

بررسی ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی ترکیب $MgAl_2O_4$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی

حمداله صالحی*، زهره جاودانی؛

دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده فیزیک

چکیده

در این مقاله ساختار الکترونی، خواص ساختاری از جمله ثابت شبکه، مدول حجمی، تراکم‌پذیری، چگالی و خواص اپتیکی اکسید اسپینل ($MgAl_2O_4$) بررسی می‌شود. محاسبه‌ها با استفاده از روش امواج تخت تقویت‌شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از نرم‌افزار WIEN2k صورت گرفته است. پارامترهای ساختاری و گاف نواری با تقریب‌های مختلف بررسی شده است و نتایج پارامترهای ساختاری در تقریب GGA-WC نتایج گاف نواری در تقریب LDA با نتایج تجربی سازگاری بهتری داشته لذا در ادامه روش MBJ به همراه دو تقریب ذکر شده به کار گرفته شده است. گاف نواری با استفاده از تقریب GGA-WC تطابق بهتری با تجربه داشت بنابراین بررسی سیستم تحت فشار با استفاده از تقریب MBJ+GGA(WC) انجام گرفت. خواص اپتیکی نظیر تابع دی‌الکتریک، ضریب شکست، ضریب خاموشی، تابع اتلاف انرژی، بررسی شده است. نتایج به دست آمده از ساختار نواری نشان می‌دهند که این ترکیب عایق است و گاف نواری ۷/۶۷ الکترون‌ولت دارد. ضریب شکست ۱/۵۵ محاسبه شد. نتایج محاسبه شده در توافق خوبی با نتایج نظری و تجربی دیگران است.

واژه‌گان کلیدی: $MgAl_2O_4$ ، گاف انرژی، خواص ساختاری، هابارد، نظریه تابعی چگالی

مقدمه

فریت‌ها ترکیبات سرامیکی از فلزات واسطه به همراه اکسیژن هستند. تعداد زیادی از این ترکیبات دارای خواص مغناطیسی هستند که در دوقطبی‌های مغناطیسی، هسته‌های فریتی و تجهیزات گوناگون دیگر به کار می‌روند. فریت‌ها اغلب ترکیبات عایقی هستند که دارای خواص فری مغناطیس می‌باشند به همین لحاظ مانند بسیاری از سرامیک‌ها سخت اما شکننده‌اند. این دسته از مواد به دو دسته فریت‌های نرم و سخت تقسیم می‌شوند [۱]. ترکیب $MgAl_2O_4$ جزء خانواده فریت‌های نرم به حساب می‌آید. این مواد به‌طور عمده دارای ساختار اسپینلی هستند [۲]. از این ترکیبات در ساخت فوتوسل‌های شیمیایی [۳]، لعاب‌های سرامیکی، ژنراتورها، موتورها و ترانسفورماتورها استفاده می‌شود تا با گذشتن جریان، شار مغناطیسی زیادی تولید شود. در عملکرد ac این مواد می‌توانند به سرعت تغییر کنند، بدون این که اصطکاک زیادی در کار باشد. منحنی پسماند این مواد باریک و بلند است [۴]. در این مواد باید H_c تا حد امکان کوچک باشد. برای

*نویسنده مسئول: salehi_h@scu.ac.ir

نرم بودن یک ماده فرومغناطیسی باید مرزهای حوزه‌ها بتوانند به آسانی حرکت کنند. مواد نرم ساختمان یکنواختی دارند، عاری از ناخالصی هستند و به خاطر هم‌جهتی خوب دانه‌های بلور و ناهمسانگردی کم، کشش محلی بسیار کمی دارد. به‌طور کلی یک ماده مغناطیسی نرم دارای نیروی وادارنده کوچک، چگالی شار اشباع B_c زیاد و تراوایی μ بزرگ است و باکیفیت بدی آهنربا می‌شود. اکسیدهای اسپینلی جزء طیف مهمی از ترکیبات سرامیکی با ویژگی‌های الکتریکی، مکانیکی، اپتیکی و مغناطیسی قابل توجه هستند. گاف نواری مشاهده شده در این ساختارها کاربردهای اپتیکی و فوتوالکترونیکی فراوانی دارد [۵]. در ترکیبات سرامیکی به دلیل ویژگی‌های مطلوب در نقاط ذوب بالا (۱۲۵۰ درجه)، مقاومت بالا و مقاومت در برابر صدمات شیمیایی مورد توجه خاص قرار گرفته‌اند [۶]. اکسید دی آلومینیوم منیزیم به‌صورت یک نمونه از خانواده AB_2O_4 که ساختار اسپینلی دارد در نظر گرفته می‌شود. برای محاسبه خواص متنوع اسپینل $MgAl_2O_4$ از روش‌های مختلف اصول اولیه استفاده شده است [۷]. در این پژوهش به کمک محاسبات اصول اولیه DFT به بررسی ساختار نواری و برخی ویژگی‌های اسپینل $MgAl_2O_4$ می‌پردازیم.

توصیف روش

در این مقاله محاسبه‌ها با استفاده از روش FP-APW در چارچوب نظریه تابعی چگالی و نرم‌افزار WIEN2k انجام شده است [۸-۹]. انرژی ۶- ریدبرگ برای جداسازی حالت‌های ظرفیت از حالات مغزه مبنا قرارداد شده است. برای محاسبه پارامترهای ساختاری و گاف نواری تقریب‌های PBEsol, PBE, LSDA, LDA, GGA-WC و Engle-Vosko مورد استفاده قرار گرفت [۱۰] و علیرغم این که نتایج پارامترهای ساختاری در تقریب GGA-WC با نتایج تجربی سازگاری بهتری داشت اما مقادیر به‌دست آمده برای گاف نواری در همه تقریب‌ها به میزان چشمگیری از مقدار واقعی کم‌تر بود. از این میان روش LDA بالاترین میزان گاف را محاسبه نمود لذا در ادامه روش MBJ به همراه این دو تقریب استفاده شد. برای سه کمیت تعداد نقاط و Rk_{Max} و G_{Max} بعد از بهینه‌سازی به ترتیب مقادیر ۲۰۰۰؛ ۷ و ۱۴ انتخاب شدند؛ که به ازای آن یک شبکه k-mesh به‌صورت $12 \times 12 \times 12$ ایجاد شده است. با تعیین مبنای همگرایی (eV) $1/0.001$ برای انرژی، $1/0.001$ (e) برای بار و 1 (mRy/au) برای نیروی محاسبات خود سازگار انجام گرفت. خواص اپتیکی، محاسبات مربوط به تابع دی‌الکترونیک، تابع اتلاف انرژی، هدایت اپتیکی، ضریب شکست و ضریب خاموشی، ضریب جذب و بازتاب را شامل می‌شود در تجزیه و تحلیل داده‌های به‌دست‌آمده از خواص اپتیکیاز تبدیلات کرامرز-کرونیک استفاده شده است.

نتایج

الف: ویژگی‌های ساختاری و الکترونی

در محاسبه‌ها به روش نظریه تابعی چگالی علی‌رغم اینکه اطلاعات ورودی ممکن است بر نتایج تجربی 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 می‌شود. تغییرات انرژی برحسب حجم از طریق معادله مورناگون [۱۱] به شکل زیر به دست می‌آید:

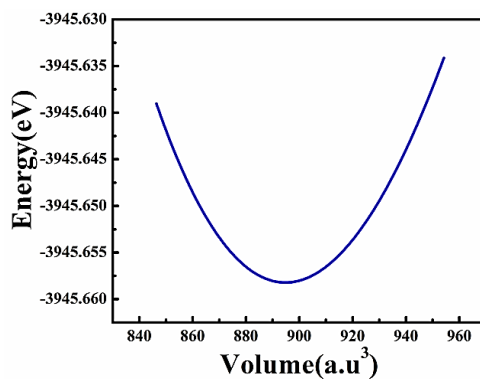
$$E(V) = E_0 + \frac{BV_0}{B'} \left[\frac{V}{V_0} + \frac{\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1-B'} - B'}{B' - 1} \right] \quad (1)$$

که در این رابطه V_0 حجم سلول اولیه، E_0 انرژی حالت پایه در دما و فشار صفر، B مدول حجمی و B' مشتق آن است. در این پژوهش تغییرات انرژی سیستم به ازای حجم‌ها مختلف برای همه تقریب‌های ذکر شده محاسبه شده است و نتایج پارامترهای ساختاری در جدول (۱) درج شده است و به عنوان نمونه در شکل (۱) نمودار تغییرات حجم بر حسب انرژی برای تقریب GGA-WC نشان داده شده است.

جدول ۱: پارامترهای ساختاری محاسبه شده و مقایسه با نتایج تجربی

| [13.Exp] | [12.Theo] | GGA-WC | Engle-Vosko | LDA | LSDA | GGA-PBE | GGA-PBEsol | |
|-----------|------------|---------|-------------|---------|---------|---------|------------|-------------------------------|
| ۱۵/۲۷۵ | ۱۵/۱۷۴ | ۱۵/۲۹۷ | ۱۶/۱۰۴ | ۱۵/۱۴۴ | ۱۵/۱۴۳ | ۱۵/۴۱۹ | ۱۵/۲۹۸ | a(a.u) |
| - | ۰/۶۶ | ۰/۱۵ | ۵/۴ | ۰/۸۵ | ۰/۸۶ | ۰/۹۵ | ۰/۱۵ | در صد خطا نسبت به مقدار تجربی |
| ۱۹۶ | ۲۲۰ | ۱۹۷/۸۸۸ | ۱۴۲/۲۵۹ | ۲۱۲/۵۳۲ | ۲۰۹/۴۷۲ | ۱۹۰/۱۳۲ | ۱۹۷/۹۹۸ | B(Gap) |
| - | ۱۲۰ | ۰/۹ | ۲۷ | ۸/۱ | ۶/۶ | ۳ | ۰/۹ | در صد خطا نسبت به مقدار تجربی |
| ۴/۷ | ۲/۹۵ | ۳/۵۴۹ | ۳/۶۴۸ | ۴/۰۲۷ | ۳/۶۱۶ | ۳/۴۸۹ | ۳/۵۷۲ | B' |
| - | ۳۷ | ۲۴/۶ | ۲۱/۷ | ۱۴/۳ | ۲۳/۲ | ۲۵/۷ | ۲۴ | در صد خطا نسبت به مقدار تجربی |
| ۰/۰۰۵ | ۰/۰۰۴ | ۰/۰۰۵۰ | ۰/۰۰۷۰ | ۰/۰۰۴۷ | ۰/۰۰۴۸ | ۰/۰۰۵۲ | ۰/۰۰۵۰ | $\kappa(\text{Gap})^{-1}$ |
| - | ۲۰ | ۰ | ۴۰ | ۶ | ۴ | ۴ | ۰ | در صد خطا نسبت به مقدار تجربی |
| ۸۹۰/۹۵۳ | ۸۷۳/۴۳۷ | ۸۹۴/۸۲۳ | ۱۰۴۴/۱۵۲ | ۸۶۸/۲۴۶ | ۸۶۸/۱۱۴ | ۹۱۶/۵۲۶ | ۸۹۴/۹۲۶ | $V(\text{au})^3$ |
| | ۱/۹ | ۰/۴۴ | ۱۷/۱۹ | ۲/۵۵ | ۲/۵۶ | ۲/۸۷ | ۰/۴۴ | در صد خطا نسبت به مقدار تجربی |

همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌کنید نتایج تقریب GGA-WC تطابق خوبی با تجربه دارند.



شکل ۱: نمودار حجم بر حسب انرژی با استفاده از تقریب GGA-WC

حال به بررسی سایر پارامترهایی که از نمودار تغییرات انرژی برحسب حجم به دست می‌آید می‌پردازیم. زمانی که نیروی ثابتی به سیستم وارد می‌شود. مدول حجمی تمایل جسم برای تغییر شکل در همه جهات را نشان می‌دهد به عبارت دیگر مدول حجمی معیاری برای سنجش تراکم‌پذیری در یک سیستم است و با آن نسبت عکس دارد. اگر فشار در واحد حجم جسم به اندازه dp افزایش یابد حجم موردنظر به اندازه $-dv$ کاهش خواهد یافت. از نسبت این دو عبارت ضریب کشسانی حجمی حاصل می‌شود که به صورت رابطه (۲) تعریف می‌شود:

$$B = -V \frac{dp}{dv} \quad (2)$$

به همین جهت مقادیر بزرگ مدول حجمی برای ترکیب $MgAl_2O_4$ بیانگر تراکم‌پذیری کم و سختی زیاد ترکیب است. در ادامه؛ گاف نواری را به ازای همه تقریب‌ها محاسبه و نتایج مربوط به آن همراه با دیگر داده‌های موجود در جدول (۲) آورده‌ایم.

با توجه به جدول (۲) مشاهده می‌کنیم که نتایج به دست آمده تفاوت زیادی با گاف نواری واقعی؛ $7/8$ الکترون‌ولت؛ دارند اما از میان آن‌ها تقریب LDA بیش‌ترین مقدار گاف را محاسبه کرده است لذا لازم است که تصحیحاتی را به تقریب‌های به‌کار رفته اضافه کنیم. به دنبال همین هدف روش MBJ را به همراه تقریب‌های LDA و GGA-WC به‌کار بردیم که به‌طور چشمگیری موجب بهبود گاف نواری شد و گاف نواری تقریب‌های MBJ-GGA(WC) و MBJ-LDA به ترتیب $7/674$ و $7/973$ الکترون‌ولت به دست آمد که حتی از پژوهش‌هایی که اخیراً برای محاسبه گاف نواری ترکیب انجام گرفته است دقیق‌تر می‌باشد [۱۶]. با توجه به نزدیکی بیش‌تر تقریب MBJ+GGA(WC) با مقادیر تجربی گاف نواری، محاسبات را با این روش ادامه می‌دهیم.

جدول ۲: گاف نواری محاسبه شده و مقایسه با نتایج تجربی

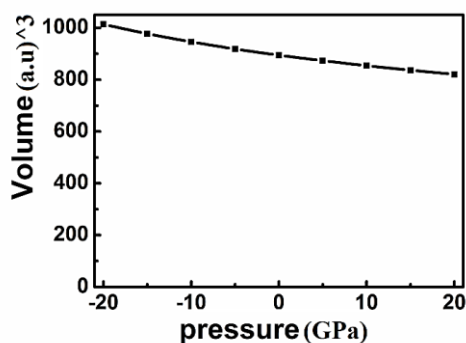
| Exp. [15] | Theo. [14] | LDA | LSDA | GGA-PBE | GGA-PBEsol | GGA-WC | Engle-Vosko | MBJ-GGA(WC) | MBJ-LDA | |
|-----------|------------|------|------|---------|------------|--------|-------------|-------------|---------|-------------------------------------|
| 7/8 | 7/4 | 5/39 | 5/39 | 5/01 | 5/12 | 5/12 | 3/86 | 7/67 | 7/97 | گاف نواری (برحسب الکترون‌ولت) |
| - | 5/12 | 31 | 31 | 35/8 | 34/41 | 34/41 | 50 | 1/66 | 2/18 | درصد خطا نسبت به مقدار تجربی |

ب: بررسی سیستم در فشارهای مختلف

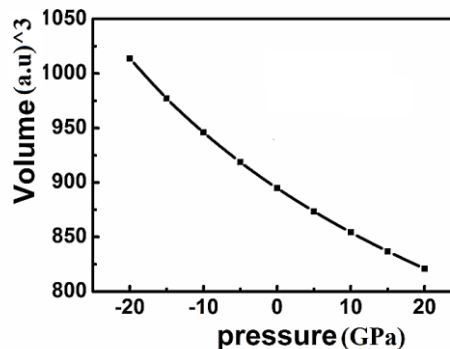
برای بررسی سیستم در فشارهای مختلف با توجه به رابطه ترمودینامیکی $dE = -PdV$ لازم است از معادله مورناگون مشتق گرفته و برابر با $-PdV$ قرار دهیم و درنهایت نیز به رابطه (۳) دست می‌یابیم:

$$V(P) = V_0 \left[\left(\frac{B'}{B_0} P \right) + 1 \right]^{-1/B'} \quad (3)$$

در این رابطه P فشار خارجی وارد بر سیستم است. فشار را از -20 تا 20 گیگا پاسکال تغییر دادیم و نمودار تغییرات حجم بر حسب فشار و به دنبال آن نمودار تغییرات گاف نواری بر حسب فشار را در شکل‌های (۲) و (۳) رسم نموده‌ایم. برای این که تأثیر فشار بر گاف نواری و حجم مشهودتر باشد در بازه‌های بزرگ‌تر نیز تغییرات را نمایش داده‌ایم.

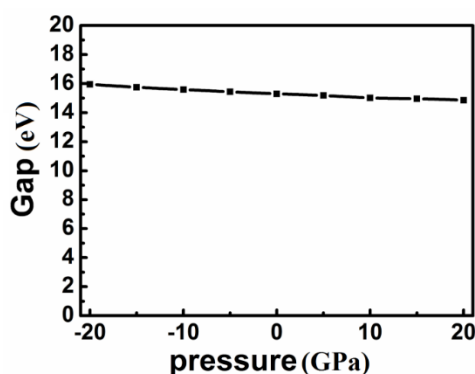


(ب)

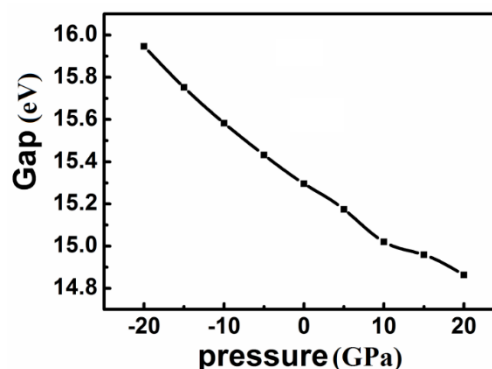


(الف)

شکل ۲: نمودار تغییرات حجم بر حسب فشار. (الف) در بازه 800 الی 1000 برای حجم (ب) در بازه 0 تا 1000 برای حجم



(ب)



(الف)

شکل ۳: نمودار تغییرات گاف نواری بر حسب فشار. (الف) در بازه $14/8$ الی 16 برای گاف نواری (ب) در بازه 0 تا 16 برای گاف نواری

با توجه به شکل (۲) مشاهده می‌کنیم، همان‌طور که انتظار می‌رفت افزایش فشار باعث کاهش حجم می‌شود اما این کاهش محسوس نیست که این امر تأییدی بر تراکم‌پذیری کم و سختی زیاد ترکیب است. گاف نواری نیز با افزایش فشار کاهش می‌یابد اما این تغییرات بسیار ناچیز است. علاوه بر آن افزایش فشار در بازه ذکر شده منجر به تغییر فاز ترکیب نمی‌شود که این امر به صورت تجربی نیز بررسی شده است [۱۷].

ج: خواص اپتیکی

تابع دی‌الکتریک برای تو صیف پا سخ ماده به میدان الکترومغناطیسی به کار برده می‌شود. سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک با توجه به ساختار مکعبی با استفاده از روابط (۵) و (۶) در راستای (X) تحت تبدیلات کرامرز-کرونینگ،

بدون در نظر گرفتن جفت شدگی اسپین مدار و میدان مغناطیسی، برای یک ساختار مکعبی محاسبه شده است. تابع دی‌الکتریک از دو سهم حقیقی $\varepsilon_1(\omega)$ و موهومی $\varepsilon_2(\omega)$ تشکیل شده است [۱۸].

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) \quad (۴)$$

که در آن سهم حقیقی با:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (۵)$$

و سهم موهومی داده می‌شود با [۱۹]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum \int \langle i | M | j \rangle^2 f_i (1 - f_i) \times \delta(E_f - E_i - \omega) d^3 k \quad (۶)$$

ضریب شکست پارامتر فیزیکی مهمی است که وابسته به اثر متقابل میکروسکوپی اتمی می‌باشد و ضریب خاموشی برای یک ماده نیز سنجشی از میزان جذب پرتوی الکترومغناطیسی توسط آن ماده است. اگر ضریب خاموشی در یک بلور پایین باشد موج الکترومغناطیس به آسانی از آن عبور می‌کند. یکی دیگر از پارامترهای مهم اپتیکی ضریب بازتاب R است که انرژی انعکاس یافته از قسمت فصل مشترک جامد را توصیف می‌کند. مقدار ضریب شکست، ضریب خاموشی و بازتاب به ترتیب داده می‌شود با [۱۸]:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \text{Re}\varepsilon(\omega)}{2}} \quad (۷)$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \text{Re}\varepsilon(\omega)}{2}} \quad (۸)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{(\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))^{\frac{1}{2}} - 1}{(\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))^{\frac{1}{2}} + 1} \right|^2 \quad (۹)$$

طیف اتلاف می‌تواند ناشی از تحریک الکترون‌های تک انرژی در جامد و یا از تحریک دسته‌جمعی الکترون‌های ظرفیت که پلاسما نامیده می‌شود، باشد. پلاسماها نوسانات افت‌وخیز در چگالی بار هستند. بسامد پلاسما ω_p عبارت است از بسامد آستانه بین انتشار درون ماده و انعکاس قوی از سطح نمونه. از نظر فیزیکی، ω_p بسامد نوسان‌های دسته‌جمعی گاز الکترون (پلاسما) است؛ بنابراین پلاسماها را می‌توان به‌صورت قله‌های متوالی در طیف اتلاف انرژی الکترون مشاهده کرد. تابع دی‌الکتریک در اتلاف انرژی یک ذره باردار که به داخل جامد نفوذ می‌کند به‌صورت

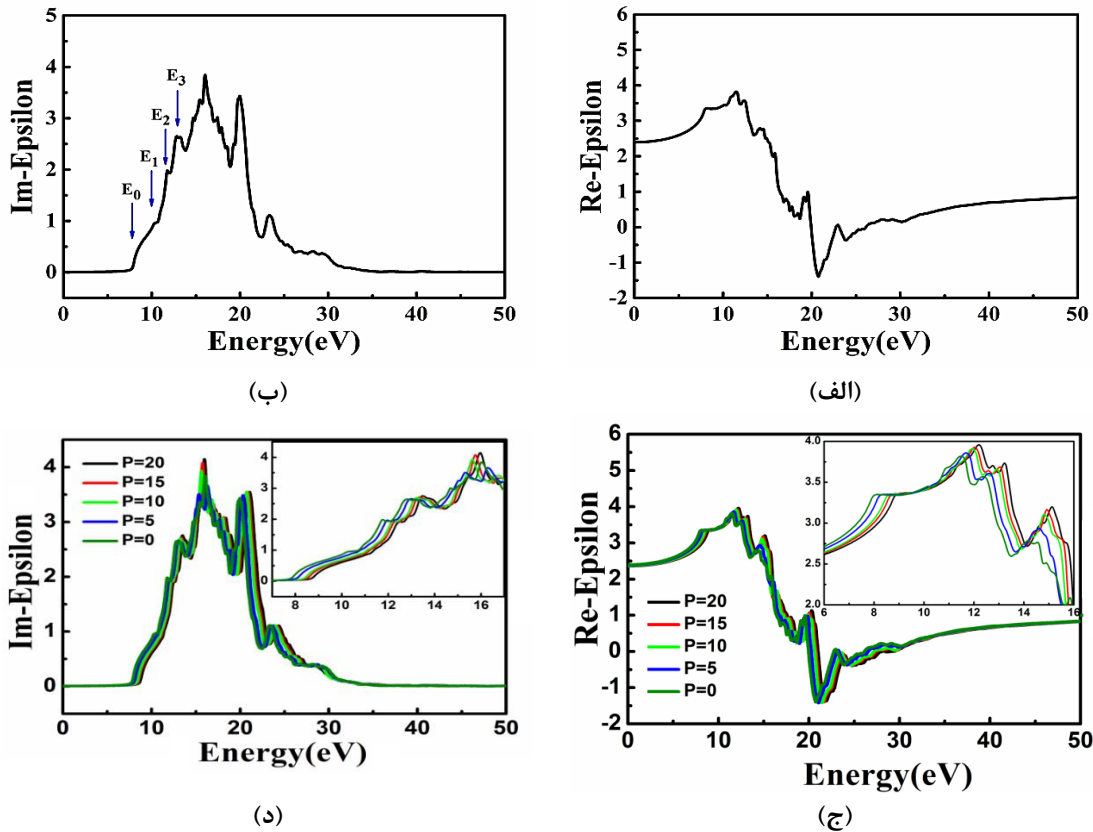
$$- \text{Im}(1/\varepsilon(\omega)) \text{ وارد می‌شود و از رابطه زیر به دست می‌آید [۳].}$$

$$L(\omega) = -\text{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon(\omega)}\right) \quad (۱۰)$$

تابع دی‌الکتریک: با توجه به شکل (۴ الف) مشاهده می‌شود مقدار ثابت دی‌الکتریک $4/0.9$ به‌دست آمده است. شکل (۴ ب) سهم موهومی تابع دی‌الکتریک یا به عبارت دیگر تابع جذب اسپینل MgAl_2O_4 را نشان می‌دهد. در سهم

موهومی تابع دی‌الکتریک چندین قله وجود دارد. این قله‌ها بیانگر گذارهای اپتیکی مجاز بین نوارهای اشغال‌شده ظرفیت و حالت‌های خالی نوار رسانش‌اند.

در شکل (۴) نشان داده شده است که سهم موهومی تا قبل از انرژی $7/7$ الکترون ولت دارای تغییراتی آرام است که ناشی از جذب فوتون‌های کم انرژی است که منجر به گذارهای درون‌نواری می‌شوند اما بعد از انرژی $7/7$ الکترون ولت سهم موهومی به صورت ناگهانی افزایش می‌یابد که این امر بیانگر جذبی است که به دنبال آن گذارهای میان‌نواری رخ می‌دهد.



شکل ۴ الف: سهم حقیقی؛ ب: سهم موهومی تابع دی‌الکتریک $MgAl_2O_4$ (ج) سهم حقیقی (د) سهم موهومی تابع دی‌الکتریک در فشارهای مختلف با تقریب MBJ

چهار نقطه اصلی موجود در نمودار سهم موهومی در شکل (۴) با نام‌های E_0, E_1, E_2, E_3 نشان داده شده است. نقطه $E_0=7/74$ (eV) انرژی لازم برای عبور از گاف را نشان می‌دهد که بیانگر گاف اپتیکی بلور است و سه نقطه $E_1=10$ ، $E_2=11/74$ (eV) و $E_3=12/77$ (eV) نیز به ترتیب انرژی مورد نیاز برای گذارهای احتمالی بعدی را نشان می‌دهد. جذر سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر، ضریب شکست استاتیک را می‌دهد.

$$n_0(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(0)} = \sqrt{2.40} = 1.55 \quad (13)$$

با اعمال فشار بر سیستم، تابع دی‌الکتریک دستخوش تغییراتی می‌شود که به منظور بررسی اثر اعمال فشار در شکل (۴) مقادیر تابع دی‌الکتریک برای فشار صفر تا ۲۰ گیگا پاسکال نمایش داده شده است. افزایش فشار منجر به

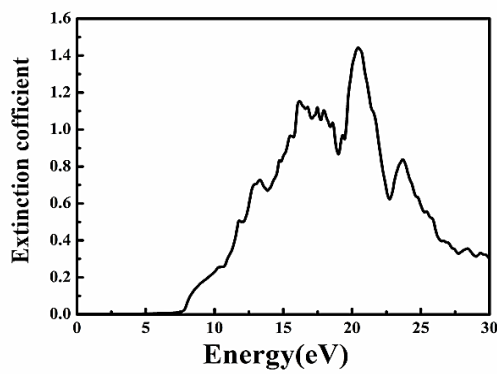
جابه‌جایی تابع به سمت انرژی‌های بیش‌تر می‌شود. البته بعد از افت و خیزهای متعدد سهم حقیقی و موهومی تابع به ازای انرژی‌های بزرگ‌تر از ۴۵ الکترون‌ولت برای همه فشارها همگرا می‌شود، که این امر بیانگر عدم وابستگی تابع دی‌الکتریک به فشار اعمال شده در انرژی‌های بیش‌تر از ۴۵ الکترون‌ولت فوتون‌های فرودی است. ضریب شکست استاتیک نیز با افزایش فشار کاهش می‌یابد.

جدول ۳: ضریب شکست استاتیک، ثابت دی‌الکتریک در مقایسه با نتایج دیگران

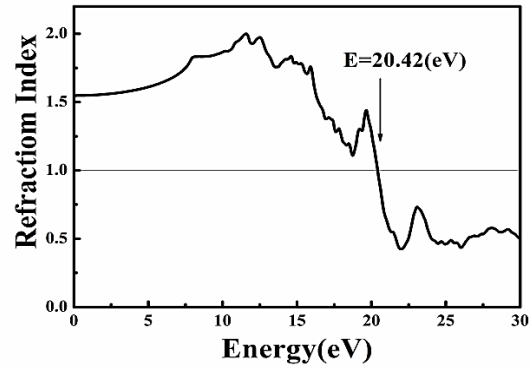
| ضریب شکست | ثابت دی‌الکتریک | گاف اپتیکی (eV) |
|-----------|-----------------|-----------------|
| [۱۱] ۱/۷۵ | [۱۱] ۶/۰۷ | [۱۹] ۶/۳۷ |
| ۱/۵۵ | ۲/۴۰ | ۷/۷۴ |
| ۱/۷۱۶ | [۱۱] ۲/۸۹ | [۲۰] ۷/۸ |

در سهم موهومی نیز شاهد افزایش گاف اپتیکی و تغییر مکان قله‌های چهارگانه به سمت انرژی‌های بیش‌تر هستیم که این امر بیانگر نیاز به فوتون‌هایی با انرژی بالاتر برای انجام گذارهای احتمالی در سیستم‌های تحت فشار است. در جدول (۳) ضریب شکست استاتیک و ثابت دی‌الکتریک و گاف اپتیکی در فشار صفر گیگاپاسکال در مقایسه با نتایج نظری و تجربی آورده شده است.

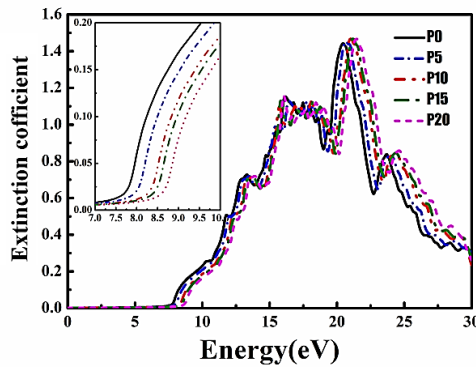
ضریب شکست و ضریب خاموشی: مقدار ضریب شکست، ضریب خاموشی با استفاده از رابطه (۷) محاسبه شده است. در شکل‌های (۵-الف) و (۵-ب) ضریب شکست و ضریب خاموشی اسپینل $MgAl_2O_4$ رسم شده است و در شکل‌های (۵-ج) و (۵-د) به بررسی ضریب شکست و ضریب خاموشی در فشارهای مختلف پرداخته شده است. با نگاهی گذرا به نمودارهای بالا می‌توان به تشابه آن‌ها با نتایج حاصل از تابع دی‌الکتریک پی برد. به این صورت که ضریب شکست رفتاری مشابه با سهم حقیقی و ضریب خاموشی رفتاری مانند سهم موهومی تابع دی‌الکتریک از خود نشان می‌دهند؛ که البته این امر با توجه به روابطی که این کمیات از آن پیروی می‌کنند، دور از انتظار نبود. میزان ضریب شکست بلور تا محدوده انرژی گاف نواری مقادیر ناچیزی را به خود اختصاص می‌دهد اما با افزایش انرژی فوتون‌های فرودی به بیش از ۷/۷ الکترون‌ولت مقدار ضریب شکست نیز شروع به افزایش می‌کند تا در انرژی ۲۰/۴۲ الکترون‌ولت سرعت نور در بلور با سرعت نور در خلأ برابری می‌کند.



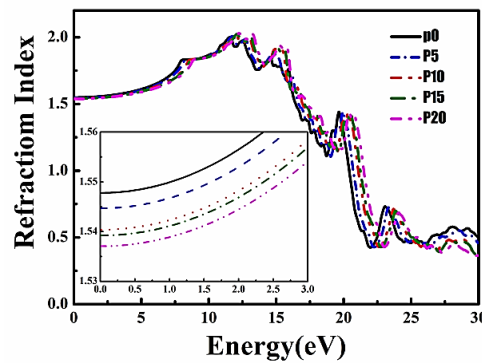
(ب)



(الف)



(د)

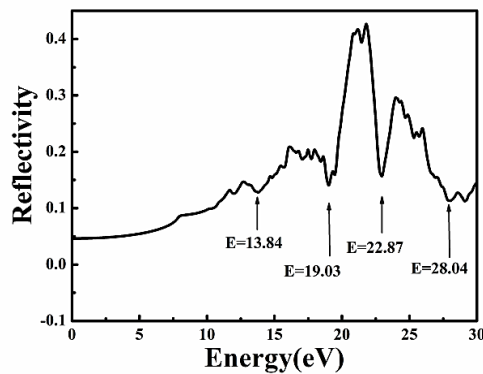


(ج)

شکل ۵: (الف) ضریب شکست؛ (ب) ضریب خاموشی ترکیب $MgAl_2O_4$ با تقریب $MBJ-GGA(WC)$ در فشار صفر و (ج) ضریب شکست؛ (د) ضریب خاموشی در فشار صفر الی ۲۰ گیگا پاسکال.

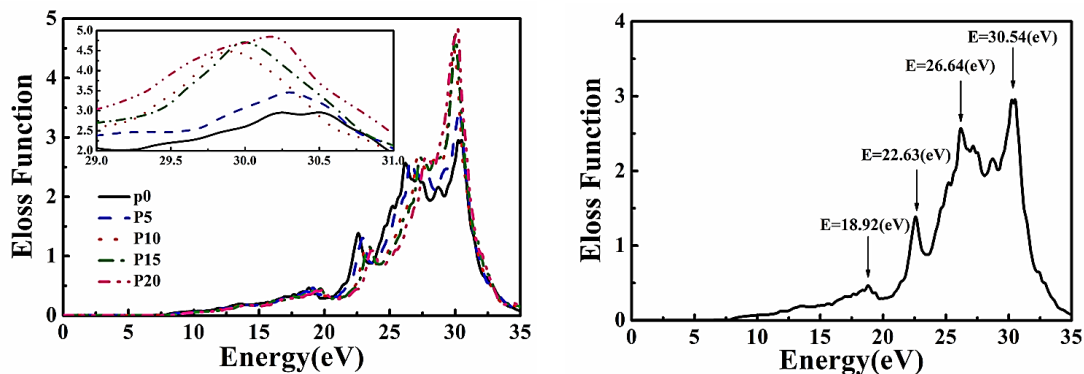
با توجه به نتیجه به دست آمده از بررسی ضریب شکست در فشارهای مختلف مشاهده می شود که در یک انرژی خاص از فوتون فرودی، ضریب در بلور با افزایش فشار کاهش می یابد. علاوه بر آن با افزایش فشار، انرژی که به ازای آن سرعت نور در بلور با سرعت آن در خلأ برابری می کند نیز افزایش می یابد. در بررسی ضریب خاموشی در فشارهای مختلف نیز مشاهده شد که با افزایش فشار، در انرژی‌های کم‌تر از گاف نواری، میزان ضریب خاموشی کاهش می یابد و عبور آسان‌تری را برای موج الکترومغناطیس پیش‌بینی می کند.

بازتاب: کمینه نمودار بازتابندگی بیانگر بیشترین مقدار جذب است. بر همین اساس با توجه به بخش (ب) از شکل (۵) تأثیرگذارترین کمینه‌های نمودار بازتابندگی در انرژی‌های $13/84$ ، $19/03$ ، $22/87$ و $28/04$ الکترون‌ولت رخ می دهد که در این انرژی‌ها بیشترین جذب را خواهیم داشت و تقریباً به ازای فوتون‌هایی با انرژی بیش‌تر از 40 الکترون‌ولت، که در شکل نشان داده نشده‌اند، بازتابندگی به صفر میل می کند.



شکل ۶: بازتابندگی ترکیب $MgAl_2O_4$ با تقریب $MBJ-GGA(WC)$ در فشار صفر

طیف اتلاف انرژی الکترون (**EELS**): طیف اتلاف انرژی پلاسماونی متناظر شده با نوسان دسته‌جمعی الکترون‌های ظرفیت و انرژی آن‌ها که وابسته به چگالی الکترون‌های ظرفیت است. طیف اتلاف انرژی محاسبه شده برای این ترکیب در شکل (۶) آورده شده است. از روی نمودار ELOSS می‌توان فرکانس تشدید پلاسماونی را به دست آورد. قله اصلی در نمودار افت انرژی، قله پلاسماونی است به طوری که ماده در فرکانس‌های بالاتر از فرکانس پلاسما به صورت شفاف رفتار می‌کند. ممکن است در یک بلور چندین قله وجود داشته باشد. در انرژی‌هایی که تابع اتلاف بیشینه است، شدت انتقال بین نواری کمینه است [۲۰].



(ب)

(الف)

شکل ۶: (الف) طیف اتلاف انرژی الکترون ترکیب $MgAl_2O_4$ با تقریب $MBJ-GGA(WC)$ در فشار صفر و (ب) طیف اتلاف انرژی الکترون در فشار صفر الی ۲۰ گیگاپاسکال.

قله تیز مربوط به پلاسماون جمعی با انرژی $\hbar\omega_p$ در حدود $30/54$ الکترون‌ولت اتفاق می‌افتد. بسامد پلاسما ω_p عبارت است از بسامد آستانه بین انتشار درون ماده و انعکاس قوی از سطح نمونه. در این انرژی (بسامد)، قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک به سمت صفر می‌رود. در انرژی‌های بیش‌تر از این انرژی ذرات آزاد سهم بیش‌تری در جذب و رسانش دارند. این طیف شامل یک سری قله‌های کوچک‌تر بین صفر و $7/7$ الکترون‌ولت است که مرتبط با گذارهای بین نواری هستند. با اعمال فشار به بلور از صفر تا ۱۵ گیگاپاسکال، قله اصلی در انرژی‌های کم‌تر ظاهر می‌شود اما در فشار ۲۰

گیگا پاسکال مجدداً انرژی قله اصلی افزایش می‌یابد. که این امر می‌تواند از تغییر مختصر در ساختار بلور تحت فشار ۲۰ گیگاپاسکال نشأت گرفته باشد.

نتیجه‌گیری

محاسبات با استفاده از روش FP-LAPW در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی و با تقریب‌های مختلف صورت گرفته است. نتایج پارامترهای ساختاری در تقریب GGA-WC و نتایج گاف نواری در تقریب LDA با نتایج تجربی سازگاری بهتری داشت. لذا در ادامه روش MBJ به همراه دو تقریب ذکر شده به کار گرفته شده است و گاف نواری به ترتیب ۷/۶۷ و ۷/۹۸ الکترون‌ولت به دست آمد که نتیجه‌ی تقریب MBJ-GGA(WC) سازگاری بهتری با تجربه داشت. با توجه به مقدار مدول حجمی درمی‌یابیم که ترکیب از تراکم‌پذیری کم و سختی زیادی برخوردار است. با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی سیستم در فشارهای مختلف درمی‌یابیم که تغییر حجم سیستم در برابر فشار چشمگیر نیست که این امر نیز به تأییدی بر سختی ترکیب است به عبارتی با استفاده از نتایج به دست آمده از مدول حجمی و اعمال فشار به نتایج مشابهی دست یافتیم. همچنین خواص اپتیکی آن نیز محاسبه و ضریب شکست آن ۱/۵۵ و انرژی قله پلاسמוنی آن ۳۰/۵۴ الکترون‌ولت به دست آمد. با بررسی گاف نواری و خواص اپتیکی ترکیب $MgAl_2O_4$ در فشار صفر تا ۲۰ گیگاپاسکال مشاهده می‌شود که گاف نواری و ضریب شکست با افزایش فشار، کاهش می‌یابد و قله پلاسمونی نیز در انرژی‌های کم‌تر رخ می‌دهد. در کل نتایج به دست آمده سازگاری خوبی با دیگر داده‌های موجود دارد.

منابع

1. C. B. Carter, M. G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer, 2007
2. C. Kittel, "Introduction to solid state physics," *seventh Edition*, 442-483 1996
3. L. G. J. Haart, G. Blasee, "
4. M. Pardavi-Horvath, "Microwave applications of soft ferrites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 215, pp. 171-183, 2000.
5. Ueda N, Omata T, Hikuma N, Ueda K, Mizoquchi H, Hashimoto T and Kawazoe H 1992 Appl. Phys. Lett. **61**(1954)
6. C. Baudín, R. Martínez, and P. Pena, " High-Temperature Mechanical Behavior of Stoichiometric Magnesium Spinel ", *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, (1995) 1857-1862
7. J.P. Perdew and Y. Wang " Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy" *Phys. Rev. B* **45** (1992)13 244.
8. O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B* **12** (8), 3060 1975
9. P. Blaha, K. Schwarz, "Wien2k," *Vienna University of technology*, 2006.

10. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Phys Rev B* **54**, 533-534 1996.
11. F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, vol. 30, p. 244, 1944.
12. R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Re´rat, A. H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, *Phys. Lett. A* **344** (2005) 271–279. A. Rébola, D. D. Fong, J. A. Eastman, S. Ögüt, and P. Zapol, "First-principles study of compensation mechanisms in negatively charged $\text{LaGaO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ interfaces," *Physical Review B*, vol. 87, p. 245117, 2013.
13. M.B. Kruger, J.H. Nguyen, W. Caldwell, R. Jeanloz, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 1.
, Y. Zou, S. Gréaux, T. Irifune, B. Li, and Y. Higo, "Unusual Pressure Effect on the Shear Modulus in MgAl_2O_4 Spinel," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 24518-24526, 2013.
14. I. Ahmad, B. Amin, M. Maqbool, S. Muhammad, G. Murtaza, S. Ali, N. A. Noor, "Optoelectronic Response of GeZn_2O_4 through the Modified Becke—Johnson Potential," *Chinese Physics Letters* **29** (9), 097102 2012
15. S.M. Hosseini, *Phys. Stat. Sol. (b)* **245** (2008) 2800–2807.
16. C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, "Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method," *Computer Physics Communications* **175** (1), pp.1-14,(2006).
17. H. Wang, Y. Zheng, M.-Q. Cai, H. Huang, H. L. W. Chan, "First-principles study on the electronic and optical properties of BiFeO_3 ," *Solid State Communications* **149** (15-16), pp.641-644,(2009).
18. P. Ravindran, A. Delin, R. Ahuja, B. Johansson, S. Auluck, J. Wills, *et al.*, "Optical properties of monoclinic SnI_2 from relativistic first-principles theory," *Physical Review B*, vol. 56, p. 6851, 1997.
19. Y. Nian Xu, and W. Y. Ching, "Self-consistent band structures, charge distributions, and optical-absorption spectra in MgO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and MgAl_2O_4 ," *Phys. Rev. B* **43**, (1991).
20. C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, "Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method," *Comput. Phys. Commun.* **175** (2006) 1–14.