بررسی DFT+U خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب $MgFe_2O_4$

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

چکیده

در این مطالعه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی فریت اسپینلی منیزیم به روش نظری، با استفاده از روش امواج تخت تقویت‌شده خطی با پتانسیل کامل، با در نظر گرفتن تصحیح هابارد (روش DFT+U) بررسی شدند. نتایج نشان داد که حالت پایه دارای نظم مغناطیسی با ثابت شبکه ۸/۱۶۴ آنگستروم است. بررسی ساختار نواری نشان می‌دهد که این ترکیب رفتار نیمه‌هادی با گاف انرژی در حدود ۱/۷۹ الکترون ولت نشان می‌دهد که در توافق بسیار خوبی با مقدار تجربی آن است. مقدار گشتاور مغناطیسی کل بر واحد فرمول برابر ۱۰/۰۰ مگنتون بوهر محاسبه شد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که این ترکیب برای اهداف فوتوکاتالیستی نیز مناسب باشد.

کلیدواژه‌ها: معادلات کوهن-شم، ساختار بلوری، ساختار نواری، خواص مغناطیسی.

A DFT+U investigation of the structural, electronic and magnetic properties of $MgFe_2O_4$ compound

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

Abstract

In this study, the structural, electronic and magnetic properties of magnesium spinel ferrite were investigated theoretically using Full Potential Linearized Augmented Plane-Wave (FP-LAPW), taking into account the Hubbard correction (DFT+U method). The results showed that the ground state has magnetic order with a lattice constant of 8.164 Å. The band structure study shows that this compound exhibits semiconductor behavior with an energy gap of about 1.79 eV, which is in very good agreement with its experimental value. The total magnetic moment per formula unit was calculated to be 10.00 magneton Bohr. The results of this study indicate that this compound is also suitable for photocatalytic purposes.

Keywords: Kohn-sham's equations, Crystal Structure, Band Structure, Magnetic properties.

۱- مقدمه

در طول دهه‌های گذشته، اکسیدهای اسپینلی برای بررسی خواص آنها برای کاربردهای جدید و نوظهور در دستگاه‌های الکترونیکی، مغناطیسی، مغناطیسی-نوری و حسگری سنتز شده‌اند. این مواد به دسته‌ای از مواد اکسیدی تعلق دارند که به دلیل خواص فیزیکی، شیمیایی و ترموالکتریک جذاب خود، همواره مورد توجه محققان بوده‌اند. اکسیدهای اسپینل با فرمول شیمیایی عمومی AB_2O_4 که اکسیدهای فلزی سه‌تایی نیز نامیده می‌شوند، دارای ساختار اسپینل مکعبی با وجوه مرکزدار (fcc) پیچیده هستند. A و B بسته به خنثی‌سازی بار، کاتیون‌های دو ظرفیتی یا سه ظرفیتی را نشان می‌دهند [۱]. در ساختار اسپینل آن‌ها، چهار یون اکسیژن در مجاورت کاتیون A تشکیل چهاروجهی AO_4 (موقعیت تتراهدرال T) و کاتیون B با شش یون اکسیژن تشکیل هشت وجهی BO_6 (موقعیت اکتاهدرال O) را می‌دهند (شکل۱). در این خانواده، فریت‌های اسپینل MFe_2O_4 به دلیل عملکرد عملکردی استثنایی خود در طیف وسیعی از کاربردها، از جمله لوازم الکترونیکی، حسگرهای زیستی، دستگاه‌های زیست‌پزشکی و انرژی، توجه قابل توجهی را در فناوری مدرن به خود جلب کرده‌اند [۲]. این فریت‌های اسپینل را می‌توان بر اساس چیدمان کاتیون‌ها در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی به سه نوع متمایز، نرمال، معکوس و مختلط طبقه‌بندی کرد. در ساختار اسپینل نرمال، کاتیون‌های M^{+2} و Fe^{+3} به ترتیب جایگاه‌های T و O را اشغال می‌کنند. در ساختار اسپینل معکوس. با این حال، کاتیون‌های M^{+2} فقط جایگاه‌های O را اشغال می‌کنند، در حالی که کاتیون‌های Fe^{+3} به ترتیب به طور مساوی بین جایگاه‌های O و T توزیع شده‌اند.

در این میان، فریت منیزیم ($MgFe_2O_4$) یکی از مواد نیمه‌هادی نوع n با ساختار اسپینل با شکاف نواری مستقیم در حدود ۱/۹ الکترون ولت است که می‌تواند به طور مؤثر در زمینه‌های مختلف، از جمله حسگرها، هایپرترمیا، حذف یون فلزی، مواد آند، و فوتوکاتالیست‌ها مورد استفاده قرار گیرد. اکثر مطالعات روی $MgFe_2O_4$ بر بخش تجربی متمرکز شده‌اند، در حالی که تعداد کمی از آنها به بخش نظری علاقه‌مند هستند [۳]. در جدیدترین پژوهش نظری انجام شده [۴] مشخص شد که فریت منیزیم می تواند یک نامزد بالقوه برای حوزه مواد فوتوکاتالیستی نیز باشد. بر این اساس، در این مطالعه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب $MgFe_2O_4$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی DFT با در نظر گرفتن تصحیح هابارد (روش DFT+U) بررسی شده است.

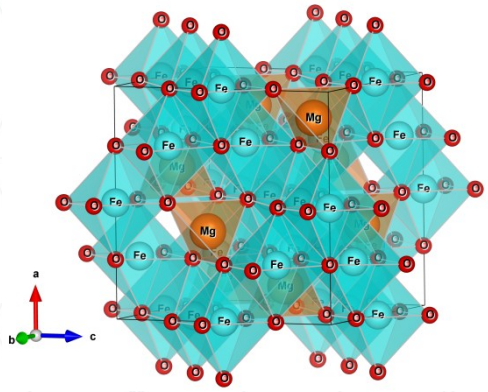
۲- روش محاسباتی

محاسبات اصول اولیه برای فریت منیزیم ($MgFe_2O_4$)، با استفاده از روش موج تخت تقویت‌شده خطی با پتانسیل کامل مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) و با استفاده از بسته محاسباتی WIEN2k انجام شده است. در طول محاسبات، شعاع‌های کره‌های مافین-تین (R_{MT}) اتمی با فرض عدم همپوشانی با یکدیگر، برای اتم‌های Mg، Fe و O به‌ترتیب برابر ۱/۷۳، ۲/۰۲ و ۱/۷۳بوهر انتخاب شد. پارامتر $R_{MT}\times K_{max}$ برابر با ۸ تنظیم شد که در آن R_{MT} کوچکترین شعاع کره‌های مافین-تین در سلول واحد و K_{max} بیشترین مقدار بردار موج است. همچنین پارامتر G_{max} (بزرگترین بردار در بسط فوریه چگالی بار) برابر ۱۲ انتخاب شد. برای محاسبه انتگرال‌ها در منطقه اول بریلوئن، از یک مش‌بندی شامل ۳۰۰۰ نقطه k استفاده شد. برای پتاسیل همبستگی-تبادلی، از تقریب شیب تعمیم یافته با در نظر گرفتن تصحیح هابارد (GGA-PBE+U) [۵] استفاده شد. مقدار پارامتر هابارد U برای اتم آهن با استفاده از روش مادسن-نواک [۶] برابر ۳.۲ الکترون ولت محاسبه و اعمال شد. همچنین از اثرات اسپین-مدار صرف نظر شد.

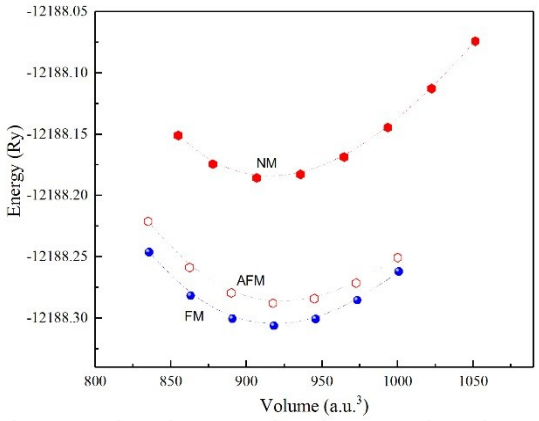
۳- نتایج و بحث

خواص الکترونیکی و مغناطیسی هر سیستم بلوری به شدت به ساختار بلوری و ترکیب شیمیایی آن بستگی دارد. بنابراین، ضروری است که ابتدا ساختار بلوری را قبل از مطالعه سایر خواص مورد بحث قرار دهیم. شکل ۱ ساختار اسپینل نرمال فریت منیزیم با گروه فضایی Fd-3m را نشان می‌دهد. در این ساختار اتم‌های Mg و Fe به‌ترتیب در مکان‌های چهاروجهی و هشت وجهی قرار دارند که از طریق اتم‌های اکسیژن مجاورشان تشکیل هندسه‌های چهاروجهی و هشت وجهی می‌دهند. برای به دست آوردن حالت پایه این ترکیب، انرژی پیکربندی-های مختلف شامل حالت‌های غیرمغناطیسی، فرومغناطیسی، و آنتی فرومغناطیسی بر حسب تغییرات حجم سلول واحد محاسبه (شکل۲) و از طریق برازش با معادله حالت مورناگون [۷] پارامترهای تعادلی محاسبه شدند. نتایج شکل ۲ نشان می‌دهد حالت پایه متناظر با حالت

فرومغناطیسی با ثابت شبکه ۸٫۱۶۴ آنگستروم است که در توافق خوبی با مقدار تجربی ۸٫۳۵۲ آنگستروم [۸] دارد. در ادامه، تمرکز خود را بر روی حالت پایه (حالت فرومغناطیسی) معطوف می‌کنیم.

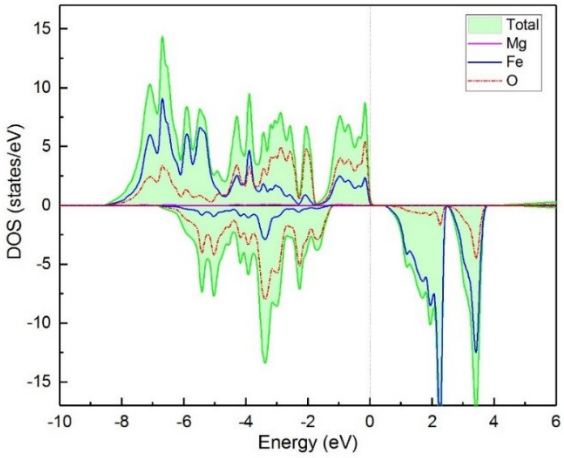


شکل۱. ساختاری بلوری فریت منیزیم اسپینلی نرمال با استفاده از نرم افزار VESTA.

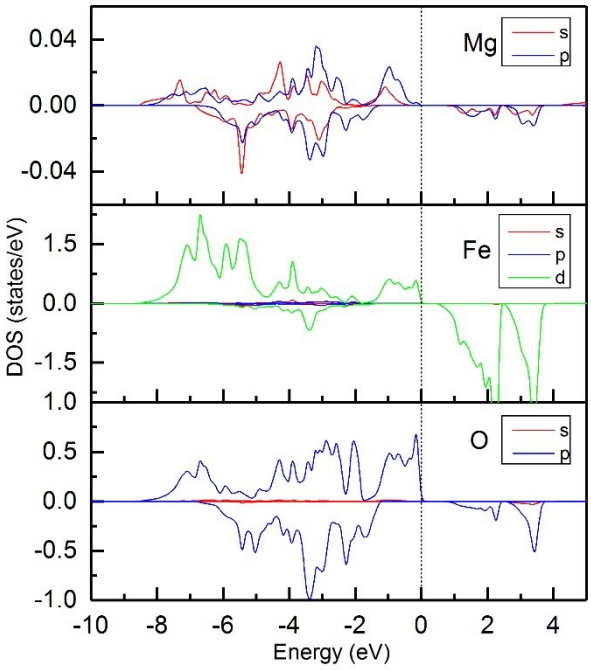


شکل۲. تغییرات انرژی کل بر حسب تغییرات حجم برای فریت منیزیم اسپینلی در حالت‌های غیرمغناطیسی، فرومغناطیسی و آنتی فرومغناطیسی.

شکل ۳ چگالی حالت‌های الکترونی کل (TDOS) و سهم اتم‌های سازنده را برای کانال‌های اسپین بالا و پایین حالت پایه فریت منیزیم نشان می‌دهد. به‌صورت کلی این کمیت اطلاعاتی در مورد توزیع حالت‌های انرژی موجود برای الکترون‌ها در یک ماده جامد ارائه می‌دهد. صفر انرژی متناظر با تراز انرژی فرمی E_F است. واضح است که نمودارهای این دو کانال‌های اسپینی تصویر آیینه‌ای یکدیگر نیستند و شکافتگی تبادلی قابل ملاحظه ای مشاهده می‌شود که موید داشتن خصلت مغناطیسی قابل توجه برای این ماده است. برای هر دو کانال اسپینی تراز فرمی از طریق یک گاف انرژی حالت‌های اشغال شده را از اشغال نشده جدا می‌کند و انتظار می‌رود ماده خصلت نیمه‌رسانایی از خود به نمایش بگذارد که به نتایج تجربی نیز سازگار است. با توجه به نمودار چگالی حالت‌های الکترونی جزئی PDOS (شکل۴)، برای حالت‌های اشغال شده زیر تراز فرمی، سهم عمده در نمودار TDOS متعلق به اتم‌های اکسیژن (عمدتا اوربیتال p) و سپس اتم‌های آهن (عمدتا اوربیتال d) است. با این حال، برای کانال اسپین بالا، در گستره انرژی ۵- تا ۹- الکترون ولت، سهم اتم آهن بیشتر از اکسیژن است. با توجه به نمودار PDOS، هیبریدشدگی بین حالت‌های Fe-d با حالت‌های p اتم‌های اکسیژن و منیزیم نیز قابل ملاحظه است.

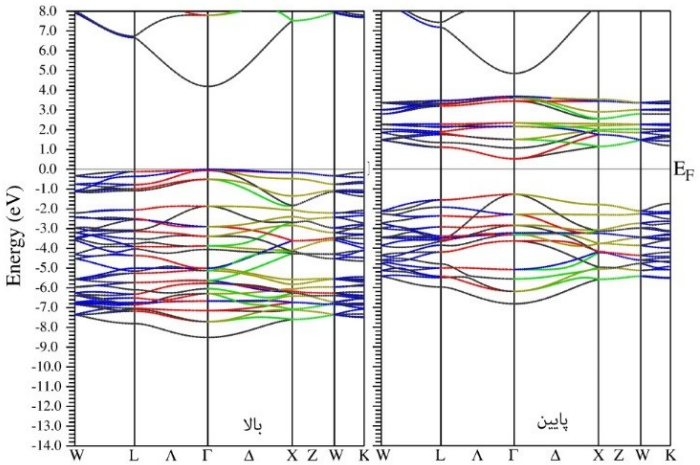


شکل۳. چگالی حالت‌های الکترونی کل فریت منیزیم به همراه سهم چگالی حالت‌های الکترونی کل اتم‌های سازنده.



شکل۴. چگالی حالت‌های الکترونی جزئی برای اتم‌های سازنده فریت منیزیم.

شکل۵ ساختار نواری قطبیده اسپینی را برای حالت پایه فریت منیزیم نشان می‌دهد. تراز فرمی در این شکل‌ها به صورت مبدا انرژی (صفر انرژی) درنظر گرفته شده است. بر طبق تابع توزیع فرمی-دیراک که بیانگر احتمال اشغال ترازی با انرژی E است، حالت‌های زیر تراز فرمی اشغال شده و حالت‌های بالای تراز فرمی اشغال نشده هستند. برای نوار اسپینی بالا، گاف انرژی در حدود ۴٫۲۰ الکترون ولت مشاهده می‌شود که فاصله تراز فرمی تا لبه پایینی نوار رسانش در نقطه گاما (Γ) است. اما برای نوار اسپین پایین، لبه بالایی نوار ظرفیت در انرژی ۱٫۲۵- و لبه پایینی نوار رسانش در انرژی ۰٫۵۴ قرار دارد و در نتیجه مقدار گاف انرژی به دست آمده برابر ۱٫۷۹ الکترون ولت به‌دست می‌آید. این مقدار در توافق بسیار خوبی با مقدار تجربی (گستره انرژی ۱٫۶ تا ۲٫۰ الکترون ولت [۹]) و مقادیر تئوری ۱٫۶۳ [۹] و ۱٫۵۲ [۴] الکترون ولت به‌دست آمده توسط دیگران برای گاف انرژی فریت منیزیم است. اینکه مقادیر گاف نواری فریت منیزیم کمتر از شکاف نواری ۳٫۲ الکترون ولت ترکیب TiO_2 (یک فوتوکاتالیست بسیار رایج) است، این ماده را می‌تواند به عنوان گزینه‌ای برای اهداف فوتوکاتالیستی تبدیل کند.



شکل۵. ساختار نواری اسپین پایین (شکل راست) و بالا (شکل چپ) برای حالت پایه فریت منیزیم.

جدول ۱ مقادیر گشتاورهای مغناطیسی کل را به همراه سهم اتم‌های سازنده و سهم ناحیه بین جایگاهی برای حالت پایه فریت منیزیم ارائه می‌دهد. مقدار به‌دست آمده برای گشتاور مغناطیسی اسپینی کل فریت منیزیم بر واحد فرمول برابر ۱۰٫۰۰ مگنتون بوهر محاسبه شد که با مقدار گزارش شده ۹/۹۸ مگنتون بوهر بر واحد فرمول [۳] (با استفاده از روش شبه پتانسیل و کد محاسباتی CASTEP) در توافق بسیار خوب است. بررسی سهم اتم‌های مختلف نشان می‌دهد که سهم عمده در گشتاور مغناطیسی اسپینی کل مربوط به اتم آهن است و اتم آهن با گشتاور مغناطیسی به بزرگی ۲٫۰۷ مگنتون بوهر بر واحد فرمول منشاء اصلی بروز خاصیت مغناطیسی در این ماده است. بعد از آن، سهم عمده در گشتاور مغناطیسی مربوط به ناحیه بین جایگاهی و سپس اتمه‌های اکسیژن و منیزیم است. منشا سهم مغناطیسی در ناحیه بین جایگاهی و در مکان اتم‌های اکسیژن و منیزیم، هیبریداسیون بین حالت‌های d اتم آهن، با حالت‌های p اتم های اکسیژن و منیزیم است که پیش از این در بخش تحلیل نمودار چگالی حالت‌های الکترونی بررسی شد.

جدول ۲: گشتاورهای مغناطیسی اسپینی کل و جزئی(بر حسب مگنتون بوهر) برای حالت پایه فریت منیزیم.

کل	منیزیم	آهن	اکسیژن	بین جایگاهی
۱۰٫۰۰	۰٫۰۱	۲٫۰۷	۰٫۱۷	۰٫۳۸

۴- نتیجه‌گیری

تصحیح هابارد در نظریه تابعی چگالی (روش DFT+U) که در کد WIEN2k پیاده‌سازی شده است، برای بررسی خواص ساختاری، الکترونی، و مغناطیسی فریت اسپینل $MgFe_2O_4$ استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که حالت پایه دارای نظم فرومغناطیسی با گشتاور مغناطیسی ۱۰/۰۰ مگنتون بوهر و پارامتر شبکه ۸٫۱۶۴ آنگستروم است. بررسی نمودارهای چگالی حالت‌های الکترونی و ساختار نواری نشان می‌دهد که هم نوار اسپین بالا و هم نوار اسپین پایین خصلت نیمه‌رسانایی نشان می‌دهند. مقدار گاف انرژی از نوع مستقیم برابر ۱/۷۹ الکترون ولت محاسبه شد که کمتر از مقدار به‌دست آمده برای ترکیب TiO_2 که یک فوتوکاتالیست مشهور است، به دست آمد. در نتیجه، می‌توان انتظار داشت فریت اسپینل $MgFe_2O_4$ در کنار کاربردهای متداول، برای اهداف فوتوکاتالیستی نیز مناسب باشد.

مراجع

[۱] Akbar, M. S., et al.; 2023. First-principles calculations to investigate the structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of ARh2O4 (A = Co, Ni, Cu, Zn) oxides. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 572, 170604.

[۲] Arshad, S ,et al.; 2024. Structural, mechanical, electronic and optical properties of MFe2O4(M=Zn, Cu, Si) ferrites for electrochemical, photocatalytic and optoelectronic applications. Journal of Solid State Chemistry 330, 124504.

[۳] 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.

[۴] Akhtar, S., et al .۲۰۲۴ ;.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 , .۱۱۴۵۴۶

[۵] Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F.,Lichtenstein, A. I.; 1997. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. Journal of Physics: Condensed Matter 9, 767-808.

[۶] Madsen ,G. K. H.,Novák, P.; 2005. Charge order in magnetite. An LDA+U study. Europhysics Letters 69, 777.

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

[۸] 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.

[۹] 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.