and Co) for spintronic applications. The European Physical Journal Plus 136, 770.