

## بررسی حالت‌های باری و مغناطیسی اتم آهن آلاییده شده در ساختار روتایل $\text{TiO}_2$

عادلہ مخلص گرامی، مهدی واعظزاده\*

گروه حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

### چکیده

در این مقاله، خواص ساختاری و مغناطیسی حالت‌های یونی Fe آلاییده شده در ساختار روتایل ( $\text{TiO}_2$  rutile) با استفاده از نظریه تابعی چگالی محاسبه گردیده است. به منظور مطالعه حالت باری اتم آهن و نقش آن در خواص مغناطیسی، پیکربندی‌های گوناگونی از اتم آهن با حضور و عدم حضور تهی‌جایی اتم اکسیژن در شبکه بلوری  $\text{TiO}_2$  در نظر گرفته شده، و تأثیر تهی‌جایی اتم اکسیژن بر روی ساختار الکترونی هر پیکربندی مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی نمودار چگالی حالت انرژی مربوط به پیکربندی بین شبکه‌ای اتم آهن به همراه تهی‌جایی اکسیژن نشان می‌دهد که حالت باری پایدار برای اتم آهن،  $2+$  است. در ادامه، اثر تغییر ساختار شبکه از طریق تغییر مکان تهی‌جایی اکسیژن نسبت به آهن جای‌گزیده در جایگاه Ti برای سایر حالت‌های یونی Fe در نمودار چگالی حالت نیز مورد بحث قرار گرفته است. به منظور بررسی دقیق‌تر حالت‌های یونی اتم آهن از طریق موقعیت شبکه‌ای آن، پارامترهای مربوط به شیفت ایزومری ( $\delta$ ) و شکافتگی چهارقطبی ( $\Delta$ ) محاسبه شده، و نتایج آن با نتایج تجربی طیف سنجی موسباتر مربوط به حالت‌های باری  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  مقایسه شده است.

**کلیدواژگان:** نیم‌رسانای مغناطیسی آلاییده شده، نظریه تابعی چگالی، حالت‌های باری، شیفت ایزومری، شکافتگی چهارقطبی.

### مقدمه

و همچنین ایجاد خواص مغناطیسی در آن می‌شود [۶-۸]. با توجه به وابستگی رفتار مغناطیسی این آلیاژ به حالت‌های یونی‌ای که فلز آهن بعد از کاشت در شبکه  $\text{TiO}_2$  به خود می‌گیرد، بررسی این حالت‌ها از اهمیت فراوانی برخوردار است [۹]. این مطالعات از طریق دو روش تجربی و تئوری قابل انجام است. در رهیافت تجربی، یکی از روش‌هایی که برای مشخص کردن حالت یونی فلزات آلاییده شده در نیم‌رساناها به کار می‌رود، استفاده از طیف‌سنج موسباتر<sup>۲</sup> است [۱۰]. مطالعه این موضوع، یکی از زمینه‌های تحقیقاتی در

نیم‌رسانای مغناطیسی آلاییده شده<sup>۱</sup> با توجه به دارا بودن دو خاصیت مهم نیم‌رسانایی و مغناطیسی، و نیز کاربرد فراوانی که در ساخت وسایل اسپینترونیکی و صنعت دارد، اخیراً مورد توجه بسیاری از پژوهشگران در زمینه‌های مختلف اپتیکی و مغناطیسی قرار گرفته است [۱-۲]. این‌گونه مواد از طریق آلاییده شدن نیم‌رساناها، از جمله  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  و  $\text{TiO}_2$  با فلزهای گذار ایجاد می‌گردند [۳-۵]. مطالعات اخیر نشان می‌دهد که حضور آهن در آلیاژ  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$  موجب ارتقاء خواص اپتیکی آن نسبت به نیم‌رسانای  $\text{TiO}_2$ .

\*نویسنده مسئول: mehdi@kntu.ac.ir

<sup>۱</sup> Diluted magnetic semiconductors (DMS)  
<sup>۲</sup> Mössbauer spectroscopy

بررسی، محاسبات با استفاده از تقریب شیب تعمیم‌یافته با تابعی پردو-بورک ارنزروهوف (PBE) [۱۸] انجام پذیرفته است. برای شبیه‌سازی حالت‌های باری مختلف یون مغناطیسی آهن در شبکه بلوری روتایل  $\text{TiO}_2$ ، سه پیکربندی متفاوت در نظر گرفته شده است. در تمام پیکربندی‌ها، از یک ابرسلول  $(2 \times 2 \times 4)$  با تعداد کل ۹۶ اتم استفاده شده است، که با دو برابر کردن محورهای  $(x, y)$  و چهار برابر کردن محور  $z$  سلول واحد آن با ثابت بهینه شبکه  $(a, b = 4/094 \text{ \AA}, c = 2/959 \text{ \AA})$  به دست می‌آید. همچنین، مقادیر شعاع مافین-تین برای اتم‌های موجود در شبکه  $\text{TiO}_2$  در شرایط جایگزینی Fe در جایگاه Ti برابر  $2.02 \text{ a.u.}$  برای Fe،  $2 \text{ a.u.}$  برای Ti، و  $1.58 \text{ a.u.}$  برای O در نظر گرفته شده‌اند. همچنین این مقادیر در شرایط بین شبکه‌ای اتم Fe به  $1.65 \text{ a.u.}$  برای Fe،  $1.62 \text{ a.u.}$  برای Ti، و  $1.45 \text{ a.u.}$  برای O تبدیل شده‌اند. در محاسبات انجام شده، انرژی جدایی که برای جداسازی حالت‌های ظرفیت از حالت‌های مغزه مبنا قرار داده شده، برای دو حالت فوق به ترتیب  $6\text{Ry}$  و  $7\text{Ry}$  است. مقدار پارامتر همگرایی  $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$  برابر ۸ در نظر گرفته شده است. در این عبارت،  $R_{\text{mt}}$  شعاع کره مافین-تین، و  $K_{\text{max}}$  بیشترین مقدار بردار موج برای بسط تابع موج در فضای بین‌جایگاهی است. همچنین مقدار بهینه برای قطع بسط پتانسیل و چگالی الکترونی در ناحیه بین‌جایگاهی،  $(\text{Ry})^{1/2}$  ۱۲ محاسبه شده است. در منطقه اول بریلوئن سلول واحد  $\text{TiO}_2$ ، تعداد نقطه‌های فضای

مرکز بزرگ هسته‌ای اروپا (ایزولده/سرن<sup>۳</sup>) به شمار می‌رود، و نتایج آن در مقالات مختلف ارائه شده است [۳-۵].

به دلیل اینکه دستیابی به اطلاعات ساختاری و اسپینی آلیاژ  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$  با استفاده از نتایج تجربی به‌طور دقیق امکان‌پذیر نمی‌باشد، بررسی چگونگی تشکیل ساختارهای مختلف برای حالت‌های یونی آهن از طریق روش تئوری ضروری است. در این مقاله، موقعیت‌های مختلف یون آهن در شبکه بلوری با استفاده از نظریه تابعی چگالی در نرم‌افزار WIEN2k شبیه‌سازی شده، و حالت‌های الکترونی و رفتار مغناطیسی آنها از طریق تحلیل نمودار چگالی حالت مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین به منظور بررسی دقیق حالت‌های یونی آهن در شبکه بلوری  $\text{TiO}_2$ ، نتایج محاسبه شده شیف ایزومری و شکافتگی چهارقطبی مربوط به هر پیکربندی با نتایج تجربی گزارش شده در مقالات [۱۶-۱۱، ۵] مقایسه شده است.

### روش محاسبات

محاسبات این مقاله از طریق روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی کوهن‌شم با استفاده از کد محاسباتی WIEN2k انجام شده است [۱۷]. لازم به ذکر است که به دلیل نامشخص بودن پتانسیل تبدالی همبستگی، برای حل معادلات تک ذره‌ای کوهن‌شم عموماً یکی از تقریب‌های چگالی موضعی<sup>۴</sup> (LDA) و شیب تعمیم‌یافته<sup>۵</sup> (GGA) اعمال می‌شود. در این

<sup>۵</sup> Generalized gradient approximation

<sup>۳</sup> CERN/ISOLDE  
<sup>۴</sup> Local density approximation

در حضور میدان الکتريکی نامتقارن که به‌وسیله توزیع بار الکتريکی غيریکنواخت ایجاد می‌گردد، سطوح انرژی هسته‌ای شکافته می‌شود. مقدار این شکافت از طریق تانسور گرادیان میدان الکتريکی، که بر اساس مؤلفه‌های اصلی  $V_{zz}$  و پارامتر نامتقارن  $\eta$  بیان می‌شود، و نیز گشتاور چهارقطبی تعیین می‌گردد. این مقدار برای ایزوتوپ  $^{57}\text{Fe}$  از طریق رابطه:

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \sqrt{1 + \eta^2/3} \quad ۱$$

محاسبه شده است. در این رابطه،  $e$  اندازه بار الکتريکی الکترون است، و مقدار ثابت گشتاور چهار قطبی  $Q=0.16 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$  [۲۱] در نظر گرفته شده است.

### بحث و نتیجه‌گیری

در شرایط محیطی و حالت تعادل ترمودینامیکی، دی‌اکسید تیتانیوم دارای ساختار روتایل می‌باشد. این ساختار به گروه فضایی  $p4_2/mnm$  تعلق دارد. در این شبکه، هر اتم  $\text{Ti}$  به شش اتم اکسیژن، شامل چهار همسایه اول و دو همسایه دوم، مقید شده است. همان‌طور که در شکل الف نمایش داده شده، گاف انرژی  $\text{TiO}_2$  با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته،  $\sim 2 \text{ eV}$  محاسبه گردید. اگرچه این مقدار در توافق بسیار خوبی با نتیجه ارائه شده در مرجع [۲۲] ( $2.2 \text{ eV}$ ) ( $E_g \approx 1.96 \text{ eV}$ ) می‌باشد، اما با مقدار تجربی گزارش شده آن ( $3 \text{ eV}$ ) [۲۳] متفاوت است. این اختلاف ناشی از وجود محدودیت‌هایی در تقریب شیب تعمیم یافته است. به‌منظور کاهش این اختلاف، با اعمال پتانسیل برهم‌کنش  $U = 8 \text{ eV}$  به تراز انرژی  $d$  نوار ظرفیت اتم

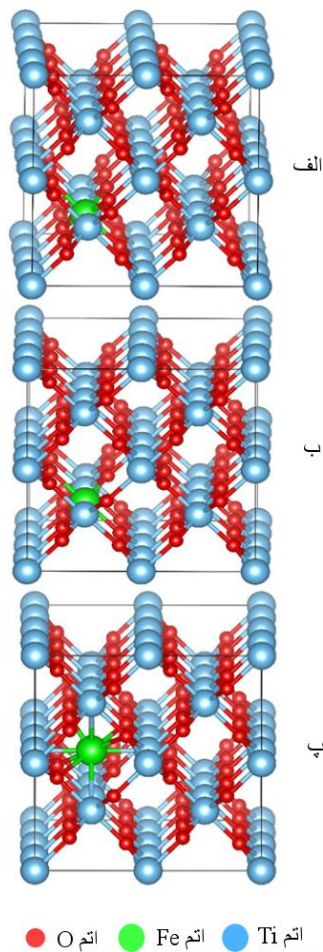
وارون (kpoint) با استفاده از همگرایی انرژی به  $500$  نقطه، که با مش یکنواخت  $(6 \times 6 \times 10)$  و  $30$  نقطه کاهش‌ناپذیر معادل است، بهینه شده است. در نتیجه، به‌منظور دستیابی به مقدار دقیق پتانسیل خودسازگار انرژی کل ابرسلول  $(2 \times 2 \times 4)$ ، مش  $(3 \times 3 \times 2)$  برای ایجاد نقاط تقلیل‌ناپذیر  $k$  بکار گرفته شده است. محاسبات خودسازگار با قطبش اسپینی بر مبنای همگرایی انرژی  $0.0001$  انجام شده است.

پارامترهای مهم مربوط به مشخصه حالت‌های یونی اتم آلانیده آهن در شبکه بلوری  $\text{TiO}_2$  در دستگاه موسبائر، شیفیت ایزومری<sup>۶</sup> و شکافتگی چهارقطبی<sup>۷</sup> است که می‌توان این پارامترها را در چارچوب نظریه تابعی چگالی محاسبه نمود.

شیفیت ایزومری، که ناشی از ترم برهم‌کنش الکتروستاتیکی بین توزیع بار هسته و الکترون‌های اوربیتال-s می‌باشد، از طریق رابطه<sup>۱</sup> محاسبه می‌گردد [۱۹]:

$$\delta = \alpha(\rho_s - \rho_A) \quad ۱$$

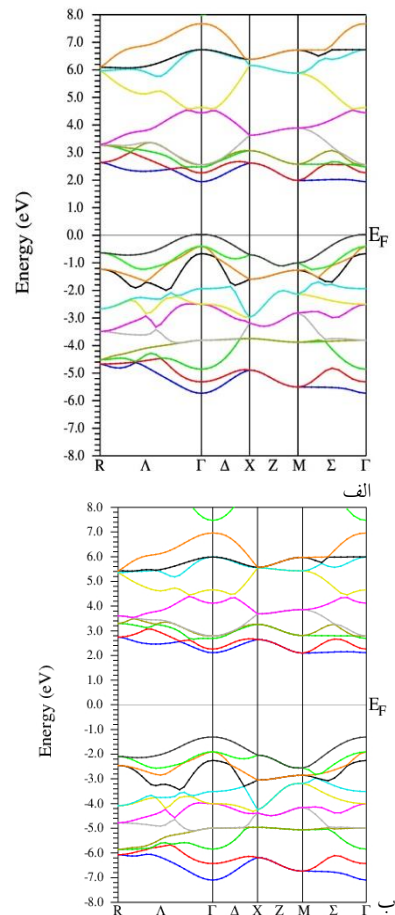
که در آن  $\rho_s$  و  $\rho_A$  به ترتیب چگالی الکترون‌های اوربیتال-s در منبع و ماده مورد آزمایش می‌باشند. از آنجا که نتایج تجربی گزارش شده در این پژوهش مربوط به ایزوتوپ  $^{57}\text{Fe}$  در  $\text{TiO}_2$  است، بنابراین ساختار مکعبی مرکز پر آهن برای محاسبه  $\rho_A$  به‌کار رفته، و مقدار ثابت کالیبراسیون  $\alpha$  برابر با  $3 \text{ a.u.}^3/\text{mm/s}$  در نظر گرفته شده است [۲۰].



شکل ۲. سه پیکربندی متفاوت Fe در ساختار بلوری روتایل  $\text{TiO}_2$ . الف) جای‌گزینی آهن در جای‌گاه Ti ( $\text{Fe}_{\text{Ti}}$ ), ب) جای‌گزینی آهن در جای‌گاه Ti با تهی‌جایی یک اتم اکسیژن از اطراف آن ( $\text{Fe}_{\text{Ti}+\text{Vo}}$ ), و پ) جای‌گزینی بین شبکه‌ای اتم آهن با تهی‌جایی اتم اکسیژن در اطراف آن ( $\text{Fe}_{\text{Ti}+\text{Vo}}$ ).

با آرایش اتم آهن در شبکه  $\text{TiO}_2$ , حالت‌های باری متفاوتی برای اتم آهن ایجاد خواهد شد. برای بررسی این حالت‌ها، سه پیکربندی متفاوت از آهن در ساختار بلوری ابرسلول  $\text{TiO}_2$ , شامل: الف) جای‌گزینی آهن در جای‌گاه Ti ( $\text{Fe}_{\text{Ti}}$ ), ب) جای‌گزینی آهن در جای‌گاه Ti با تهی‌جایی یک اتم اکسیژن از اطراف آن ( $\text{Fe}_{\text{Ti}+\text{Vo}}$ ), و پ) جای‌گزینی بین شبکه‌ای اتم آهن با تهی‌جایی اتم اکسیژن در اطراف آن ( $\text{Fe}_{\text{Ti}+\text{Vo}}$ ), در نظر گرفته شده است (شکل ۲).

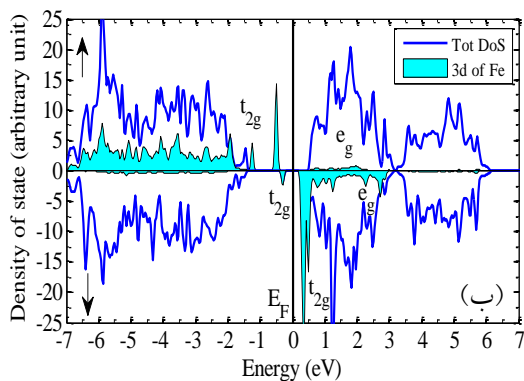
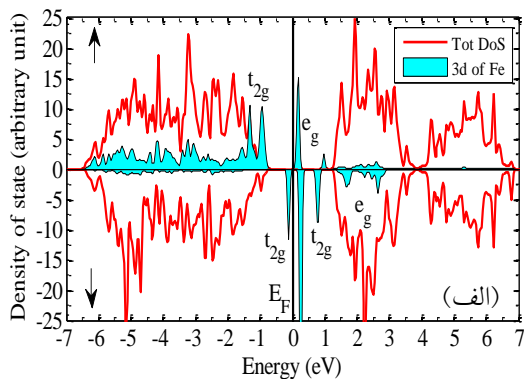
Ti در تقریب GGA+U, گاف انرژی نواری  $\text{TiO}_2$  به مقدار  $2.2\text{eV}$  افزایش یافته است (شکل ۱).



شکل ۱. ساختار باند نواری شبکه بلوری  $\text{TiO}_2$  محاسبه شده در تقریب GGA (الف) و GGA+U (ب).

با توجه به اینکه نتایج حاصل از تقریب GGA برای حالتی که آهن در ساختار شبکه  $\text{TiO}_2$  آلاینده شده است، نسبت به تقریب‌های LDA و GGA+U تطابق بیشتری با نتایج تجربی ارائه شده در این مقاله دارند، بنابراین تنها نتایج حاصل از تقریب GGA در این مقاله گزارش شده است.

که در شکل دیده می‌شود، از آنجا که اثر تهی‌جایی اکسیژن بر روی حالت‌های اشغال شده و غیر اشغالی زیر ترازهای انرژی یون آهن بسیار ناچیز است، حالت الکترونی یون Fe بسیار نزدیک به فرم پیکربندی اول  $d^4(t_{2g}^3\uparrow, t_{2g}^1\downarrow)$  به دست آمده است. تنها اثر این تهی‌جایی، بر روی گاف انرژی مشاهده می‌شود که با برانگیخته کردن الکترون‌های زیر تراز  $t_{2g}$  در حالت اسپین بالا موجب کاهش گاف انرژی نواری می‌شود.

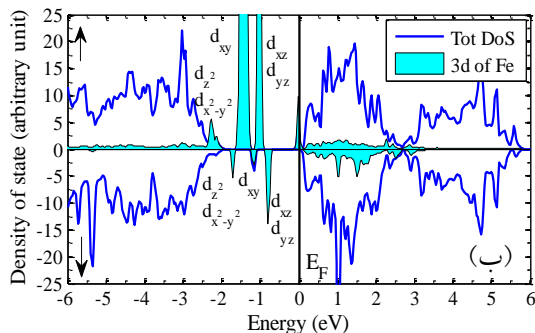
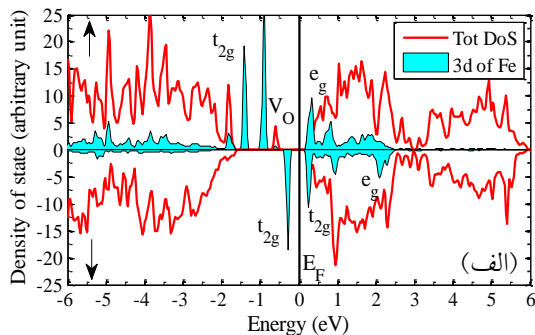


شکل ۳. چگالی حالت الکترونی مربوط به پیکربندی الف) جایگزینی Fe در جایگاه Ti (FeTi) ب) جایگزینی آهن در جایگاه Ti با تهی‌جایی یک اتم اکسیژن از اطراف آن در فاصله  $d_{Fe-Vo}=1.95 \text{ \AA}$ . (FeTi+Vo). با افزایش فاصله تهی‌جایی اکسیژن نسبت به اتم آهن، چگالی حالت الکترون رفتار متفاوتی را نشان خواهد داد؛ به طوری که برای حالت با فاصله  $d_{Fe-Vo}=3.50 \text{ \AA}$ ، هر تهی‌جایی اکسیژن از طریق سه اتم Ti در همسایگی

در پیکربندی اول (FeTi)، با توجه به حالت باری  $\uparrow$  در اتم Ti در شبکه، اتم آهن نیز بعد از جای‌گزینی حالت باری  $Fe^{4+}$  را به خود خواهد گرفت. از آنجا که تقارن اتم آهن هشت‌وجهی (octahedral) است، تراز انرژی d نوار ظرفیت آن به دو زیر تراز انرژی با تبهگنی سه‌گانه  $t_{2g}$  و دوگانه  $e_g$  شکافته می‌شود. نمودار چگالی حالت الکترونی برای این پیکربندی در شکل ۳-الف) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، حالت‌های سه‌گانه  $t_{2g}$  برای اسپین بالا کاملاً اشغال شده و با قسمت بالایی باند ظرفیت، که ناشی از تراز p اکسیژن است، ادغام شده‌اند. در حالی که برای حالت اسپین پایین، تنها یک حالت از سه حالت زیر تراز  $t_{2g}$  که در پایین انرژی فرمی واقع شده، توسط الکترون اشغال شده است. بنابراین، اتم آهن دارای حالت الکترونی  $d^4(t_{2g}^3\uparrow, t_{2g}^1\downarrow)$  خواهد بود. در پیکربندی اول، حالت ناپایدار  $FeO_2$  ایجاد می‌گردد که از لحاظ تجربی امکان تشکیل چنین ساختاری بسیار پایین است [۶]. از اینرو می‌توان به دو حالت قابل دسترس بعد از آرایش آهن در ساختار  $TiO_2$ ، یعنی پیکربندی‌های (ب) و (پ)، اشاره نمود.

چگالی حالت الکترونی مربوط به پیکربندی دوم در شکل ۳-ب) نشان داده شده است. در این پیکربندی، اثر حذف یکی از اتم‌های اکسیژن که در فاصله بسیار نزدیک از آهن واقع شده ( $d_{Fe-Vo}=1.95 \text{ \AA}$ )، بر ساختار الکترونی آن مورد بررسی قرار گرفته است. برای این حالت، در محل تهی‌جایی اکسیژن، که به وسیله دو اتم Ti و یک اتم Fe در همسایگی اول آن احاطه شده است، حالت  $Vo^{2+}$  ایجاد خواهد شد. همان‌طور

مقایسه شکل‌های ۴- (الف) و ۴- (ب) نشان می‌دهد که برای حالت باری  $Fe^{3+}$  رفتار نیم‌فلزی مشاهده نشده است. خواص مغناطیسی به دست آمده برای حالت باری  $Fe^{2+}$  مطابقت بسیار خوبی با نتایج تجربی گزارش شده در مرجع [۷] دارد.



شکل ۴. چگالی حالت الکترونی مربوط به پیکربندی الف) جای‌گزینی آهن در جای‌گاه Ti به تھی‌جایی یک اتم اکسیژن از اطراف آن در فاصله  $d_{Fe-Vo}=3,50 \text{ \AA}$  (ب) جای‌گزینی بین شبکه‌ای آهن با تھی‌جایی یک اتم اکسیژن از اطراف آن (Fe+Vo).

به منظور بررسی دقیق حالت‌های باری مشاهده شده در نمودار تابعی چگالی، نتایج محاسبه پارامترهای شیفت ایزومری و شکافتگی چهار قطبی برای دو حالت قطبیده و غیر قطبیده اسپینی هر پیکربندی بیان شده در جدول ۱ با نتایج تجربی مربوط به حالت‌های باری  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$ ، در شکل ۵ مقایسه شده است. با توجه به مقالات

اول احاطه می‌شود. در این شرایط، همان‌طور که در شکل ۴- (الف) نشان داده شده، حالت باری  $Vo^{1+}$  برای تھی‌جایی اکسیژن به دست خواهد آمد. اثر تھی‌جایی اکسیژن به صورت یک قله در پایین انرژی فرمی برای حالت اسپینی بالا مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده انتقال یک الکترون به اتم آهن است. بنابراین حالت الکترونی یون آهن به فرم  $d^5(d^4\uparrow, d^1\downarrow)$  تبدیل خواهد شد، که حالت باری مربوط به آن  $Fe^{3+}$  است. بر اساس شبیه‌سازی انجام شده در این مطالعه، مقدار گشتاور مغناطیسی اتم آهن  $1,00 \mu_B$  محاسبه شده است.

به عنوان حالت پایدار دیگری که بعد از آرایش اتم Fe در ساختار بلوری  $TiO_2$  ایجاد می‌گردد، می‌توان به پیکربندی  $(Fe_T+Vo)$  اشاره نمود. در این پیکربندی، تقارن شبکه‌ای اتم آهن در موقعیت بین شبکه‌ای با حذف یک اتم اکسیژن از اطراف آن شکسته شده، و منجر به شکافت تراز d انرژی Fe به سه زیر تراز انرژی  $(d_z^2, d_{x^2-y^2}/d_{xy}/d_{xz}, d_{yz})$  می‌گردد. با توجه به شکل ۴- (ب)، حالت‌های الکترونی اشغال شده در اسپین بالا و پایین به ترتیب مربوط به حالت‌های  $(\uparrow\downarrow(d_z^2, d_{x^2-y^2})/\uparrow\downarrow d_{xy}/\uparrow\downarrow(d_{xz}, d_{yz}))$  می‌باشد. در نتیجه حالت الکترونی اشغال شده اتم  $d^6 Fe$  با گشتاور مغناطیسی  $1,37 \mu_B$  به دست آمده است، که مربوط به حالت باری  $Fe^{2+}$  می‌باشد.

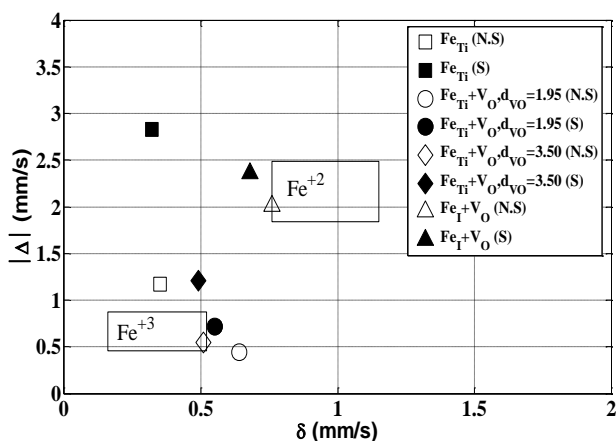
همان‌گونه که در شکل ۴- (ب) مشاهده می‌شود، در وضعیت اسپین بالا بخشی از انرژی تراز d مربوط به Fe، از تراز انرژی فرمی عبور کرده است. بنابراین در این حالت، بخشی از تراز پر می‌باشد و در نتیجه انتظار می‌رود که ماده رفتار فرومغناطیس از خود نشان دهد.

حالت باری  $Fe^{3+}$  دارد. این نتایج، با نتایج مربوط به حالت باری آهن مشاهده شده در نمودار چگالی حالت (شکل ۴-الف) در توافق است.

جدول ۱. مقادیر محاسباتی شیفت ایزومری  $\delta$  و شکافتگی چهارقطبی  $\Delta$  برای حالت‌های غیرقطبیده و قطبیده اسپینی در پیکربندی‌های متفاوت.

در پیکربندی	$d_{VO}$ (Å)	حالت غیر قطبیده اسپینی		حالت قطبیده اسپینی	
		$\infty$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\infty$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)
$Fe_{Ti}$	---	۰,۳۵	۱,۱۷	۰,۳۲	۲,۸۳
$Fe_{Ti+Vo}$	۱,۹۵	۰,۶۴	۰,۴۴	۰,۵۵	۰,۷۲
$Fe_{Ti+Vo}$	۳,۵۰	۰,۵۱	۰,۵۵	۰,۴۹	۱,۲۱
$Fe_{T+Vo}$	۱,۶۶	۰,۷۶	۲,۰۱	۰,۶۸	۲,۳۶

همچنین برای پیکربندی سوم  $Fe_{T+Vo}$ ، نتایج محاسباتی مربوط به شیفت ایزومری برای حالت غیرقطبیده اسپینی، و شکافتگی چهارقطبی برای دو حالت قطبیده و غیرقطبیده اسپینی، در محدوده مقادیر تجربی حالت باری  $Fe^{2+}$  بدست آمده است.



شکل ۵. مقایسه میان نتایج محاسبه شده پارامترهای شیفت ایزومری و شکافتگی چهار قطبی برای دو حالت قطبیده (S) و غیر قطبیده اسپینی (N.S) در پیکربندی‌های مختلف با نتایج تجربی که بازه مقادیر آن به صورت ناحیه مستطیلی در شکل نشان داده شده، مربوط به حالت‌های باری  $Fe^{3+}$  و  $Fe^{2+}$  در بلور  $TiO_2$  است.

تجربی ارائه شده در این زمینه توسط گروه‌های تحقیقاتی گوناگون [۱۶-۱۱، ۵] برای حالت باری  $Fe^{3+}$ ، محدوده مقادیر پارامترهای شیفت ایزومری و شکافتگی چهار قطبی به ترتیب در بازه  $\delta = 0.16 - 0.52$  mm/s و  $\Delta E_Q = 0.46 - 0.87$  mm/s گزارش شده است. و همچنین محدوده این مقادیر برای حالت باری  $Fe^{2+}$  در بازه  $\delta = 0.76 - 1.15$  mm/s و  $\Delta E_Q = 1.84 - 2.49$  mm/s ارائه شده است. این بازه‌ها به صورت ناحیه مستطیلی در نمودار شکل ۵ آورده شده است.

با توجه به نتایج محاسباتی گزارش شده در جدول ۱، در شرایطی که آهن در جای‌گاه Ti جای‌گزیده باشد، مقادیر پارامترهای فوق ریز موسبائر برای حالت‌های غیرقطبیده و قطبیده اسپینی در بازه نتایج تجربی مربوط به حالت‌های باری  $2+$  و  $3+$  قرار نگرفته است. زیرا در این پیکربندی، حالت باری آهن با استفاده از نمودار چگالی حالت آن  $4+$  تخمین زده شده است.

در حالت پیکربندی دوم همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با ایجاد تهی‌جایی اکسیژن از اطراف اتم Fe در شبکه و با تغییر فاصله آن نسبت به اتم Fe، مقادیر محاسباتی شیفت ایزومری و شکافتگی چهارقطبی به مقادیر تجربی مربوط به حالت باری  $3+$  نزدیک می‌گردد و می‌توان نتیجه گرفت که حالت باری آهن از حالت ناپایدار  $Fe^{4+}$  به حالت پایدار  $Fe^{3+}$  تبدیل می‌شود. به طوری که برای حالت با فاصله تهی‌جایی  $d_{Fe-Vo} = 3.50$  Å، نتایج محاسبه شده شیفت ایزومری برای دو حالت قطبیده و غیر قطبیده اسپینی، و شکافتگی چهارقطبی برای حالت غیرقطبیده اسپینی، توافق بسیار خوبی با نتایج به دست آمده تجربی برای

## نتیجه‌گیری

- [4] T.E. Mølholt, et al. Interstitial Fe in MgO. *Journal of Applied Physics* 115.2, 023508 (2014).
- [5] H. P. Gunlaugsson, et al. Defect annealing in Mn/Fe-implanted TiO<sub>2</sub> (rutile). *Journal of Physics D: Applied Physics* 47.6, 065501 (2014).
- [6] B. Leedahl, et al. Structural defects induced by Fe-ion implantation in TiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics* 115.5, 053711 (2014).
- [7] A.M. Mudarra Navarro, et al. The relationship between magnetic behaviour and local structure around Fe ions in Fe-doped TiO<sub>2</sub> rutile. *Physica B: Condensed Matter* 404.18, (2009) 2838-2840.
- [8] J. Chen, et al. Vacancy-enhanced ferromagnetism in Fe-doped rutile TiO<sub>2</sub>. *Physical Review B* 74.23, (2006) 235207.
- [9] E.K.U. Gross, K. Walter, Local density-functional theory of frequency-dependent linear response. *Physical review letters* 55.26 (1985) 2850.
- [10] P. Gütllich, B. Eckhard, X.T. Alfred Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: *fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, (2010).
- [11] J.M.D. Coey, et al. Ferromagnetism in defect-ridden oxides and related materials. *New Journal of Physics* 12.5, 053025 (2010).
- [12] P.P. Stampel, J.C. Travis, and M.J. Bielefeld. Mössbauer spectroscopic studies of iron-doped rutile. *physica status solidi (a)* 15.1, (1973) 181-189.
- [13] T.R. Sandin, S. Dietrich, and D.S. Charles, Mössbauer effect for <sup>57</sup>Fe and <sup>57</sup>Co in TiO<sub>2</sub> (rutile). *Physical Review B* 13.11, (1976) 4784.
- [14] F. Lin, et al. Magnetism of Fe-doped TiO<sub>2</sub> milled in different milling atmospheres. *Physica B: Condensed Matter* 403.13, (2008) 2193-2196.

در این مطالعه، خواص ساختاری و مغناطیسی نیم‌رسانای مغناطیسی آلانیده شده (Fe:TiO<sub>2</sub>) از طریق نظریه‌ی تابعی چگالی محاسبه شده است. از این نتایج، برای بررسی حالت‌های باری ممکن یون Fe در شبکه بلوری TiO<sub>2</sub> با ساختار روتایل، که هدف اصلی این پژوهش بوده، استفاده شده است. بر طبق نتایج، برای پیکربندی‌های Fe<sub>Ti</sub>+V<sub>O</sub> با افزایش فاصله‌ی تهی‌جایی اکسیژن نسبت به اتم آهن، حالت باری Fe از 4+ به 3+ تبدیل شده است؛ به طوری که در فاصله‌ی تهی‌جایی d<sub>Fe-V<sub>O</sub></sub>=3,50 Å، از طریق توافق بسیار نزدیک نتایج محاسبات شیفیت ایزومری و شکافتگی چهارقطبی با نتایج گزارش شده تجربی مربوط به حالت باری Fe<sup>3+</sup>، و همچنین با توجه به چگونگی اشغال اوربیتال‌های تراز انرژی d آهن در نمودار چگالی حالت مربوطه می‌توان به حالت باری پایدار 3+ برای اتم آهن دست یافت. با انجام محاسبات مشابه برای پیکربندی Fe<sub>Ti</sub>+V<sub>O</sub>، حالت باری Fe<sup>2+</sup> به دست آمده، و شواهدی از بروز رفتار فرومغناطیسی مشاهده شده است.

## مراجع

- [1] T. Dietl, A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nature materials* 9.12, (2010) 965-974.
- [2] T.C. Schulthess, et al. Electronic structure and exchange coupling of Mn impurities in III-V semiconductors. *Nature materials* 4.11, (2005) 838-844.
- [3] M. Roberto, et al. Atomic-Scale Magnetic Properties of Truly 3d-Diluted ZnO. *Advanced Electronic Materials* 1.1-2 (2015).



[15] V. Bilovol, et al. Low temperature magnetic ordering in Fe-doped TiO<sub>2</sub> samples. *Hyperfine Interactions* 195.1-3, (2010) 155-159.

[16] U.D. Wdowik, and K. Ruebenbauer. Emission Mössbauer spectroscopy in TiO<sub>2</sub> single crystal. *Physical Review B* 63.12, (2001) 125101.

[17] P. Balaha, K.Schwarz, Wien2k an augmented plane wave plus local orbital program for calculating crystal properties, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 48, (2001) 3118–3125.

[18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical review letters*, 77, (1996) 3865.

[19] F. Neese, Prediction and interpretation of the <sup>57</sup>Fe isomer shift in Mössbauer spectra by density functional theory. *Inorganica Chimica Acta* 337, (2002) 181-192.

[20] U.D. Wdowik, K. Ruebenbauer, Calibration of the isomer shift for the 14.4-keV transition in <sup>57</sup>Fe using the full-potential linearized augmented plane-wave method, *Physical Review B* 76 (2007) 155118.

[21] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of <sup>57</sup>Fe, *Physical review letters* 75, (1995) 3545–3548.

[22] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai, Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO<sub>2</sub> based on band calculations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 63, no. 10, pp. (2002) 1909–1920.

[23] R. Asahi, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *science* 293.5528 (2001) 269-271.

# Investigation charge and magnetic states of Fe atom doped rutile TiO<sub>2</sub>

Adeleh Mikhles Gerami, Mehdi Vaez-Zadeh\*

Department of Physics, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

## Abstract

The structural and magnetic properties of Fe doped rutile TiO<sub>2</sub> are calculated using density function theory. In order to study the different charge states of Fe, and their role in the magnetic properties as well, the various configurations of Fe are considered. Moreover, the effect of oxygen vacancy on electronic structure of each configuration is investigated. The results corresponding to the density of state energy in the configuration of interstitial Fe with oxygen vacancy show that the charge state of Fe is 2+. Furthermore, by changing the distance between vacancy oxygen and substantial Fe at Ti site, the effect of crystalline structures on other possible charge states of Fe is discussed. In order to shed light on charge states of Fe by its location on lattice, the hyperfine parameters of isomer shift and quadrupole splitting are calculated, and the results are compared with available experimental Mössbauer results for Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> charge states.

**Keywords:** Diluted magnetic semiconductors, Density function theory, Charge states, Isomer shift, Quadrupole splitting

---

\*Corresponding Author: mehdi@kntu.ac.ir