



UDK: 537.9 (575.1)

Oblokul KUVANDIKOV,
Samarqand davlat universiteti professori, f.-m.f.d
Zokir SHODIYEV,
Samarqand davlat universiteti dotsenti
Jushqin AXTAMOV,
Samarqand davlat universiteti tayanch doktranti

SamDAQI professori, f.-m.f.d O'.O'sarov taqrizi asosida

INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE ALABANDITE MINERAL USING DFT AND DFT+U METHODS

Annotation

In this theoretical study, the electronic structure, charge distribution, magnetic moment, and types of chemical bonding present in the alabandite mineral were investigated using Density Functional Theory (DFT) and the Hubbard-corrected DFT+U method. A comparative analysis of the DFT and DFT+U methods revealed that α -MnS exhibits antiferromagnetic behavior, with the resulting magnetic moment - i.e., spontaneous magnetization - equal to 0 μ_B . The analysis of the Electron Localization Function (ELF) indicated the presence of both covalent and ionic bonds in the sample.

Key words: DFT, DFT+U, Quantum ESPRESSO, ELF map, electronic structure, magnetic properties, chemical bonding, magnetic moment.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛА АЛБАНДИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ DFT И DFT+U

Аннотация

В данной теоретической работе с использованием методов теории функционала плотности (DFT – Density Functional Theory) и DFT+U (с учетом поправки Хаббарда U) были изучены электронная структура, распределение зарядов, магнитный момент, а также типы химических связей в минерале алабандит. При сравнении методов DFT и DFT+U было установлено, что α -MnS обладает антиферромагнитной природой, а результирующий магнитный момент, то есть спонтанное намагничивание, равен 0 μ_B . Анализ функции локализованных электронов (ELF) показал наличие как ковалентных, так и ионных связей в структуре.

Ключевые слова: DFT, DFT+U, Quantum ESPRESSO, карта ELF, электронная структура, магнитные свойства, химическая связь, магнитный момент.

ALABANDIT MINERALINING ELEKTRON VA MAGNIT XOSSALARINI DFT VA DFT+U USULLARI ORQALI TADQIQ QILISH

Annotatsiya

Ushbu nazariy hisoblash va tadqiqod ishida alabandit mineralining elektron tuzilishi, zaryadlar taqsimoti, magnit momenti va namunada amal qiladigan kimyoviy bog'lanish turlari, zichlik funksional nazariyasi DFT (*Density Functional Theory*) va DFT+U (*Density Functional Theory plus Hubbard U correction*) usullari yordamida o'rganildi. DFT va DFT+U usullarini bir-biriga nisbatan taqqoslash yordamida DOS (*DOS - Density of states*) hisoblanganda α -MnS antiferromagnet tabiatga egaligi ma'lum bo'lib natijaviy magnit momenti ya'ni spontan magnetlanish 0 μ_B ga tengligi aniqlandi. Lokallashgan elektronlar funksiyasi (ELF) tahlili yordamida namunada kovalent va ion bog'lanishlar mavjudligi kuzatildi.

Kalit so'zlar: DFT, DFT+U, Quantum ESPRESSO, ELF map, elektron tuzilish, magnit xossa, kimyoviy bog'lanish, magnit moment.

Kirish. Alabandit minerali tarkibi α -MnS (marganets(II) sulfidi) dan iborat bo'lib, nafaqat tabiiy mineral sifatida, balki uning elektron va magnit xossalari bilan ham ilmiy jamoatchilikda katta qiziqish uyg'otadi. $Fe_xMn_{1-x}S$ qattiq eritmalarida gigant magnit qarshilik effektining aniqlanishi [1] natijasida ushbu moddalar asosida olingan marganets monosulfidining fizik xususiyatlarini, jumladan, magnit xossasini tadqiq qilishga bo'lgan qiziqish tobora ortib bormoqda [2]. Marganes(II) sulfidi - MnS ning polimorfizmi tufayli, bu mineral polimorfizmni boshqarish va sintez strategiyalarini ishlab chiqish uchun noyob mineral hisoblanadi [3]. Nanometrik marganes(II) sulfidi juda foydali optik, elektr va magnit xossalarga ega bo'lib, bu xususiyatlar nanometrik o'lcham tartibidagi domenlarda, ya'ni 100 nm dan kichik o'lchamlarda o'zgaradi [4].

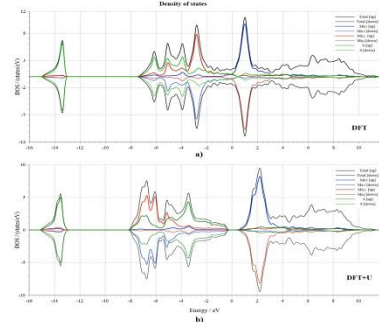
Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Marganes sulfidi (MnS) p-tipli yarim o'tkazgich bo'lib, uchta polimorf fazalari mavjud va ular α , β , γ dan iborat [5]. Ular α -MnS kubik (rock salt) tuzilishida mavjud bo'lib, barqaror hisoblanadi, β shakli kubik sink blende tuzilishiga ega va metastabil holatda bo'ladi, γ fazasi esa metastabil geksagonal vyurtsit mineralining kristall strukturasi tuzilishiga ega. Ikkala β -MnS va γ -MnS fazalar yuqori harorat yoki yuqori bosim ostida metastabil holatdan α -MnS yoki, NaCl tipidagi yoqlari markazlashgan kubik (FCC) panjaraga ega bo'lgan fazaga o'tishi kuzatilgan [6]. Bunday tipdagi minerallar (MnS) yorug'lik chiqaruvchi va optoelektron qurilmalarda, quyosh batareyalari qoplamalarida oynali buffer to'siq materiallari sifatida, magnitooptik qurilmalarda va litij ionli batareyalarida elektrod sifatida qo'llaniladi [7].

α -MnS NaCl tipidagi yoqlari markazlashgan kubik (FCC) panjaraga ega bo'lib unda strukturaviy ya'ni polimorf fazaviy o'tish ($T_s=162\pm 2K$) kuzatiladi[8]. Namunada yuz beradigan antiferromagnit-paramagnit ikkinchi tur fazaviy o'tish esa $T_N=150 K$ da yuz beradi [9]. Alabandit - MnS mineralining elektron tuzilishi va magnit xossalarini olingan tajribaviy natijalar bilan bir qatorda nazariy hisoblash usullarini ham ishlab chiqish muhimdir. Bunday hisoblash usuliga eng so'nggi hisoblash usullaridan **Density Functional Theory (DFT)** va uning kengaytirilgan versiyasi **Density Functional Theory + Hubbard U (DFT+U)** usullari tanlab olindi. Bu hisoblash usuli 1965 yilda nemis fizigi Walter Kohn va uning hamkasbi Lu Jeu Sham tomonidan kashf etilgan bo'lib, Kohn-Sham equations DFT bir elektronli tizimlarning energiya va elektron strukturasi hisoblashda muhim rol o'ynaydi [10,11]. DFT va DFT+U metodlarini qo'llash orqali α -MnS mineralining elektron strukturasi, zaryadlar taqsimoti va magnit xossalari (magnit momenti) haqida yanada yetarli ma'lumotlar olish imkoniyatiga ega bo'lish mumkin. Ushbu tadqiqot ishida alabandit minerali α -MnS ni DFT va DFT+U metodlari orqali elektron strukturasi, zaryadlar taqsimoti va magnit xossalari o'rganilib natijalar qiyosiy tahlil qilinadi.

Tadqiqot metodologiyasi va hisoblash parametrlari. Yuqorida bayon qilinganidek alabandit minerali α -MnS faza ega bo'lib eng barqaror kristall strukturani namoyon qiladi. Uning kristall panjara ma'lumotlari (MnS ID:mp-2065 Fm3m) ochiq va ishonchli manba materialsproject.org [12,13] bazasidan olindi va hisoblash amallarini bajarish jarayonida bevosita ushbu ma'lumotlardan foydalanildi. DFT va DFT+U hisoblashlari **Quantum ESPRESSO dasturida amalga oshirildi** [14]. Bu dastur yordamida **alabandit minerali** uchun DFT va DFT+U metodlarini qo'llash jarayonida ikkala holat uchun ham hisoblash parametrlari bir xil tanlandi faqat DFT+U hisoblashda Hubbart parametri $U_{Mn}= 4, 5, 6 eV$, $U_S= 0 eV$ qiymatlar kiritildi. *K-poit mesh SCF (Self-Consistent Field)* uchun $8\times 8\times 8$, DOS (Density of States) uchun esa tur zichligi $12\times 12\times 12$ tanlandi. Marganets uchun Mn.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Oltingugurt uchun esa S.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF psevdopotensiallari qo'lanildi.

α -MnS ni yanada chuqurroq tahlil qilish maqsadida uning elektron zichlikning fazoda taqsimlanishini aniqlash uchun **ELF (Electron Localization Function)** xaritasi yaratildi. ELF xaritani yaratishda dastlab **Quantum ESPRESSO da self-consistent field (SCF)** hisoblashi bajarildi va yaratilgan *MnS.cube ELF* xaritasi Vesta dasturida [15, 16] simulyatsiya qilindi.

Natijalar va ularning muhokamasi. DOS tahlili. 1-rasmda α -MnS ning DFT va DFT+U usullari bo'yicha hisoblangan elektronlarning holat zichliklari (DOS) grafigi keltirilgan. DFT natijalari Fermi energiyasi atrofida (0 eV da) elektronlarning holat zichliklari mavjud ya'ni band gap $E_g=0 eV$ ga teng bo'lib α -MnS ning metallik xossasiga ega ekanligini ko'rsatmoqda.



1-rasm. Alabandit (α -MnS) mineralining elektronlar holat zichliklari (DOS) DFT-(a), DFT+U-(b) ning energiyadan bog'lanish grafigi.

DFT+U natijalari (rasm-1 b.) ni tahlil qilish shuni ko'rsatdiki, marganets sulfidning Fermi energiyasi atrofida kichik energik bo'shliq (*band gap*) hosil bo'lib bu esa o'z navbatida namunada yarimo'tkazgichlik tabiatining mavjudligidan dalolat bermoqda. DFT+U usulidagi Hubbard (U) modeli Mn atomlarining 3d-qobig'ida joylashgan elektronlarning o'troqlashish darajasini oshiradi natijada taqiqlangan zona kengligi hosil bo'ladi. DFT natijalariga ko'ra Mn1 va Mn2 atomlari individual holatlari uchun *spin-up* (spini yuqoriga yo'nalgan holat) va *spin-down* (spini pastga yo'nalgan holat) komponentlari assimetrik bo'lib (rasm-1 a), bu esa o'z navbatida marganets atomida magnit moment mavjudligini ko'rsatadi. Shuningdek Mn1 atomining *spin-up* magnit mometiga miqdor jihatdan teng ammo yo'nalishi bo'yicha esa qarama-qarshi bo'lgan Mn2 atomining magnit mometlari bir birini to'la kompensatsiya qilib antiferromagnit tartiblanishni hosil qilmoqda. DFT+U natijalari biroz farqli bo'lib *spin-up* va *spin-down* komponentlari orasidagi farq ortib Mn atomlarining magnit momentini qisman oshishiga olib keldi. 1-jadvalda alabandit (α -MnS) mineralining DFT va DFT+U hisoblash natijalariga ko'ra magnit xossalari va elektron zaryadi qiymatlari keltilgan. Elektronlarning zaryad (*Charge*) taqsimoti Mn atomlari uchun DFT da 13.1625 e ga teng. DFT+U hisoblash natijalarida esa bu qiymat 13.1100-13.1101 e gacha kamayadi. Bu shundan dalolat beradiki, DFT+U usuli Mn atomlarining 3d-qobiqlaridagi elektronlarni kuchliroq lokallashtirib, elektronlarni yanada aniqroq taqsimlanishiga olib keladi. Marganets atomlari uchun magnit moment DFT usulida $\pm 4.1117 - 4.1118 \mu_B$ va DFT+U usulida esa $\pm 4.4320 - 4.4321 \mu_B$ qiymatlarga ega. Oltingugurt atomlari juda kichik magnit momentga ega (DFT: ± 0.0587 , DFT+U: $\pm 0.0389 \mu_B$). Bu o'z navbatida oltingugurt atomlarining magnitlanish jarayonida deyarli ishtirok etmasligini ko'rsatadi.

1-jadval

Atom	Zaryad (e)		DFT		DFT+U	
	DFT	DFT+U	Atom birligiga to'g'ri keluvchi magnit moment (μ_B)	Umumiy magnitlanish Bohr mag/cell	Atom birligiga to'g'ri keluvchi magnit moment (μ_B)	Umumiy magnitlanish Bohr mag/cell
Mn1	13.1624	13.1097	4.1117	0.00	4.4320	0.00
Mn1	13.1625	13.1101	4.1118		4.4321	
Mn2	13.1625	13.1100	-4.1118		-4.4321	
Mn2	13.1625	13.1100	-4.1118		-4.4321	
S	4.5858	4.6476	-0.0587		-0.0389	
S	4.5858	4.6476	-0.0587		-0.0389	
S	4.5858	4.6476	0.0588		0.0389	
S	4.5858	4.6476	0.0587		0.0389	

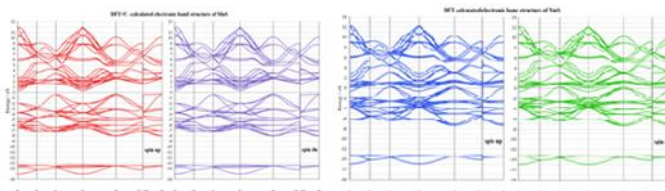
Zona strukturasi (Band structure). Alabandit mineralining magnit va electron tabiatini tushunish uchun elektron strukturasi hisoblab chiqildi. 2-rasmda DFT natijalarining "*spin up*" va "*spin down*" holatlari alohida tasvirlangan. Har ikkala

holatida Fermi energiya sathi bilan kesishmoqda. Bundan α -MnS metall tabiatga ega ekanligi kelib chiqadi ammo tadqiqodlar uni yarim o'tkazgich ekanligini tasdiqlaydi [17]. *DFT* odatiy holatda Mn 3*d*- elektronlarining kuchli korelyasiyasini yetarli darajada hisobga olmaganligi sababli o'lchash aniqligi juda kichik bo'lib chiqdi.

DFT+U hisoblashda zona tuzilishi o'zgarishga uchrab zonalar oralig'i oshib taqiqlangan zona vujudga keladi (2-rasm). Hubbard *U* parametrining kiritilishi (*DFT+U*) Mn 3*d*-qobiq elektrtonlari uchun elektron-lokallashish darajasini oshirib E_g hosil bo'lishining asosiy sabablardan biri sifatida keltrish mumkin. *DFT+U* natijasi *DFT* ga nisbatan α -MnS ning yarim o'tkazgich va magnit xossalarini aniqroq aks ettirishi ma'lum bo'ldi.

Jadval 2.

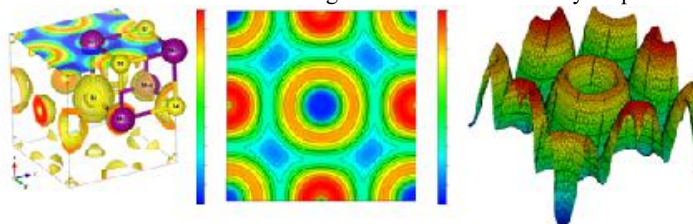
Hisoblash usuli	E_g (eV)		Magnit turi	Material turi
DFT	0 eV		antiferromagnit	metall
DFT+U	$U = 4$ eV	~ 0.62 eV	antiferromagnit	yarim o'tkazgich
	$U = 5$ eV	~ 0.65 eV		
	$U = 6$ eV	~ 0.67 eV		
DFT (Monolayer MnS)	0 eV [17]		antiferromagnit	Metall
DFT+U (Monolayer MnS)	0.68 eV [17]		antiferromagnit	yarim o'tkazgich



2-rasm. Alabanditning energitik zona strukturas (*DFT*), (*DFT+U*).

2-jadvalga ko'ra *DFT+U* hisoblashlarida kubik α -MnS (*B1*) uchun $E_g = 0.67$ eV qiymati olindi, agar bu qiymatni bir qatlamli MnS minerali uchun *DFT+U* usuli yordamida olgan qiymatiga solishtiradigan bo'lsak Y.Z.Abdullahining tadqiqod ishida $E_g = 0.68$ eV [17] ga tengligi bizning tadqiqod ishimizning ishonchligini tasdiqlaydi.

ELF tahlil. *DFT+U* usulida hisoblangan ELF xarita marganets va oltingugurt atomlari o'rtasida elektronlar seyrak joylashganligini kurish mumkin Bu esa atomlar o'rtasida ion bog'lanish xarakterini namoyon qiladi 3-rasm.



3-rasm. Alabandit (α -MnS) mineralining ELF xaritasi (*DFT+U*).

Xulosa.

Alabandit mineralining elektron va strukturaviy xossalarini zichlik funksional nazariyasi *DFT* va *DFT+U* yondashuvlari asosida tadqiq qilish orqali muhim ilmiy natijalarg olindi. Ikkala holatda ham alabandit mineralining magnit tabiati bir xil antiferromagnitni ko'rsatdi, atom magnit momenti esa bir biriga yaqin ammo uning elektron o'tkazuvchanlik tabiatini aniqlashda bir biridan keskin farq qilishi ma'lum bo'ldi. *DFT* natijalari o'rganilgan namuna uchun $E_g = 0$ eV bo'lib, metall tabiatga ega ekanligini ko'rsatdi. *DFT+U* esa $E_g = 0.62-0.67$ eV qiymatga egaligini kursatib yarimo'tkazgich xususiyatlarini namoyon qildi. Demak α -MnS strukturas uchun *DFT+U* usulining *DFT* ga nisbatan aniqligi yuqoriligi namoyon bo'ldi.

α -MnS ning ELF (Electron Localization Function) xaritalariga ko'ra Mn va S atomlari orasida ion bog'lanish dominantlik qilishi anqlandi.

ADABIYOTLAR

1. Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, Н.И. Киселев, Д.А. Великанов, А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ 69, 12, 949 (1999).
2. И.С. Эдельман, О.Б. Романова, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, В.В. Марков. Анизотропия оптического поглощения α -MnS, Физика твердого тела, 2001, том 43, вып. 8
3. Ferretti, A. M., Mondini, S., & Ponti, A. (2016). Manganese sulfide (MNS) nanocrystals: Synthesis, properties, and Applications. In IntechOpen eBooks. <https://doi.org/10.5772/65092>
4. Ferretti, A. M.; Mondini, S.; Ponti, A. Manganese Sulfide (MnS) Nanocrystals: Synthesis, Properties, and Applications. Advances in Colloid Science; Elsevier, 2017; pp 121–123.
5. Alanazi, A. M., McNaughton, P. D., Alam, F., Vitorica-Yrezabal, I. J., Whitehead, G. F. S., Tuna, F., O'Brien, P., Collison, D., & Lewis, D. J. (2021). Structural Investigations of α -MnS Nanocrystals and Thin Films Synthesized from Manganese(II) Xanthates by Hot Injection, Solvent-Less Thermolysis, and Doctor Blade Routes. ACS Omega, 6(42), 27716–27725. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02907>
6. Yang, X.; Wang, Y.; Wang, K.; Sui, Y.; Zhang, M.; Li, B.; Ma, Y.; Liu, B.; Zou, G.; Zou, B. Polymorphism and Formation Mechanism of Nanobipods in Manganese Sulfide Nanocrystals Induced by Temperature or Pressure. J. Phys. Chem. C 2012, 116, 3292–3297.
7. Yang, X.; Wang, Y.; Sui, Y.; Huang, X.; Cui, T.; Wang, C.; Liu, B.; Zou, G.; Zou, B. Size-Controlled Synthesis of Bifunctional Magnetic and Ultraviolet Optical Rock-Salt MnS Nanocube Superlattices. Langmuir 2012, 28, 17811–17816.

8. Kavcı, O., & Cabuk, S. (2014). First-principles study of structural stability, elastic and dynamical properties of MnS. *Computational Materials Science*, 95, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.022>
9. L.I. Ryabinkina, G.V. Loseva. *Phys. Stat. Sol. (a)* 80, k179 (1983).
10. Gilbert, T. L. (1975). Generalized Kohn-Sham system in one-matrix functional theory. *Physical Review B*, 12(12), 2111–2113.
11. Brockherde, F., Vogt, L., Li, L., Tuckerman, M. E., Burke, K., & Müller, K. -R. (2017). By-passing the Kohn-Sham equations with machine learning. *Journal of Chemical Physics*, 146(16), 164105.
12. Jain A., Ong S.P., Hautier G. et al. The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // *APL Materials*. – 2013. – Vol. 1. – P. 011002. DOI: [10.1063/1.4812323], <https://doi.org/10.1063/1.4812323>
13. Materials Project Database. MnS (mp-2065, Fm3m). URL:(<https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-2065>) (access date: 20.02.2025).
14. Giannozzi, P., et al. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics Condensed Matter*, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8f79>
15. C. P. Grimes, F. J. Himpsel, and G. M. S. Kuo, "Electron localization function (ELF) and its role in understanding chemical bonding in transition metal compounds," *J. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 14, pp. 6521-6529, Apr. 2004, <https://doi.org/10.1063/1.1704304>.
16. K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
17. Abdullahi, Y. Z. (2024). Role of inter-site hubbard interactions in MnS Monolayer: DFT+U+V investigation. *GAZI UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE*, 37(3), 1552–1559. <https://doi.org/10.35378/gujs.1307490>