

بررسی اثر پارامتر هابارد بر ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و الکترونی مونوفریت استرانسیوم

حمداله صالحی، زهره جاودانی*، حجت الله باده‌یان

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران

چکیده

در این کار برخی از ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و الکترونی ترکیب SrFe_2O_4 بررسی می‌شود. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت تقویت‌شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)، در چارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب‌های مختلف برای انرژی تبادل-همبستگی و با استفاده از نرم‌افزار Wien2k صورت گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که برای ترکیب SrFe_2O_4 نظم فری‌مغناطیس، پایدارترین حالت مغناطیسی است که برای نظم فری‌مغناطیس، ۶ نوع نظم اسپینی مختلف وجود دارد. تقریب‌های شیب تعمیم‌یافته و چگالی اسپینی موضعی برای توصیف گاف نواری و گشتاور مغناطیسی مورد انتظار این ترکیب، مناسب نبوده‌اند و بنابراین تقریب دیگری نظیر تقریب GGA+U مورد استفاده قرار گرفت که با استفاده از آن مقادیر گاف نواری و پارامترهای شبکه بهبود یافتند. در تقریب هابارد مقادیر مختلف U مورد بررسی قرار گرفتند و مقدار $U = 4.5$ الکترون‌ولت برای محاسبات بعدی انتخاب گردید. تأثیر فشار بر گاف نواری محاسبه و بر طبق آن با افزایش فشار گاف نواری در هر دو حالت اسپین بالا و پایین کاهش می‌یابد. نتایج ثابت‌های شبکه در توافق با نتایج تجربی است اما کمیت‌های مدول حجمی، گشتاور مغناطیسی و گاف نواری به صورت تجربی گزارش نشده‌اند.

کلیدواژه‌گان: SrFe_2O_4 ، نظریه تابعی چگالی، پارامتر هابارد، فری‌مغناطیس، تأثیر فشار

مقدمه

مونوفریت استرانسیوم با فرمول شیمیایی SrFe_2O_4 ، ترکیبی فری‌مغناطیس از خانواده فریت‌های سرامیکی است. این ترکیب با گروه فضایی $P2_1/n$ دارای ساختار کم‌تقارن مونوکلینیک است [۲] که در شکل ۱ نشان داده شده است. این ترکیب مانند تمام فریت‌ها دارای خواص فری‌مغناطیسی است. در سال ۱۹۷۸ جی متیل^۴ و همکاران حضور فاز کم پایدار SrFe_2O_4 را پیش‌بینی نمودند [۳]، اما جامع‌ترین تلاش برای ساخت این ترکیب در سال ۱۹۷۹ توسط وگل^۵ و ایوانز^۶ صورت گرفت. آن‌ها اقدام به انجام آزمایش بر روی نسبت‌های مولی مختلف دو ترکیب SrO و Fe_2O_3 نمودند و

فریت‌ها را می‌توان به سه دسته فریت‌های نرم نظیر اسپینل‌ها^۱، فریت‌های سخت نظیر هگزافریت‌ها^۲ و گارنت‌ها^۳ تقسیم نمود. اسپینل‌ها از پرستفاده‌ترین فریت‌های ماکروبو هستند که در محدوده فرکانسی ۳ تا ۳۰ گیگاهرتز کار می‌کنند. فریت‌ها با فرمول عمومی XFe_2O_4 متبلور می‌شوند و جایگاه‌های X توسط کاتیون‌های فلزی دو اشغال می‌گردد که اغلب با ساختار اسپینلی متبلور می‌شوند [۱]. ترکیب

*نویسنده مسئول: javdani.zohre@yahoo.com

⁴ J. Monteil

⁵ Vogel

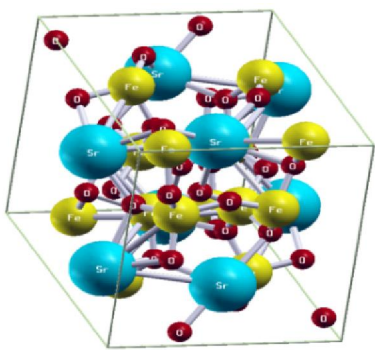
⁶ Evans

¹ Spinel

² Hexaferrites

³ Garnets

به این نتیجه دست یافتند که به هنگام واکنش میان دو بخش مذکور در هوا، اجتماع فاز چندگانه SrFeO_{3-x} و $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ و $\text{SrFe}_6\text{O}_{19}$ قابل مشاهده است که احتمال تشکیل هر یک از این فازها به دمای نهایی واکنش و نسبت دو بخش SrO و Fe_2O_3 وابسته است، اما متأسفانه آن‌ها موفق به ساخت ترکیب SrFe_2O_4 به صورت مجزا نشدند [۴] و بعد از آن تا سال‌ها بعد تقریباً هیچ نتیجه موفقیت‌آمیزی در ساخت این ترکیب حاصل نشد تا اینکه در سال ۱۹۹۲ پی برت^۷ و همکاران با بررسی‌های خود بر روی نسبت ۱ به ۱ میان SrO و Fe_2O_3 به ترکیب SrFe_2O_4 با گروه فضایی pbc_2 دست یافتند [۵]، اما آن‌ها قادر به محاسبه دقیق موقعیت‌های مکانی اتم‌ها نبودند و از سوی دیگر فاز تشکیل یافته توسط آن‌ها از پایداری کمی برخوردار بود. کمتر از یک دهه بعد ولکر کاهلنبرگ و همکاران در سال ۲۰۰۱ موفق به ساخت ترکیب مونوفریت استرانسیوم در گروه فضایی $\text{P2}_1/\text{n}$ شدند [۲] که در بخش‌های بعد به شرح آن پرداخته خواهد شد. مطالعه و پژوهش بر روی ترکیب مذکور و سایر ترکیباتی که از واکنش میان Sr و Fe و O به دست می‌آیند ادامه یافت. از جمله این مطالعات می‌توان به آزمایش‌های انجام‌گرفته توسط هشام ابراهیم صالح^۸ در سال ۲۰۰۲ [۶] و پردشی^۹ و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۷] اشاره نمود. بر طبق اطلاعات موجود تاکنون کار نظری بر پایه نظریه تابعی چگالی بر روی ترکیب انجام نگرفته است. ترکیب مونوفریت استرانسیوم جزء خانواده فریت‌های نرم محسوب می‌شود. این مواد به‌طور عمده دارای ساختار اسپینلی می‌باشند این ترکیبات به دلیل مقاومت بالا و انعطاف‌پذیری قابل توجهی که دارند، به‌طور گسترده در تجهیزات ماکروویو مورد استفاده قرار می‌گیرند. سهولت در آماده‌سازی، قیمت و عملکرد مناسب فریت‌ها از دیگر عوامل مؤثر در انتخاب این دسته از مواد برای برنامه‌های کاربردی ماکروویو است [۸]. در کل ترکیباتی با فرمول شیمیایی



شکل ۱. سلول قراردادی ترکیب مونوفریت استرانسیوم که از طریق نرم‌افزار xcrystden رسم گردیده است.

روش انجام محاسبات

محاسبات با استفاده از روش امواج تخت تقویت‌شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) [۱۰] در چارچوب نظریه تابعی چگالی [۱۱] انجام گرفته است و پتانسیل تبدیلی هم‌بستگی از طریق تقریب‌های GGA [۱۲، ۱۳]، LDA [۱۰، ۱۴، ۱۵]، GGA+U [۱۶] محاسبه شده است. نرم‌افزار Wien2k [۱۷] به منظور انجام محاسبات رایانه‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. مشخصات ساختاری ترکیب مونوفریت استرانسیوم توسط ولکر کاهلنبرگ و همکاران در سال ۲۰۰۱ به صورت تجربی اندازه‌گیری شده است. بر طبق اندازه‌گیری‌های آن‌ها ترکیب مونوفریت استرانسیوم با گروه فضایی $\text{P2}_1/\text{n}$ دارای ساختار مونوکلینیک است. ثابت‌های

به این نتیجه دست یافتند که به هنگام واکنش میان دو بخش مذکور در هوا، اجتماع فاز چندگانه SrFeO_{3-x} و $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ و $\text{SrFe}_6\text{O}_{19}$ قابل مشاهده است که احتمال تشکیل هر یک از این فازها به دمای نهایی واکنش و نسبت دو بخش SrO و Fe_2O_3 وابسته است، اما متأسفانه آن‌ها موفق به ساخت ترکیب SrFe_2O_4 به صورت مجزا نشدند [۴] و بعد از آن تا سال‌ها بعد تقریباً هیچ نتیجه موفقیت‌آمیزی در ساخت این ترکیب حاصل نشد تا اینکه در سال ۱۹۹۲ پی برت^۷ و همکاران با بررسی‌های خود بر روی نسبت ۱ به ۱ میان SrO و Fe_2O_3 به ترکیب SrFe_2O_4 با گروه فضایی pbc_2 دست یافتند [۵]، اما آن‌ها قادر به محاسبه دقیق موقعیت‌های مکانی اتم‌ها نبودند و از سوی دیگر فاز تشکیل یافته توسط آن‌ها از پایداری کمی برخوردار بود. کمتر از یک دهه بعد ولکر کاهلنبرگ و همکاران در سال ۲۰۰۱ موفق به ساخت ترکیب مونوفریت استرانسیوم در گروه فضایی $\text{P2}_1/\text{n}$ شدند [۲] که در بخش‌های بعد به شرح آن پرداخته خواهد شد. مطالعه و پژوهش بر روی ترکیب مذکور و سایر ترکیباتی که از واکنش میان Sr و Fe و O به دست می‌آیند ادامه یافت. از جمله این مطالعات می‌توان به آزمایش‌های انجام‌گرفته توسط هشام ابراهیم صالح^۸ در سال ۲۰۰۲ [۶] و پردشی^۹ و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۷] اشاره نمود. بر طبق اطلاعات موجود تاکنون کار نظری بر پایه نظریه تابعی چگالی بر روی ترکیب انجام نگرفته است. ترکیب مونوفریت استرانسیوم جزء خانواده فریت‌های نرم محسوب می‌شود. این مواد به‌طور عمده دارای ساختار اسپینلی می‌باشند این ترکیبات به دلیل مقاومت بالا و انعطاف‌پذیری قابل توجهی که دارند، به‌طور گسترده در تجهیزات ماکروویو مورد استفاده قرار می‌گیرند. سهولت در آماده‌سازی، قیمت و عملکرد مناسب فریت‌ها از دیگر عوامل مؤثر در انتخاب این دسته از مواد برای برنامه‌های کاربردی ماکروویو است [۸]. در کل ترکیباتی با فرمول شیمیایی

⁷ P. Berthet

⁸ Hesham Ibrahim Saleh

⁹ Pardeshi

نتایج

خواص مغناطیسی

با توجه با اینکه ترکیب SrFe_2O_4 دارای خواص مغناطیسی است، ابتدا بلور به ترتیب با چهار حالت غیرمغناطیسی، فرومغناطیسی، آنتی فرومغناطیسی و فری مغناطیس مورد بررسی قرار می‌گیرد. بعد از بهینه‌سازی ساختاری، نتایج حاصل از انرژی بلور، گاف نواری و گشتاور مغناطیسی به ازای سلول واحد در هر ۴ حالت ذکر شده با استفاده از تقریب‌های مختلف محاسبه گردیده و نتایج حاصل از تقریب GGA-PBE در جدول ۱ نشان داده شده است.

ترکیب در حالت غیرمغناطیسی، فرومغناطیسی، آنتی فرومغناطیسی و فری مغناطیسی به ترتیب خاصیت فلزی، نیم‌فلزی، نیم‌رسانایی و نیم‌رسانایی از خود نشان می‌دهد که با توجه به بررسی ترکیبات هم‌خانواده با SrFe_2O_4 نظیر BaFe_2O_4 ، MgFe_2O_4 و CaFe_2O_4 [۱۸] خاصیت نیم‌رسانایی با گاف نواری در حدود ۲٫۲ الکترون ولت مورد انتظار است که نتایج حاصل از حالت فری مغناطیس نسبت به سایر حالت‌های مغناطیسی به خواص مورد انتظار نزدیک است، علاوه بر آن با توجه به انرژی سیستم مشاهده می‌شود که بلور با نظم فری مغناطیس دارای پایدارترین حالت است.

جدول ۱. انرژی بلور، گاف نواری و گشتاور مغناطیسی در ۴ حالت غیرمغناطیسی، فرومغناطیسی، آنتی فرومغناطیسی و فری مغناطیس.

نظم مغناطیسی	$E_{\text{coh}}(\text{Ry})$	E_{gup}	E_{gdn}	$M(\mu_B)$
NM	-۰٫۸۳	-	-	۰٫۰۰۰
FM	-۰٫۸۷	۱٫۹۵	۰٫۰۰	۱۰٫۰۰۰
AFM	-۰٫۸۹	۱٫۵۷	۰٫۷۱	۰٫۰۰۰
Ferri	-۰٫۹۲	۱٫۰۶	۱٫۰۶	۰٫۰۰۲
Exp.	-	-	-	-

اما گشتاور مغناطیسی به دست آمده در حالت فری مغناطیس بسیار کوچک است لذا لازم است به بررسی دقیق‌تر این حالت پرداخته شود. ۸ واحد از SrFe_2O_4 تشکیل سلول

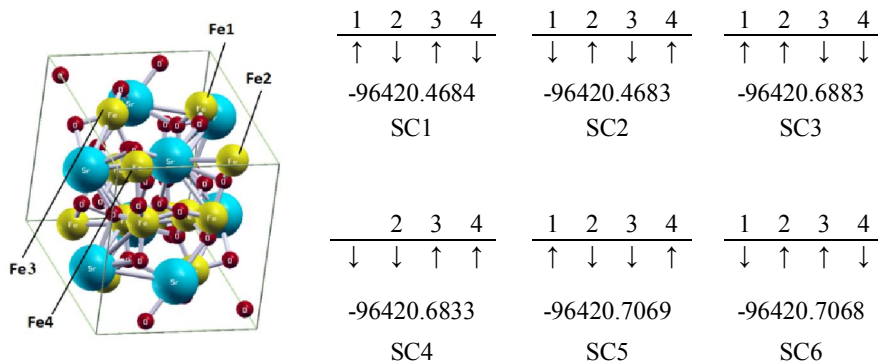
شبکه تجربی a، b و c به ترتیب برابر با ۸٫۱۱، ۹٫۱۲ و ۱۰٫۸۵ آنگستروم هستند و مقدار زاویه γ برابر ۹۱٫۵۳ درجه است. انرژی جدایی ۷- ریدبرگ برای جداسازی حالت‌های ظرفیت از حالت‌های مغزه مینا قرار داده شده است که به‌ازای آن آرایش الکترون‌های ظرفیت برای اتم‌های Sr و Fe و O به ترتیب برابر است با: $4s^2 4p^6 5s^2 3d^6 4s^2 3p^6 3s^2$ و $2p^4$ با تعیین مبنای همگرایی ۰٫۰۰۰۱ برای بار و انرژی، محاسبات خودسازگار بدون در نظر گرفتن قطبش اسپینی بعد از طی ۱۹ چرخه و با منظور کردن قطبش اسپینی بعد از ۲۲ چرخه به همگرایی مورد نظر دست یافت. شعاع کره مافین-تین برای عناصر آهن، استرانسیوم و اکسیژن به ترتیب برابر با ۱٫۸۲، ۲٫۲۸ و ۱٫۶۱ بوهر انتخاب شده است. در این محاسبات با بررسی مقادیر انرژی سیستم به ازای Rk_{max} ها، K-point ها و G_{max} های مختلف، مقدار ۷ به عنوان میزان بهینه Rk_{max} ، مقدار ۱۴ به عنوان میزان بهینه G_{max} و مقدار ۱۰۰۰ به عنوان میزان بهینه K-point در منطقه اول بریلوئن انتخاب گردید که به‌ازای آن یک شبکه k-mesh به صورت $11 \times 10 \times 8$ ایجاد شده است.

محاسبات در ۴ حالت غیرمغناطیسی (NM)، فرومغناطیسی (FM)، آنتی فرومغناطیسی (AFM) و فری مغناطیسی (FerriM) انجام گرفته است. در ابتدا چینش‌های اسپینی مختلف برای اتم آهن مورد بررسی قرار گرفت سپس محاسبات با استفاده از تقریب‌های مختلف نظیر GGA و LSDA دنبال شد و با توجه به ضعف روش‌های ذکر شده در توصیف گاف نواری و گشتاور مغناطیسی و توجه به این امر که برای سیستم‌هایی حاوی الکترون‌هایی با همبستگی قوی در اربیتال‌های d و f، تقریب‌های LDA و GGA به‌تنهایی پاسخ‌گو نبودند، برای بررسی خواص ترکیب، تقریب جدیدتری نظیر GGA+U مورد استفاده قرار گرفت.

تفاوت موجود در چینش‌ها از جهت‌گیری‌های اسپینی مختلف میان اتم‌های آهن نشأت می‌گیرد و با توجه به مقدار انرژی چینش‌های مختلف مشاهده می‌شود که نظم مغناطیسی SC5 پایدارترین حالت را برای ترکیب SrFe_2O_4 ایجاد می‌نماید اما تنها بر مبنای انرژی کمتر نمی‌توان این حالت را به‌عنوان نظم مغناطیسی مناسب برگزید. علاوه‌برآن مقادیر بسیار کم گشتاور مغناطیسی اسپینی و گاف نواری نشان می‌دهد که لازم است از تقریب‌های دیگری نظیر LSDA،

واحد یک ساختار اسپینلی را می‌دهند که ۲ واحد از آن‌ها برای توصیف ساختار ترکیب SrFe_2O_4 مناسب است. بنابراین محاسبات برای دو اتم استرانسیوم، ۴ اتم آهن و ۸ اتم اکسیژن انجام می‌گیرد و سایر اتم‌ها از لحاظ محاسباتی معادل به حساب می‌آیند برای نظم فری مغناطیس ۶ نوع چینش مختلف برای ۴ اتم آهن در نظر گرفته شده است که این چینش‌ها به‌همراه انرژی‌شان در شکل ۲ نشان داده شده است.

شکل ۲. جهت‌گیری‌های اسپینی مختلف میان اتم‌های آهن در ترکیب SrFe_2O_4



جدول ۲. پارامترهای ساختاری، E_{coh} ، گاف نواری و گشتاور مغناطیسی محاسبه شده در این کار و مقایسه با نتایج دیگران.

کمیت محاسبه شده	LSDA	GGA-PBE	GGA-Wu	GGA-PBEsol	مقدار تجربی [۲]
حجم سلول واحد (\AA^3)	۷۲۱،۰۷	۷۹۶،۹۳	۷۷۸،۴۵	۷۵۹،۹۵	۸۰۱،۹۶
ثابت شبکه a (\AA)	۷،۹۰	۸،۰۵	۸،۰۲	۷،۹۸	۸،۱۱
b/a	۱،۱۰	۱،۱۳	۱،۱۱	۱،۱۰	۱،۱۲
c/a	۱،۳۳	۱،۳۵	۱،۳۶	۱،۳۶	۱،۳۴
زاویه	۹۱،۵۳	۹۱،۵۳	۹۱،۵۳	۹۱،۵۳	۹۱،۵۳
B_0 (Gpa)	۱۹۳،۸۲	۱۷۴،۶۳	۱۷۵،۳۶	۱۸۰،۹۲	-
B'	۴،۲۲	۵،۰۰	۵،۰۰	۱۰،۳۲	-
K (Gpa) ⁻¹	۰،۰۰۵	۰،۰۰۶	۰،۰۰۶	۰،۰۰۵	-
Gap up (eV)	۰،۸۱	۱،۰۶	۰،۹۲	۰،۸۷	-
Gap dn (eV)	۰،۸۱	۱،۰۶	۰،۹۲	۰،۸۷	-
μ_B	۰،۰۰۲	۰،۰۰۲	۰،۰۰۲	۰،۰۰۲	-
E_{coh} (Ry/atom)	-۰،۸۷	-۰،۹۲	-۰،۸۶	-۰،۸۴	-

مدول حجمی معیاری از سختی بلور است و به بیان دیگر انرژی لازم برای ایجاد یک تغییر شکل معین در سیستم است.

اگر فشار در واحد حجم مایع به اندازه dp افزایش یابد حجم مورد نظر به اندازه $-dv$ کاهش خواهد یافت. از نسبت این دو عبارت ضریب کشسانی حجمی حاصل می‌شود که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad ۲$$

با توجه به اینکه محاسبات در دمای صفر کلوین صورت می‌گیرد لذا آنتروپی ثابت است ($dS=0$) و در نتیجه رابطه تغییرات انرژی $dU = Tds - PdV$ به شکل $dU = -PdV$ تقلیل می‌یابد که در آن dU تغییر انرژی ناشی از تغییر حجم است و در نهایت خواهیم داشت:

$$B = V \frac{d^2U}{dV^2} \quad ۳$$

هر چه این کمیت بیشتر باشد بلور سخت‌تر و خاصیت تراکم آن کمتر است. نتایج حاصل از پارامترهای ساختاری در جدول ۲ نشان داده شده است.

مقادیر بزرگ مدول حجمی که در همه تقریب‌ها بیش از ۱۰۰ گیگا پاسکال می‌باشند، بیانگر تراکم‌پذیری کم و سختی زیاد ترکیب مونوفریت استرانسیوم است. مشتق مدول حجمی نسبت به فشار، از اهمیت فیزیکی زیادی در فشارهای بالا برخوردار است و وابستگی مدول حجمی به فشار را بیان می‌کند. با استفاده از آن به همراه مدول حجمی می‌توان حجم بلور را هنگامی که در معرض فشار خارجی قرار می‌گیرد، محاسبه نمود که در ادامه رابطه مربوط به آن ذکر خواهد شد. با توجه به اینکه کمیت‌هایی نظیر مدول حجمی و مشتق آن در هیچ یک از پژوهش‌های تجربی و نظری

GGA-PBEsol و GGA-Wu استفاده گردد و یا اینکه پارامتر هابارد مورد استفاده قرار گیرد و محاسبات با تقریب‌های LSDA+U و GGA+U انجام شود در روش هابارد الکترون‌های جای‌گزیده d و f به وسیله جمله هابارد و الکترون‌های غیر جای‌گزیده p و s با استفاده از تقریب LDA یا GGA محاسبه می‌شوند. تنها اطلاعاتی که از نتایج تجربی ترکیب $SrFe_2O_4$ در اختیار داریم پارامترهای ساختاری ترکیب است در ابتدا لازم است با توجه به نزدیکی نتایج کار محاسباتی با پارامترهای ساختاری تجربی، تقریب مناسب برای توصیف الکترون‌های غیر جای‌گزیده p و s انتخاب شود و سپس روش هابارد برای توصیف الکترون‌های جای‌گزیده تقریب انتخاب شده مورد استفاده قرار گیرد و بعد از آن باید مقدار پارامتر هابارد نیز انتخاب گردد تا در نهایت بتوان چینی اسپینی مناسب را انتخاب نمود.

پارامترهای ساختاری

در محاسبات به روش نظریه تابعی چگالی علی‌رغم اینکه اطلاعات ورودی ممکن است بر نتایج تجربی [۱] یا نظری استوار باشند، اما با مقایسه انرژی مربوط به حجم‌های مختلف سلول واحد، می‌توان پایدارترین حالت (کمترین انرژی) را شناسایی و به دنبال آن به پارامترهای ساختاری بهینه دست یافت. یکی از مهم‌ترین پارامترهای ساختاری، ثابت شبکه است که به عنوان تأیید نظری مجدداً محاسبه می‌گردد. تغییرات انرژی برحسب حجم از طریق معادله مورناگون [۱۹] به شکل زیر به دست می‌آید:

$$E(V) = E_0 + \frac{BV_0}{B'} \left[\frac{V}{V_0} + \frac{(V/V_0)^{1-B'} - B'}{B'-1} \right] \quad ۱$$

که در این رابطه V_0 حجم سلول اولیه، E_0 انرژی حالت پایه در دمای صفر کلوین و فشار صفر گیگاپاسکال، B_0 مدول حجمی و B' مشتق آن است.

حسب حجم انتخاب گردید و در نهایت رابطه انرژی پایداری به صورت زیر محاسبه گردید:

$$E_{coh} = \frac{1}{14} [E_{solid} - (2E_{Sr}^{isolated} + 4E_{Fe}^{isolated} + 8E_0^{isolated})] \quad 5$$

در جدول ۲ مقادیر به دست آمده برای انرژی تشکیل آورده شده است. با نگاهی به نتایج آن مشخص می‌گردد که تقریب PBE با دارا بودن کمترین میزان انرژی تشکیل، توصیف‌کننده پایدارترین حالت سیستم است.

گشتاور مغناطیسی این ترکیب به صورت تجربی گزارش نشده است اما بررسی سایر ترکیبات اسپینلی مغناطیسی نظیر $NiFe_2O_4$ ، $CoFe_2O_4$ ، $[Fe_3O_4]_{20}$ ، $[MnFe_2O_4]_{20}$ ، $[Fe_3O_4]_{20}$ ، $[MnFe_2O_4]_{20}$ به ترتیب با نتایج $3\mu_B$ ، $4\mu_B$ و $5\mu_B$ همراه است انتظار می‌رود که گشتاور مغناطیسی ترکیب $SrFe_2O_4$ به ترکیبات مذکور نزدیک باشد. علاوه بر آن گاف نواری ترکیبات هم خانواده با $SrFe_2O_4$ نظیر $BaFe_2O_4$ ، $MgFe_2O_4$ و $CaFe_2O_4$ [۱۸] مقداری در حدود ۲٫۲ الکترون‌ولت را داراست اما نتایج حاصل از گشتاور مغناطیسی و گاف نواری با مقادیر مربوط به ترکیب‌های ذکر شده در بالا هم‌خوانی ندارند علاوه بر این برای سیستم‌هایی حاوی الکترون‌هایی با همبستگی قوی در ارییتال‌های d و f، تقریب‌های LDA و GGA تنهایی پاسخگو نخواهند بود لذا لازم است از تقریب‌های دیگری نظیر GGA+U استفاده گردد. با استفاده از تقریب هابارد، در رابطه انرژی تغییراتی ایجاد می‌گردد که می‌تواند مثبت و یا منفی باشد. تقریب هابارد عبارت $\Delta E_{cor}[\{n_i\}] = -E_{dd}^{LDA}[n_d] + E^H[\{n_i\}]$ را به رابطه انرژی اضافه می‌کند. علی‌رغم اینکه انرژی کل در یک بلور همواره منفی است اما عباراتی نظیر E_{dd}^{LDA} و E^H که دارای ماهیتی دافع‌های هستند، مقادیر مثبت را به خود اختصاص می‌دهند. لذا برای برقراری این رابطه باید بزرگی عبارت مربوط به

مورد بررسی واقع نشده است لذا معیاری برای انجام مقایسه و خطاگیری در اختیار نداریم.

با توجه به نتایج حاصل از ثابت‌های شبکه مشاهده می‌نمایید که نتایج حاصل از تقریب PBE دارای کمترین خطا و بیشترین مطابقت با نتایج تجربی است. علاوه بر نزدیکی نتایج تقریب PBE با نتایج تجربی، لازم است انرژی تشکیل، گاف نواری و گشتاور مغناطیسی این ترکیب با استفاده از تقریب‌های مختلف نیز مد نظر قرار گیرد.

انرژی تشکیل بلوری و گاف نواری

از دیگر مواردی که برای انتخاب تقریب مناسب می‌توان از آن بهره برد انرژی تشکیل بلوری است. انرژی لازم برای تشکیل یک بلور از اتم‌های آزاد را انرژی تشکیل بلوری یا انرژی همبستگی یا انرژی چسبندگی می‌نامند و رابطه عمومی آن به شکل زیر به دست می‌آید:

$$E_{coh} = \frac{1}{N} \left(E_{solid} - \sum_A E_A^{isolated} \right) \quad 4$$

در این رابطه E_{coh} بیانگر انرژی تشکیل، E_{solid} انرژی یک سیستم بلوری، $E_A^{isolated}$ نیز انرژی اتم‌های تشکیل‌دهنده بلور در حالت آزاد و N تعداد اتم‌ها است. این کمیت نیز به نوعی معرف پایداری سیستم است. در صورت دسترسی نداشتن به مقادیر تجربی این کمیت، هر چه انرژی تشکیل به دست آمده از یک تقریب کمتر باشد دلیلی بر پایداری بیشتر سیستم است و اعتبار نتایج حاصل از آن افزایش می‌یابد. برای ترکیب $SrFe_2O_4$ انرژی هر یک از اتم‌های تشکیل‌دهنده آن را در یک شبکه مکعبی با ثابت شبکه‌هایی در حدود ۱۵ آنگستروم محاسبه می‌گردد، در این صورت این انرژی بیانگر انرژی اتم‌ها در حالتی آزاد است. برای محاسبه E_{solid} انرژی یک سیستم بلوری، نقطه کمینه نمودارهای انرژی بر

الکترون‌ولت قادر به توصیف مناسب خواص ترکیب هستند. لذا با استفاده از این تقریب به بررسی هر ۶ حالت فری مغناطیس پرداخته شد. نتایج حاصل از گاف نواری و گشتاور مغناطیسی در جدول ۳ نشان داده شده است.

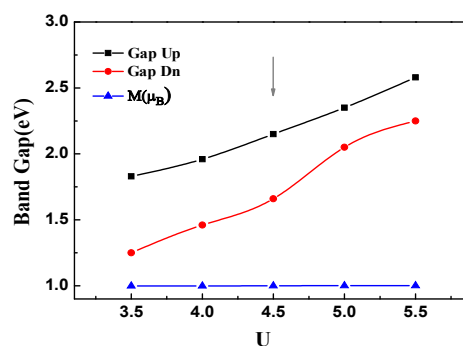
جدول ۳. گاف نواری، گشتاور مغناطیسی در هر ۶ حالت فری مغناطیس.

	E_{gup}	E_{gdn}	$M(\mu_B)$
SC1	۱٫۹۶	۱٫۲۵	۳٫۰۰
SC2	۱٫۹۲	۱٫۴۰	۱٫۹۹
SC3	۲٫۶۱	۲٫۶۱	۱٫۰۰
SC4	۲٫۲۴	۱٫۵۱	۱٫۰۰
SC5	۲٫۱۵	۱٫۶۶	۱٫۰۰
SC6	۲٫۴۰	۲٫۴۴	۰٫۹۹

با توجه به مقادیر مناسب‌تر برای گاف نواری و گشتاور مغناطیسی، دو حالت SC5 و SC6 با نتایج بهتری همراه هستند. به‌منظور انتخاب یک نظم خاص با بررسی انرژی حالات مختلف، حالت SC5 با کمترین میزان انرژی به‌عنوان پایدارترین نظم مغناطیسی ترکیب $SrFe_2O_4$ شناسایی می‌شود لذا در ادامه تنها نتایج مربوط به بهینه‌سازی ساختاری این حالت بیان می‌گردد. در جدول ۴ مقادیر مربوط به پارامترهای ساختاری نظیر ثابت شبکه، مدول حجمی، مشتق مدول حجمی، گاف نواری و گشتاور مغناطیسی حاصل از تقریب $GGA+U$ با مقدار $U=4.5$ الکترون‌ولت ذکر گردیده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پارامترهای ساختاری با مقادیر تجربی مطابقت دارند و مقادیر گاف نواری و گشتاور مغناطیسی نیز با مقادیر مربوط به ترکیبات هم‌خانواده با $SrFe_2O_4$ هم‌خوانی مناسبی دارند.

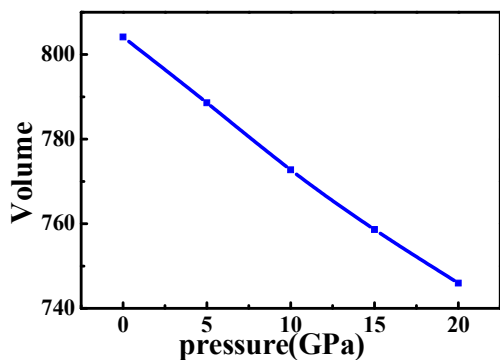
هابارد از رابطه برهم‌کنش میان الکترون‌ها بیشتر باشد که این همان امر مورد انتظار است. بخش هابارد بیانگر تصویری واقعی‌تر از همدوسی است که لازمه آن توصیف مقادیر بزرگتری برای انرژی دافعه‌کولنی است.

با توجه به اینکه برای ترکیب ذکر شده مقدار تجربی پارامتر هابارد موجود نمی‌باشد با بررسی مقادیر این پارامتر در ترکیباتی حاوی آهن مشاهده می‌شود که پارامتر هابارد برای اتم آهن می‌تواند تقریباً مقداری بین ۲٫۲ تا ۶ الکترون‌ولت را به‌خود اختصاص دهد [۲۳-۲۹]. برای ترکیب $SrFe_2O_4$ مقدار پارامتر هابارد در بازه ۳٫۵ تا ۵٫۵ الکترون‌ولت مورد بررسی قرار گرفته است و تنها نتایج حاصل از گاف نواری و گشتاور مغناطیسی برای SC5 در شکل ۳ نمایش داده شده است با توجه به نکات ذکر شده در مورد مقادیر مورد انتظار برای گاف نواری و گشتاور مغناطیسی مشاهده می‌گردد که مناسب‌ترین مقدار برای پارامتر هابارد $U=4.5$ الکترون‌ولت می‌باشد زیرا در این صورت مقادیر گاف نواری و گشتاور مغناطیسی نیز با مقادیر مربوط به ترکیبات هم‌خانواده با $SrFe_2O_4$ هم‌خوانی مناسبی دارند.



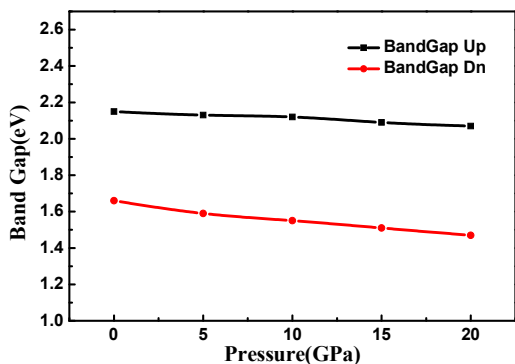
شکل ۳. گاف نواری و گشتاور مغناطیسی ترکیب $SrFe_2O_4$ به‌ازای مقادیر مختلف پارامتر هابارد.

همان‌طور که در جدول ۳ و شکل ۳ مشاهده می‌شود تنها تقریب‌های خانواده $GGA+U$ با مقدار $U=4.5$



شکل ۴. نمودار تغییرات حجم بر حسب فشار.

در شکل ۴ نمودار تغییرات حجم بر حسب فشار رسم شده است. همانطور که انتظار می‌رفت افزایش فشار باعث کاهش حجم می‌گردد اما این کاهش محسوس نیست که این امر تأییدی بر تراکم‌پذیری کم و سختی زیاد ترکیب است و با نتایج مدول حجمی زیاد ترکیب همخوانی دارد. نتایج حاصل از گاف نواری برای حالت اسپین بالا و پایین و در فشارهای مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵. گاف نواری، با استفاده از تقریب GGA+U و در فشار صفر تا ۲۰ گیگاپاسکال.

با توجه به نتایج حاصل از شکل ۵، مشاهده می‌شود که با افزایش فشار، گاف نواری در هر دو حالت اسپین بالا و پایین افزایش می‌یابد. گاف نواری برای حالت اسپین بالا از نوع مستقیم و در راستای M-M است اما با اعمال فشار نوع گاف نواری به گاف غیرمستقیم در راستای M-Γ تبدیل می‌گردد اما در حالت اسپین پایین حتی با اعمال فشار نیز گاف نواری از نوع مستقیم و در راستای Γ-Γ باقی می‌ماند.

جدول ۴. پارامترهای ساختاری، گاف نواری و گشتاور مغناطیسی ترکیب SrFe₂O₄ در نظم اسپینی SC5 با تقریب GGA+U.

مقادیر تجربی	GGA+U	کمیت‌های محاسبه‌شده
۸۰۱٫۹۶	۸۰۳٫۸۹	حجم سلول واحد (Å ³)
۸٫۱۱	۸٫۰۹	ثابت شبکه a (Å ³)
۱٫۱۲	۱٫۱۳	b/a
۱٫۳۴	۱٫۳۴	c/a
۹۱٫۵۳	۹۱٫۵۳	زاویه
-	۱۱۵٫۵۷	B ₀ (Gpa)
-	۵٫۰۰	B'
-	۰٫۰۰۵	K (Gpa) ⁻¹
-	۲٫۱۵	Gap up (eV)
-	۱٫۶۶	Gap dn (eV)
-	۱٫۰۰	μ _B

بررسی سیستم در فشارهای مختلف با اعمال پارامتر هابارد

برای بررسی تأثیر فشار در بازه صفر تا ۲۰ گیگاپاسکال بر روی بلور مونوفریت استرانسیوم از تقریب GGA+U استفاده گردید. برای بررسی سیستم در فشارهای مختلف با توجه به رابطه ترمودینامیکی $dE = -PdV$ لازم است از معادله مورناگون مشتق گرفته و برابر با $-PdV$ قرار داده شود. در نهایت رابطه ۶ دست می‌آید:

$$V(P) = V_0 \left[\left(\frac{B'}{B_0} P \right) + 1 \right]^{-1/B'} \quad (6)$$

در این رابطه P فشار خارجی وارد بر سیستم است.

تغییرات حجمی کوچکی در آن ایجاد می‌گردد که این نتیجه با محاسبه مدول حجمی نیز تأیید می‌گردد. در ترکیب SrFe_2O_4 ، نظم فری‌مغناطیس، پایدارترین حالت مغناطیسی است که برای نظم فری‌مغناطیس، ۶ نوع نظم اسپینی مختلف وجود دارد. با توجه به مقایسه نتایج به‌دست آمده از پارامترهای ساختاری و همچنین با بررسی پایداری سیستم، به‌خصوص با تکیه بر نتیجه حاصل از انرژی تشکیل بلوری، مشاهده می‌شود که تقریب PBE با نتایج تجربی مطابقت دارد اما گاف نواری را کوچک‌تر از مقدار مورد انتظار محاسبه می‌کند. علاوه بر آن در این ترکیب با توجه به همبستگی‌ای که میان الکترون‌های اربیتال d اتم آهن وجود دارد، لازم است از تقریب $\text{GGA}+U$ استفاده شود که با نتایج مناسب‌تری همراه است. در تقریب هابارد مقادیر مختلف U مورد بررسی قرار گرفتند و مقدار $U=4/5$ الکترون‌ولت برای محاسبات بعدی انتخاب گردید با افزایش فشار وارد بر بلور آنتالپی افزایش می‌یابد و تغییرات آنتالپی سیستم مثبت است که این امر بیانگر خاصیت گرماگیری و به عبارت دیگر جذب گرما توسط سیستم است.

مراجع

[1] ع. عمر، فیزیک حالت جامد، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه اراک، اراک، (۱۳۹۰)

[2] V. Kahlenberg, R.X. Fischer, Structural characterization of strontium monoferrite SrFe_2O_4 , a new stuffed framework compound, *Solid state sciences* 3 (2001) 433-439.

[3] J. Monteil, L. Padel, J. Bernier, Structure et mecanisme de cristallisation des produits obtenus par hyper-trempe dans les systemes BaOFe_2O_3 et SrOFe_2O_3 , *Journal of Solid State Chemistry* 25 (1978) 1-8.

با توجه به شکل ۵ مشاهده می‌شود که رابطه میان گاف نواری و فشار برای ترکیب مونوفریت استرانسیوم به‌صورت رابطه $E=E_0+ap$ است. ضرائب E_0 و a گاف نواری در هر دو حالت اسپین بالا و پایین در جدول ۵ محاسبه شده است با استفاده از این ضرائب می‌توان میزان گاف نواری در سایر فشارها را نیز به دست آورد. هیچ نتیجه تجربی یا محاسباتی در زمینه ضرائب فشار ترکیب SrFe_2O_4 موجود نمی‌باشد تا مبنای مقایسه نتایج قرار گیرد لذا این نتایج را به‌عنوان مرجع در اختیار کارهای پژوهشی دیگران در آینده قرار می‌گیرد.

جدول ۵. ضرائب E_0 و a برای معادله درجه سوم میان گاف نواری و فشار خارجی، در هر دو حالت اسپین بالا و پایین.

	مقدار تجربی	مقدار محاسبه‌شده	ضرائب
Gap Up	E_0	۲/۱۵	-
	A	$-4/00 \times 10^{-3}$	-
Gap Dn	E_0	۱/۶۵	-
	A	$-9/20 \times 10^{-3}$	-

پارامتر دیگری که می‌توان تغییرات آن را با افزایش فشار بررسی نمود، آنتالپی است. آنتالپی مقدار گرمای یک سیستم در فشار ثابت است و از رابطه $H=E+PV$ به‌دست می‌آید که در این رابطه H آنتالپی و E انرژی درونی سیستم است. در ترکیب SrFe_2O_4 با افزایش فشار آنتالپی افزایش می‌یابد و تغییرات آنتالپی سیستم مثبت است که این امر بیانگر خاصیت گرماگیری و به عبارت دیگر جذب گرما توسط سیستم است.

نتیجه‌گیری

محاسبات با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه تابعی چگالی انجام شده است. از محاسبات انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب مونوفریت استرانسیوم، ماده‌ای سخت است و با اعمال فشار

- [13] D.C. Langreth, J.P. Perdew, Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works, *Physical Review B* 21 (1980) 5469.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review* 136 (1964) B864.
- [15] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* (1965) 140.
- [16] E. Engel, S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, *Physical Review B* 47 (1993) 13164.
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, in: An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology Inst. of Physical and Theoretical Chemistry (2011).
- [18] E. Casbeer, V.K. Sharma, X.Z. Li, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review, *Separation and Purification Technology* 87 (2012) 1-14.
- [19] F. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America* 30 (1944) 244.
- [20] Z. Szotek, W. Temmerman, D. Ködderitzsch, A. Svane, L. Petit, H. Winter, Electronic structures of normal and inverse spinel ferrites from first principles, *Physical Review B* 74 (2006) 174431.
- [21] D. Fritsch, C. Ederer, Epitaxial strain effects in the spinel ferrites CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 from first principles, *Physical Review B* 82 (2010) 104117.
- [22] H. T. Jeng, G. Guo, First-principles investigations of the magnetocrystalline
- [4] R. Vogel, B. Evans, Solid state-and magneto-chemistry of the $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$ system: III. The non-existence of single-phase SrFe_2O_4 , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 13 (1979) 294-300.
- [5] P. Berthet, J. Berthon, G. Heger, A. Revcolevschi, Structure of metastable strontium ferrite, *Materials research bulletin* 27 (1992) 919-924.
- [6] H.I. Saleh, Reaction mechanisms of strontium ferrites synthesis, *Journal of the Chinese Chemical Society* 49 (2002) 341-348.
- [7] S.K. Pardeshi, R.Y. Pawar, SrFe_2O_4 complex oxide an effective and environmentally benign catalyst for selective oxidation of styrene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 334 (2011) 35-43.
- [8] M. Pardavi-Horvath, Microwave applications of soft ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 215 (2000) 171-183.
- [9] L. De Haart, G. Blasse, Photoelectrochemical properties of ferrites with the spinel structure, *Journal of The Electrochemical Society* 132 (1985) 2933-2938.
- [10] J.P. Perdew, Y. Wang, Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas, *Physical Review B* 46 (1992) 12947.
- [11] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven Belgium (2002).
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Physical Review B* 54 (1996) 533-534.

anisotropy in strained Ni-substituted magnetite (NiFe_2O_4), *Journal of magnetism and magnetic materials* 240 (2002) 436-438.

[23] V. Anisimov, I. Elfimov, N. Hamada, K. Terakura, Charge-ordered insulating state of Fe_3O_4 from first-principles electronic structure calculations, *Physical Review B* 54 (1996) 4387.

[24] C. Cheng, Enhanced magnetization and conductive phase in NiFe_2O_4 , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 325 (2013) 144-146.

[25] M. Cococcioni, S. De Gironcoli, Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+ U method, *Physical Review B* 71 (2005) 035105.

[26] D. Fritsch, C. Ederer, Epitaxial strain effects in the spinel ferrites CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 from first principles, *Physical Review B* 82 (2010) 104117.

[27] H.T. Jeng, G. Guo, D. Huang, Charge-orbital ordering and Verwey transition in magnetite, *Physical Review Letters* 93 (2004) 156403.

[28] F. Zhou, K. Kang, T. Maxisch, G. Ceder, D. Morgan, The electronic structure and band gap of LiFePO_4 , *Solid State Communications* 132 (2004) 181-186.

[29] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. Lichtenstein, First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method, *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 (1999) 767.