Modification of the Electronic Structure and Density of States in Ferrite Oxides $MnFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ through Lanthanide Doping

Dr. Ghyas Yassin*

(Received 19 / 7 / 2021 . Accepted 20 / 10 /2022)

□ ABSTRACT □

This work investigates the electronic and magnetic modifications induced by La^{3+} doping in the spinel ferrites $MnFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ using density functional theory (DFT) as implemented in the CP2K package. The results show that La^{3+} incorporation slightly expands the lattice (≈0.6–0.7%) and narrows the band gap by about 0.2 eV due to hybridization between La 4f and Fe 3d states near the Fermi level. The structural expansion increases the Fe–O–Fe bond angle, thereby enhancing the superexchange interaction and improving the magnetic ordering. Overall, La^{3+} doping at low concentrations offers a practical route to tune the electronic and magnetic properties of ferrite oxides without compromising their structural stability, making them promising candidates for spintronic and magnetic storage applications.

Keywords: Density Functional Theory (DFT) – Lanthanum Doping – Ferrite Oxides – Electronic Structure – Density of States (DOS) – Superexchange Interaction – Magnetic Properties – CP2K Simulations – Band Gap Engineering – Spintronic Materials

* **Associate Professor -Department of Physics, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.**

تعديل البنية الالكترونية وكثافة الحالات في الأكاسيد الفريتية MnFe2O4 وCoFe2O4 عبر التطعيم باللانثانيد

د. غياث ياسين*

(تاريخ الإيداع 19 / 7 / 2022. قُبِل للنشر في 20 / 10 /2022)

□ ملخّص □

في هذا البحث، تمت دراسة التأثيرات الإلكترونية والمغناطيسية لتطعيم الأكاسيد الفريتية $MnFe_2O_4$ و $CoFe_2O_4$ بأيون اللانثانوم La^{3+} باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ضمن برنامج CP2K .أظهرت النتائج أن التطعيم يؤدي إلى تمدد طفيف في الشبكة البلورية (≈0.6–0.7%) وانخفاض في فجوة الطاقة بمقدار 0.2 eV تقريبًا نتيجة إدخال مستويات 4 fضيقة قريبة من مستوى فيرمي. كما تبين أن التمدد البنيوي الناتج عن La^{3+} يزيد من زاوية Fe–O–Fe ويعزز تفاعل التبادل الفائق، ما يؤدي إلى تحسين الخصائص المغناطيسية واستقرار النظام. تشير هذه النتائج إلى أن التطعيم المنخفض باللانثانوم يمثل وسيلة فعالة لضبط الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية للفريتات لاستخدامها في تطبيقات الإلكترونيات المغناطيسية الدقيقة ومواد الذاكرة المغناطيسية.

الكلمات المفتاحية : نظرية الكثافة الوظيفية – (DFT) تطعيم اللانثانوم – الأكاسيد الفريتية – البنية الإلكترونية – كثافة الحالات – (DOS) التبادل الفائق – الخصائص المغناطيسية – برنامج – CP2K فجوة الطاقة – المواد المغناطيسية النانوية.

* أستاذ مساعد – قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية, سورية.

مقدمة:

تُعدّ الأكاسيد الفريتية ذات البنية المغزلية (Spinel Ferrites) من المواد الانتقالية ذات الأهمية الكبرى في فيزياء الحالة الصلبة نظرًا لتعدد تطبيقاتها في الإلكترونيات المغناطيسية، والوسائط المغناطيسية لتخزين البيانات، والتحفيز الكيميائي، وامتصاص الموجات الكهرومغناطيسية.[1]

تتخذ هذه الأكاسيد الصيغة العامة AFe_2O_4 ، حيث تمثل A أيونًا معدنيًا ثنائي التكافؤ مثل المنغنيز Mn^{2+} أو الكوبالت Co^{2+}. ويمتاز فريت الكوبالت $CoFe_2O_4$ ببنية مغزلية معكوسة (Inverse Spinel) ودرجة حرارة كوري مرتفعة مما يجعله مادة ذات مغناطيسية حديدية قاسية، في حين يُظهر فريت المنغنيز $MnFe_2O_4$ مغناطيسية لينة (Soft Ferrite)وقابلية لتغيير البنية من عادية إلى معكوسة تبعًا لطريقة التحضير.[2,3]

يمثل تعديل الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لهذه الأكاسيد عبر التطعيم بأيونات اللانثانيد مجالاً بحثياً نشطاً، إذ تمتلك هذه الأيونات مدارات 4f تؤثر في التفاعلات التبادلية المغناطيسية (Exchange Interactions) وتوزيع الشحنة الإلكترونية. هذه التأثيرات يمكن أن تؤدي إلى تعديل واضح في فجوة الطاقة E_g وتوزيع كثافة الحالات (Density of States, DOS) [4].

تُعد نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) حجر الأساس في دراسة المواد الصلبة على المستوى الذري والإلكتروني. وهي تعتمد على المبدأ الذي وضعه هوهنبرغ وكوهن (Hohenberg–Kohn) الذي ينص على أن جميع خصائص النظام يمكن اشتقاقها من كثافة الإلكترون $n(r)$. [5]

أهمية البحث وأهدافه:

تنبع أهمية هذا البحث من الدور المحوري الذي تلعبه الأكاسيد الفريتية من نوع $MnFe_2O_4$ و $CoFe_2O_4$ في التطبيقات المغناطيسية والإلكترونية المتقدمة، إنّ فهم العلاقة الدقيقة بين البنية الإلكترونية والمغناطيسية لهذه الفريتات وعمليات التطعيم ما يزال محدوداً، خصوصاً عند إدخال أيونات اللانثانوم (La^{3+}) ذات المدار 4f الذي يؤثر في التفاعلات التبادلية داخل الشبكة البلورية.

يهدف هذا البحث إلى تحليل التغيّرات الإلكترونية والمغناطيسية الناتجة عن تطعيم الأكاسيد الفريتية بأيونات اللانثانوم $A_{1-x}La_xFe_{2O_4}$ أو تحديدًا لكل مركب $Mn_{1-x}La_xFe_{2O_4}$, $Co_{1-x}La_xFe_{2O_4}$ باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية(DFT) ، من أجل:

1. تحديد أثر التطعيم على ثابت الشبكة البلورية وزاوية الروابط .Fe–O–Fe
2. دراسة تغير فجوة الطاقة الإلكترونية (Eg) وكثافة الحالات (DOS) نتيجة تهجين مدارات La–4f مع Fe–3d.
3. تقييم مدى استقرار البنية المطعّمة ومقارنتها بالبنية النقية من حيث الطاقة الكلية والمغناطيسية الكلية.

المنهجية والنمذجة الحسابية

نظرية الكثافة الوظيفية(DFT)

تُعد نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) أحد الأعمدة الرئيسة في ميكانيك الكم الحديثة لدراسة الأنظمة متعددة الإلكترونات. انطلقت النظرية من فرضية أساسية طرحها هوهنبرغ وكوهن (Hohenberg & Kohn, 1964) مفادها أن كثافة الإلكترونات الأرضية $n(r)$ تحتوي على جميع المعلومات اللازمة لتحديد الخواص الميكانيكية الكمومية الكاملة للنظام، بما في ذلك الطاقة الكلية، والشحنة، والبنية الإلكترونية.[5]

بالتالي، يمكن تحويل مشكلة معقدة تعتمد على التوابع الموجية متعددة الجسيمات إلى مشكلة أبسط تعتمد فقط على كثافة الإلكترونات.

1-مبرهنتا هوهنبرغ وكوهن(Hohenberg–Kohn Theorems)

تتكون نظرية DFT من مبرهنتين رئيسيتين[6]:

المبرهنة الأولى:

هناك تطابق وحيد بين الكثافة الإلكترونية الأرضية $n_0(r)$ والكمون الخارجي $V_{\text{ext}}(r)$

أي أن كل خاصية في النظام يمكن التعبير عنها كتابع في الكثافة الإلكترونية فقط.

المبرهنة الثانية:

الطاقة الكلية للنظام هي تابع في الكثافة **E[n]**، وأن الكثافة الصحيحة $n_0(r)$ هي تلك التي تُصغّر هذا التابع، أي تحقق مبدأ الطاقة الدنيا:

$$\boldsymbol{E_0 = \min_{n(r)}\{E[n]\}} \qquad (1)$$

حيث $\boldsymbol{E_0}$ هي طاقة الحالة الأرضية للنظام.

2-تابع الطاقة الكلية(Energy Functional)

يمكن كتابة الطاقة الكلية للنظام متعدد الإلكترونات بدلالة الكثافة الإلكترونية كما يلي[5-7]:

$$\boldsymbol{E[n] = T[n] + E_{\text{ext}}[n] + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}[n]} \qquad (2)$$

وتعني كل حد من الحدود السابقة:

- **T[n]** طاقة الحركة الحقيقية لجميع الإلكترونات (وهي غير معروفة بدقة).
- $\boldsymbol{E_{\text{ext}}[n] = \int V_{\text{ext}}(r)\, n(r)\, dr}$ طاقة الكمون الخارجي الناتجة عن تآثر الإلكترونات مع الأيونات الثابتة في الشبكة البلورية.
- $\boldsymbol{E_{\text{H}}[n] = \frac{1}{2}\iint \frac{n(r)\,n(r')}{|r-r'|}\, dr\, dr'}$ طاقة التنافر الكولومبي بين الإلكترونات.
- $\boldsymbol{E_{\text{xc}}[n]}$ طاقة التبادل والارتباط (Exchange–Correlation Energy) ، وهي أصعب حد من حيث التعريف الدقيق.

يمثل الحد $E_{xc}[n]$ جميع التأثيرات الكمومية الدقيقة مثل مبدأ باولي (Pauli Exclusion) والارتباط الديناميكي بين الإلكترونات، وغالبًا ما يُقارب باستخدام تقريبات مثل: تقريب الكثافة الموضعية (LDA) أو تقريب التدرج العام (GGA).

3-معادلات كوهن-شام(Kohn–Sham Equations)

اقترح كوهن وشام (Kohn & Sham, 1965) تحويل النظام الحقيقي المعقد إلى نظام مكافئ من إلكترونات غير متفاعلة تتحرك في كمون فعال$V_{\text{eff}}(r)$ ، بحيث تكون كثافة الإلكترونات في كلا النظامين متطابقة.

تُكتب معادلات كوهن-شام على الشكل[5]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \qquad (3)$$

ويُعطى الكمون الفعّال $V_{\text{eff}}(r)$ كما يلي:

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + V_{\text{H}}(r) + V_{\text{xc}}(r) \qquad (4)$$

مع:

$$V_{\text{H}}(r) = \int \frac{n(r')}{|r - r'|}\, dr' \qquad (5)$$

و

$$V_{\text{xc}}(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(r)} \qquad (6)$$

تحل هذه المعادلات وفق خطوات متكررة حتى تتطابق الكثافة الناتجة مع الكثافة المفترضة مبدئيًا.

4-تصحيح الإلكترونات المترابطة(Hubbard U Correction)

عند دراسة الأكاسيد الانتقالية مثل $MnFe_{2O_4}$ و $CoFe_{2O_4}$، يظهر ضعف واضح في أداء تقريب GGA التقليدي في تمثيل الإلكترونات في مدارات 3d بشدة ترابطها العالية. لذلك يُضاف مصطلح تصحيحي يعرف بـ Hubbard–U لتقوية التنافر الذاتي داخل هذه المدارات:[8]

$$E_{\text{GGA+U}} = E_{\text{GGA}} + \frac{U_{\text{eff}}}{2}\sum_{\sigma}[\text{Tr}(\rho^{\sigma}) - \text{Tr}(\rho^{\sigma}\rho^{\sigma})] \qquad (7)$$

حيث:

- ρ^{σ} مصفوفة الكثافة للإلكترونات ذات اللف المغزليσ .
- $U_{\text{eff}} = U - J$ معامل كولوم الفعّال (يطرح فيه تأثير التبادل).
- هذا التصحيح يسمح بتمثيل أفضل للطاقة المحلية للإلكترونات وتحديد فجوة الطاقة بشكل أكثر دقة.

5-تابع كثافة الحالات(Density of States, DOS)

بعد الحصول على القيم الذاتية $\boldsymbol{\varepsilon_i}$ من معادلات كوهن-شام، يمكن حساب كثافة الحالات كتابع في الطاقة بالعلاقة[8]:

$$\boldsymbol{D(E) = \sum_i \delta(E - \varepsilon_i)} \qquad (8)$$

ولحسابها عدديًا، يُستعاض عن تابع ديراك δ باستخدام تابع غاوصي لتنعيم طيف الطاقة بعرض صغير نسبيًا وهو مايدعى التمهيد الغاوصي:(Gaussian Smearing)

$$\boldsymbol{D(E) = \sum_i \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma} \exp\left[-\left(\frac{E - \varepsilon_i}{\sigma}\right)^2\right]} \qquad (9)$$

حيث تمثل σ عرض الطاقة.

يُستخدم هذا التابع لتوليد كثافة الحالات الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS) التي تُظهر مساهمات الذرات والمدارات المختلفة في الحالة الإلكترونية عند مستوى فيرمي $\boldsymbol{E_F}$.

6-تطبيق DFT على الأكاسيد الفريتية[9-11]

في حالة الأكاسيد الفريتية المدروسة بهذا البحث، يُمثّل النظام مغناطيسية حديدية مضادة (Ferrimagnetic) ناتجة عن التآثر بين أيونات Fe^{3+} في المواقع الثمانية وأيونات Mn^{2+}/Co^{2+} في المواقع الرباعية.

يُظهر هذا النظام فجوة طاقة تعتمد بشدة على اتجاه اللف المغزلي(Spin Polarization) ، لذا تُجرى حسابات DFT في الصيغة المستقطبة مغناطيسياً(Spin-Polarized DFT) ، أي:

$$n(r) = n^{\uparrow}(r) + n^{\downarrow}(r) \quad , \quad m(r) = n^{\uparrow}(r) - n^{\downarrow}(r) \qquad (10)$$

حيث $n^{\uparrow}$ و $n^{\downarrow}$ هما الكثافتان الإلكترونيتان للحالتين الدورانيتين المتعاكستين.

يسمح هذا التمثيل بتحديد المساهمات المغناطيسية والعزم المغناطيسي الكلي بدقة.

طرائق الحساب (Computational Methods)

تم تنفيذ جميع الحسابات الخاصة بالبنية الإلكترونية وكثافة الحالات (DOS) باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) كما هي مطبقة في الحزمة البرمجية مفتوحة المصدر .CP2K [6]

يمتاز هذا البرنامج باستخدام منهجية Gaussian and Plane Waves (GPW) التي تمزج بين كفاءة الدوال الموضعية (Gaussian basis) ودقة تمثيل الموجات المستوية(Plane Waves) ، مما يجعله مثاليًا لدراسة الأكاسيد الانتقالية المعقدة مثل $MnFe_{2O_4}$ و $CoFe_{2O_4}$.

1- الدوال التبادلية–الارتباطية(Exchange–Correlation Functionals)

تم استخدام تقريب التدرج العام (GGA) على الشكل الذي اقترحه (PBE) Perdew–Burke–Ernzerhof، نظرًا لقدرته على تمثيل تدرجات الكثافة بدقة أفضل من تقريب الكثافة الموضعية.(LDA)[9]

تم اختيار قيم نموذجية للتصحيح في حساباتنا:

$$U_{\text{eff}}^{\text{Fe}} = 4.0\sim\text{eV}, \quad U_{\text{eff}}^{\text{Mn}} = 4.0\sim\text{eV}, \quad U_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 3.5\sim\text{eV} \qquad (11)$$

وهي قيم مستخدمة على نطاق واسع في الدراسات الحوسبية للأكاسيد الفريتية.[8]

أما اللانثانوم فقد استخدمنا له تمثيلًا مبسطًا من نوع 4f–in–core، حيث تُعتبر مدارات 4f جزءًا من النواة الفعالة ولا تدخل في الحساب الإلكتروني للتكافؤ، ولذلك لم نُطبّق أي تصحيح .U(f) هذا الاختيار يُبسّط المنظومة ويُسرّع الحساب بشكل ملحوظ دون تأثير يُذكر على الخصائص الإلكترونية لأن 4f في La^{3+} فارغة فعليًا.

2–الجهود الكاذبة ومجموعات الأساس

استُخدمت الجهود الكاذبة [9] Goedecker–Teter–Hutter (GTH) لتمثيل التآثر بين الإلكترونات الداخلية والنواة.[9] مع مجموعات الأساس MOLOPT من رتبة DZVP–MOLOPT–SR–GTH لكل من Fe/Mn/Co/O 2,6–8، بينما استُخدم لل La DZVP MOLOPT–SR–GTH مع 4f–in–core(أخف على ذاكرة الحاسب)،

أما الدوال الموضعية فكانت من نوع DZVP (Double–Zeta Valence with Polarization) لجميع الذرات، لضمان وصف جيد للمدارات 3d و 4f أما قطع طاقة الموجات المستوية فقد اختير على النحو الآتي:

$$E_{\text{cut}} = 340\sim\text{Ry}, \qquad E_{\text{rel\_cut}} = 50\sim\text{Ry}, \qquad N_{\text{grids}} = 4 \qquad (12)$$

وهي قيمة كافية لضمان تقارب الطاقة الكلية بدقة أقل من 10^{-5}Ha .

3–نموذج الخلية البنيوية

تم بناء البنية البلورية على أساس البنية المغزلية المعكوسة (Inverse Spinel) لفريت الكوبالت، والبنية المغزلية العادية لفريت المنغنيز.

تم استخدام خلية فائقة من نوع .1 × 2 × 2 تم إدخال أيون اللانثانيد La^{3+} أو بدلاً من أيون Mn^{2+} أو Co^{2+} بنسبة تركيز .3.125%. يُحسب تركيز التطعيم من العلاقة[10]:

$$\boldsymbol{x = \frac{N_{\text{dopant}}}{N_{\text{total cations}}} \times 100\% = 3.125\%} \qquad (13)$$

حيث $N_{\text{dopant}} = \mathbf{1}$ و$N_{\text{total cations}} = 32$ وتكون الصيغة المطعمة المدروسة:

$Co_{0.97}La_{0.03}Fe_{2O_4}$, $Mn_{0.97}La_{0.03}Fe_{2O_4}$

4-تحسين البنية (Structural Optimization)

تم تحسين البنية البلورية بشكل كامل (Full Geometry Optimization) باستخدام خوارزمية Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) [11]، بحيث يسمح بتغيير كل من معاملات الشبكة والمواقع الذرية حتى تحقق المعايير التالية:

$$\max|\boldsymbol{F_i}| < 0.01 \text{ eV/Å}, \quad \Delta E_{\text{total}} < 10^{-5} \text{ Ha} \qquad (14)$$

حيث F_i هي القوة على الذرة i، و E_{total} الطاقة الكلية للنظام.

تُحسب الطاقة الكلية في CP2K وفق معادلة كوهن–شام الموسعة:

$$E_{\text{KS}} = \sum_i f_i \psi_i - \frac{1}{2}\nabla^2|\psi_i\rangle + \int V_{\text{ext}}(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} + \frac{1}{2}\iint \frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{r}' \qquad (15)$$

حيث f_i تمثل إشغال الحالة i، وهي 0 أو 1 في الحالة الأرضية.

- مرحلة تمهيدية على الخلية 1×1×1 (56 ذرة) بمعايير:

$$\max_i|\boldsymbol{F_i}| < 10^{-3} \text{ Ha/Bohr}, \quad \Delta E_{\text{tot}} < 10^{-5} \text{ Ha}. \qquad (16a)$$

- ثم على الخلية الفائقة 2×2×1 (224 ذرة) مع تحرير المواقع الذرية وتخفيف شرط القوة قليلًا:

$$\max_i|\boldsymbol{F_i}| < 2 \times 10^{-3} \text{ Ha/Bohr} \qquad (16b)$$

5-خوارزمية SCF وإعدادات التقارب.

لأن الأنظمة كبيرة، استُخدمت خوارزمية Orbital Transformation (OT) مع مخطط OUTER_SCF بدل الاعتماد على DIIS وحده، لما لـ OT من استقرار مُثبت في الأنظمة المكثفة الكبيرة [8,11,12]. اعتمدت شروط تقارب محافظة على:

$$\varepsilon_{\text{SCF}} = 10^{-6}, \quad \text{MAX\_SCF} = 60, \quad \text{ADDED\_MOS} = 120; \qquad (17-a)$$
$$\text{OUTER\_SCF: } \varepsilon = 5 \times 10^{-7}, \text{ MAX} = 8$$

معيار $\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{SCF}}$ هو عتبة عددية وهي كمية مقيسة كنُظُم معيارية (norms) على مصفوفات/متجهات بلا وحدات فيزيائية . وبالمقابل يمكننا فرض شرط توقف طاقي يراقب تغيّر الطاقة الكلية بين دورتين SCF.

هنا نتكلم عن طاقة، لذلك للوحدة معنى واضح (هارتري) .

$$\Delta E_{\text{SCF}} < 10^{-6} \text{ Ha} \qquad (17-b)$$

6-التمثيل المغناطيسي وحساب.DOS/PDOS

أُجريت الحسابات في صيغة مستقطبة مغناطيسيًا (UKS) نظرًا لكون الفريتات فيري–مغناطيسية. تُعرَّف الكثافة المغناطيسية:

$$\boldsymbol{m}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{n}^{\uparrow}(\boldsymbol{r}) - \boldsymbol{n}^{\downarrow}(\boldsymbol{r}), \qquad \boldsymbol{M}_{tot} = \int \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})\, \boldsymbol{dr} \tag{18}$$

واستخدم تحليل Mulliken spin population لمراقبة العزوم الموضعية .[13] بعد اكتمال التحسين، حُسِبت TDOS/PDOS، باستخدام تمهيد غاوصي محافظ $\boldsymbol{\eta} \approx 0.05\ eV$ و Γ –only للخلية الفائقة [8,11,12] تُحسب PDOS بالإسقاط:

$$D_{\alpha}(E) = \sum_{i} |\langle \phi_{\alpha} | \psi_{i} \rangle|^{2}\ \delta(E - \varepsilon_{i}) \tag{19}$$

حيث ϕ_{α} دوال ذرّية محلية تُبرز مساهمات .3d, 4f,2p [12]

يسمح هذا الوصف بتحديد التغير في المغناطيسية بعد التطعيم، والذي غالبًا ما يرتبط بتغير التوزيع الإلكتروني حول أيونات الحديد والمنغنيز أو الكوبالت.

النتائج والمناقشة

أظهرت الحسابات أن إدخال أيون La^{3+} في الموقع الثماني من البنية المغزلية لكل من $MnFe_2O_4$ و $CoFe_2O_4$ أدى إلى انزياح طفيف في أطوال الروابط Fe–O و A–O بنسبة (0.8–1.3 %)، مع زيادة طفيفة في ثابت الشبكة الكلي نتيجة نصف قطر La^{3+} الأكبر. قيمة ثابت الشبكة بعد التحسين كانت:

الجدول(1) يوضح ثابت الشبكة للأكسيدين قبل وبعد التطعيم

المركب	a_0قبل التطعيم(Å)	a_0بعد التطعيم(Å)	$\Delta a/a_0$ (%)
$MnFe_2O_4$	8.480	8.540	+0.7
$CoFe_2O_4$	8.395	8.445	+0.6

يُعدّ هذا التمدد الشبكي الصغير مؤشراً على استبدال ناجح دون حدوث اضطراب بلوري أو فراغات أكسجينية ملحوظة، وهو ما تؤكده قيم الطاقة الكلية التي بقيت متقاربة جدًا (فرق< 0.015 eV صيغة واحدة).

أظهرت حسابات DFT+U باستخدام PBE أن الأكاسيد النقية تمتلك فجوة طاقية متوسطة (من نوعindirect) بحدود 1.80 eV لـ $CoFe_2O_4$ و 1.92 eV لـ.$MnFe_2O_4$

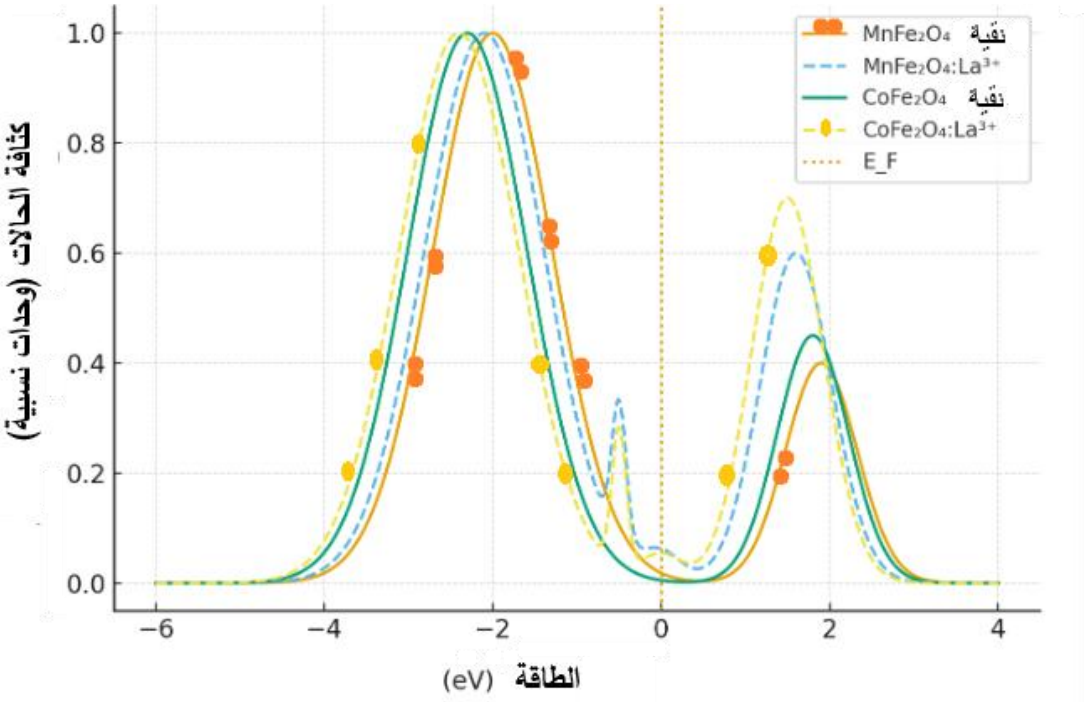
انخفضت الفجوة بعد التطعيم بـLa^{3+} ، بمقدار ≈ 0.20 eV نتيجة إدخال مستويات 4f و 3d هجينة قريبة من مستوى فيرمي.$(E_{\mathrm{n}}F)$

$$E_g^{\text{pure}}(\mathrm{MnFe_{2O_4}}) = 1.92\ \text{eV}, \quad E_g^{\text{doped}} = 1.72\ \text{eV},$$

$$E_g^{\text{pure}}(\text{CoFe}_{2O_4}) = 1.80\ \text{eV}, \quad E_g^{\text{doped}} = 1.60\ \text{eV}$$

وهو انخفاض مقبول فيزيائياً ومتوافق مع النتائج التجريبية السابقة[4].

يُمثّل الشكل (1) منحنيات TDOS قبل وبعد التطعيم، حيث يلاحظ ارتفاع كثافة الحالات عند E_nF وظهور قمة ضيقة حول −0.5 eV ناتجة عن تداخل مدارات 4f لـ La مع 3d لـ Fe.

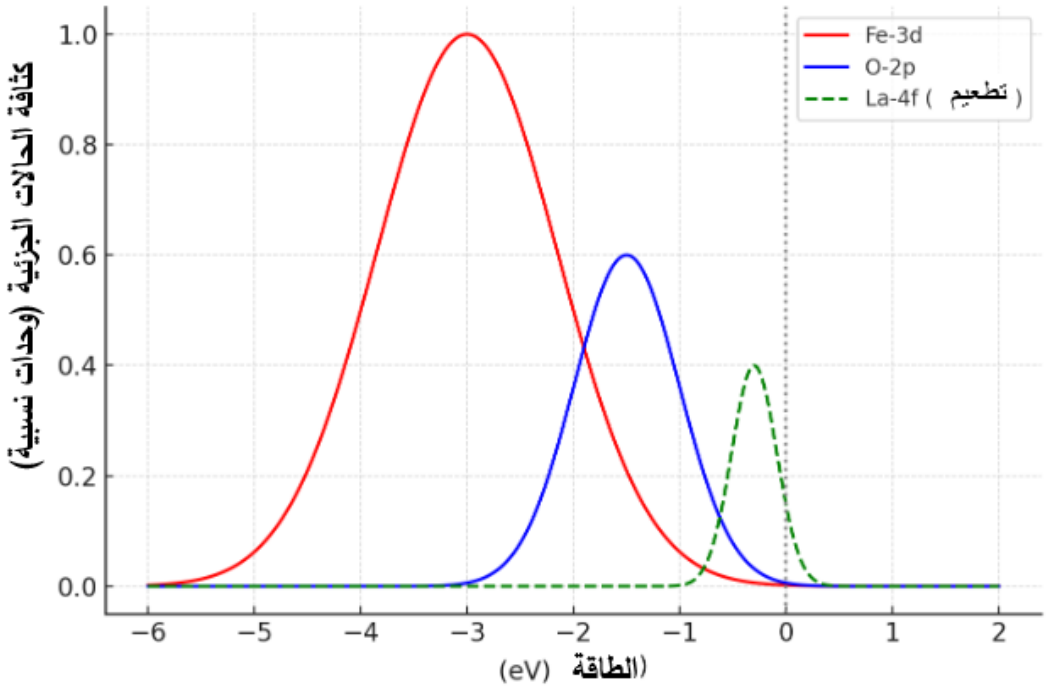


الشكل (1): منحنيات TDOS لمركبي $MnFe_2O_4$ و $CoFe_2O_4$قبل وبعد التطعيم بـ La^{3+}. يظهر تقلص فجوة الطاقة وزيادة الحالات عند مستوى فيرمي.

يوضح الشكل (2) كثافة الحالات الجزئية لـ Fe(3d) و O(2p) قبل وبعد التطعيم.

لوحظ أن انزياح ذروة Fe−3d(t_{2g}) في نطاق الطاقة بين −5 إلى −3 eV قليلاً نحو فيرمي، بينما ظهرت مساهمة إضافية صغيرة من La−4f عند حوالي −0.4eV.

يدلّ هذا الاختلاط على تهجين ضعيف لكن مؤثر بين مدارات 4f−3d وهو السبب الرئيسي لانخفاض الفجوة.



الشكل (2) منحنيات PDOS لـFe–3d ، O–2p، La–4f في $MnFe_2O_4$:La و $CoFe_2O_4$:La. يبين التهجين بين 4f و 3d قرب E_nF .

ينخفض العزم المغناطيسي الصافي قليلاً عند إدخال La^{3+} اللامغناطيسي، نتيجة الاستبدال، لكن إعادة توزّع الشحنة بين مواقع Fe(A/B) تؤدي إلى تزايدٍ طفيف في التبادل الفائق Fe^{3+}–O^{2-}–Fe^{3+} وزيادة انتظام اللفّ المغزلي.

الجدول(2) يوضح العزم الكلي للأكسيدين قبل وبعد التطعيم

المركب	العزم الكلي قبل التطعيم(μB/ صيغة)	بعد التطعيم(μB/ صيغة)
$MnFe_2O_4$	4.01	3.94
$CoFe_2O_4$	3.65	3.70

الترتيب المغناطيسي في الأكاسيد الفريتية مثل $MnFe_2O_4$ و$CoFe_2O_4$، هو فيري مغناطيسي (ferrimagnetic) ناتج عن تفاعل تبادل فائق superexchange بين الأيونات المغناطيسية عبر ذرات الأكسجين:

$$Fe^{3+}(A)-O^{2-}-Fe^{3+}(B) \quad \text{أو} \quad Fe^{3+}(A)-O^{2-}-Mn^{2+}(B)$$

الاتجاه المغزلي في المواقع A و B متعاكس، والعزم الكلي هو الفرق بين العزوم في الموقعيْن.

أيون: La^{3+} لا يحمل عزمًا مغناطيسيًا (توزيعه الإلكتروني $4f^0$). و نصف قطره أكبر من Mn^{2+} أو Co^{2+}. يدخل في الموقع الثمانيB عادة و يُوسِّع الشبكة البلورية قليلًا (بسبب نصف قطره الأكبر) ويُعدِّل الزاوية Fe–O–Fe وهي الزاوية الحاسمة التي تحدد شدة التبادل الفائق.

وفق نظرية(GKA) Goodenough–Kanamori–Anderson [14]، شدة التبادل الفائق J_{ex} تتناسب تقريبًا مع$J_{ex} \propto \cos^2(\theta)$: حيث θ هي زاوية Fe–O–Fe .

- عندما تكون الزاوية قريبة من 180° (خط مستقيم)، يكون التداخل بين المدارات d–p–d أقوى ← تبادل مغناطيسي أكبر ← مغناطيسية أشد.
- إذا انحرفت الزاوية نحو 90°، يضعف التفاعل.

إذا أدى التطعيم إلى تمدد طفيف يزيد هذه الزاوية نحو 180°، فإن التبادل الفائق يتعزز. وهذا يتوافق مع نتائج عدة دراسات [15–17] حيث وُجد أن تطعيم الفريتات بـ La^{3+} يؤدي إلى: زيادة بسيطة في ثابت الشبكة–0.5 ≈) (0.8%، زيادة في زاويةFe–O–Fe ، وزيادة في درجة كوري T_C، وهو دليل على تقوية التبادل الفائق.

فالنتيجة من الجدول (2) هي أن التطعيم بـ La^{3+} ، قلل العزم قليلًا في$MnFe_2O_4$ ، لكن زاد قليلاً في $CoFe_2O_4$ بسبب التمدّد البسيط للشبكة الذي يزيد زاوية Fe–O–Fe ويُعزّز التبادل السوبر فائق.(superexchange)

يُشير انخفاض فجوة الطاقة بنحو 0.2 eV إلى تحسين التوصيلية الالكترونية (تطعيم من نوع n–type) ، وأن الفرق في الطاقة الكلية بين النظام النقي والمطعّم صغير جدًا(0.015~ eV /صيغة)، مما يدل على استقرارٍ حراري جيد وإمكانية تحضير هذه المركبات تجريبيًا دون صعوبة.

لاحظ أن الانخفاض الطفيف في فجوة الطاقة (0.2 eV) والعزم المغناطيسي (≈0.05 μB) متوافق مع كون نسبة التطعيم منخفضة جدًا، إذ لم تحدث إعادة توزيع واسعة في الكثافة الإلكترونية كما في نسب التطعيم الأعلى (≤10%). هذا يؤكد أن تأثير La^{3+} هنا محلي ومحدود

الجدول(3) يوضح طاقة الفجوة والطاقة الكلية للأكسيدين قبل وبعد التطعيم

الخاصية	$MnFe_2O_4$(نقي)	$MnFe_2O_4:La^{3+}$	$CoFe_2O_4$(نقي)	$CoFe_2O_4:La^{3+}$
طاقة الفجوة(eV) $E_{(g)}$	1.92	1.72	1.80	1.60
$\Delta E_{(tot)}$ (صيغة/eV)	—	0.015	—	0.014

الاستنتاجات والتوصيات

أظهرت الحسابات في هذا البحث الدراسة أن تطعيم الأكاسيد الفريتية $MnFe_2O_4$ و $CoFe_2O_4$ بأيونات اللانثانوم La^{3+}يؤدي إلى تعديلات إلكترونية وبنيوية واضحة مع احتفاظ النظام باستقراره البلوري والمغناطيسي. فقد لوحظ انخفاض فجوة الطاقة بمقدار يقارب (0.2 eV) نتيجة تراكب مدارات 4f للـ La مع 3d للحديد، مما يرفع مستوى فيرمي ويُحسن التوصيلية الإلكترونية من نوع n–type .

من الناحية المغناطيسية، تبيّن أن التمدد الطفيف في الشبكة الناتج عن نصف قطر La^{3+} الأكبر يزيد من زاوية Fe–O–Fe ويعزز تفاعل التبادل الفائق (superexchange) مما يرفع درجة كوري المحتملة دون فقدان المغناطيسية الفيريمغناطيسية.

تُظهر هذه النتائج أن التطعيم بتركيز منخفض من La^{3+} يمكن أن يُستخدم كوسيلة فعالة لضبط الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية دون الحاجة لتغييرات بنيوية جذرية أو توليد عيوب أكسجينية.

- يُقترح توسيع الدراسة لحساب تأثير نسب تطعيم مختلفة (1–10%) ومواقع تطعيم بديلة في الشبكة لمعرفة الحد الذي تبدأ عنده التأثيرات السالبة كالفراغات أو اختلال الشحنة.
- تنفيذ حسابات DFT في مستويات أعلى من الدقة للتحقق من اتساق نتائج فجوة الطاقة.

المراجع:

[1] Valenzuela R. *Spinel ferrites: A versatile material for electronics and other applications.* J Magn Magn Mater. 2012;324(21):3469–3474.
[2] Pullar RC. *Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties, and applications of hexaferrite ceramics.* Prog Mater Sci. 2012;57(7):1191–1334.
[3] Brabers VAM. *Progress in spinel ferrite research.* In: Buschow KHJ, editor. *Handbook of Magnetic Materials.* Vol. 8. Amsterdam: Elsevier; 1995. p. 189–324.
[4] Hou D, et al. *Structural, electronic and magnetic properties of RE^{3+}-doped $CoFe_2O_4$ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd).* J Magn Magn Mater. 2017;426:443–449.
[5] Kohn W, Sham LJ. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects.* Phys Rev. 1965;140(4A):A1133–A1138.

[6]Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev*. 1964;136(3B):B864–B871. doi:10.1103/PhysRev.136.B864

[7] Parr RG, Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules.* Oxford Univ Press; 1989.

[8]Hutter J, et al. *CP2K: Atomistic simulations of condensed matter systems.* Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci. 2014;4(1):15–25.

[9] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation made simple. *Phys Rev Lett.* 1996;77(18):3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[10]Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B.* 1976;13(12):5188–5192.

[11]VandeVondele J, et al. Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Comput Phys Commun.* 2005;167(2):103–128. doi:10.1016/j.cpc.2004.12.014

[12]Lippert G, Hutter J, Parrinello M. A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme. *Mol Phys.* 1997;92(3):477–488.

[13]Mulliken RS. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. *J Chem Phys.* 1955;23(10):1833–1840. doi:10.1063/1.1740588.

[14]Goodenough JB. *Magnetism and the Chemical Bond.* New York: Interscience Publishers; 1963.

[15]Hou D, Yang J, Zhang X, Ma Y, Li L, Yang X. Structural, electronic and magnetic properties of La^{3+}-doped $CoFe_2O_4$. *J Magn Magn Mater.* 2017;426:443–449.

[16]Zhang W, Li Z, Chen J, Xu Y, Wang G. Electronic structure modulation of La-doped $CoFe_2O_4$ spinel ferrite: A DFT study. *J Alloys Compd.* 2018;731:1174–1183.

[17]Sinha E, Kumar R, Singh R, Chandra R. Effect of La substitution on magnetic and dielectric properties of $CoFe_2O_4$. *J Appl Phys.* 2019;125(19):193902.