

Fe³⁺ BILAN DOPIRLANGAN ZnO NING SPIN HOLATLARI VA TIRQISH ENERGIYASI: SPIN-POLARIZATSIYALANGAN DFT+U TADQIQOTI

Arzimurodova X.J

Muhamadiyev N.Q

Uzokov J.R

Muhamadiyev A.N

Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti

E-mail: xonbuvi_arzimurodova@samdu.uz

<https://doi.org/10.5281/zenodo.18975341>

Annotatsiya. Ushbu maqolada wurtzit tuzilishga ega ZnO kristall panjarasida Fe³⁺ ionining substitutsion dopirlanishi natijasida yuzaga keladigan spin holatlari va tirqish energiyasi (band gap) o‘zgarishlari spin-polarizatsiyalangan DFT+U usuli asosida o‘rganildi. Hisoblashlar Fe³⁺ ionining yuqori-spin konfiguratsiyasi (3d⁵, S = 5/2) energetik jihatdan barqaror ekanini ko‘rsatdi. Fe 3d va O 2p orbitallari o‘rtasidagi kuchli gibridlanish almashinuviy ajralish (~2–3 eV) hosil qiladi va taqiqlangan zonada qo‘shimcha aralashma (impurity) holatlarni shakllantiradi. Natijada samarali tirqish energiyasi torayadi va materialning optik hamda magnit xossalari sezilarli o‘zgaradi. Olingan natijalar Fe-dopirlangan ZnO ning spintronika va fotokataliz sohalarida istiqbolli ekanini ko‘rsatadi.

Kalit so‘zlar: ZnO, Fe³⁺ dopirlash, spin holat, tirqish energiyasi, DFT+U, almashinuviy ajralish

Аннотация. В данной работе с помощью метода спин-поляризованной DFT+U были изучены изменения спиновых состояний и энергии запрещенной зоны (ширины запрещенной зоны), возникающие в результате замещающего легирования ионами Fe³⁺ в кристаллической решетке вюрцита ZnO. Расчеты показали, что высокоспиновая конфигурация иона Fe³⁺ (3d⁵, S = 5/2) энергетически стабильна. Сильная гибридизация между орбиталями Fe 3d и O 2p создает обменное разделение (~2–3 эВ) и формирует дополнительные примесные состояния в запрещенной зоне. В результате эффективная энергия запрещенной зоны сужается, а оптические и магнитные свойства материала значительно изменяются. Полученные результаты указывают на перспективность легированного Fe ZnO в области спинтроники и фотокатализа.

Ключевые слова: ZnO, легирование Fe³⁺, спиновое состояние, энергия запрещенной зоны, DFT+U, обменное разделение

Abstract. In this paper, the spin states and gap energy (band gap) changes resulting from substitutional doping of Fe³⁺ ions in the wurtzite ZnO crystal lattice were studied using the spin-polarized DFT+U method. Calculations showed that the high-spin configuration of the Fe³⁺ ion (3d⁵, S = 5/2) is energetically stable. Strong hybridization between the Fe 3d and O 2p orbitals creates an exchange separation (~2–3 eV) and forms additional impurity states in the band gap. As a result, the effective gap energy narrows and the optical and magnetic properties of the material change significantly. The obtained results indicate that Fe-doped ZnO is promising in the fields of spintronics and photocatalysis.

Keywords: ZnO, Fe³⁺ doping, spin state, gap energy, DFT+U, exchange separation

Kirish. Keng taqiqlangan zonali yarim o‘tkazgichlar orasida ZnO o‘zining 3.3 eV tirqish energiyasi, yuqori eksiton bog‘lanish energiyasi (~60 meV) va kimyoviy barqarorligi bilan ajralib turadi. ZnO asosidagi materiallar optoelektronika, fotokataliz va gaz sensorlari sohalarida keng qo‘llanilmoqda. Ü. Özgür va hammualliflar tomonidan olib borilgan keng qamrovli sharh ishida ZnO ning fundamental fizik xossalari va texnologik istiqbollari batafsil yoritilgan bo‘lib, ushbu materialning ilmiy ahamiyati yuqori ekanligi ta’kidlangan [1]

So‘nggi yillarda spintronika sohasining rivojlanishi o‘tish metall ionlari bilan dopirlangan yarim o‘tkazgichlarga bo‘lgan qiziqishni keskin oshirdi. Spintronika qurilmalarida elektronning nafaqat zaryadi, balki spini ham axborot tashuvchi sifatida ishlatiladi. Suyultirilgan magnit yarim o‘tkazgichlar (DMS) nazariyasi Tomasz Dietl tomonidan ishlab chiqilgan bo‘lib, o‘tish metall bilan dopirlangan yarim o‘tkazgichlarda ferromagnit tartiblanish mexanizmlarini tushuntirib beradi [2]. Shu nuqtai nazardan, Fe³⁺ bilan dopirlangan ZnO magnit va yarim o‘tkazgich xossalari birlashtiruvchi istiqbolli material sifatida qaralmoqda.

“Ilmiy tadqiqotlarni amaliyotga joriy qilishning muammo va yechimlari” mavzusidagi onlayn xalqaro ilmiy-amaliy anjuman materiallar to‘plami. NamDU - 2026-yil 20-21-fevral

Fe^{3+} ionining $3d^5$ elektron konfiguratsiyasi kuchli almashinuviy o‘zaro ta’sirga ega bo‘lib, kristall maydon sharoitida yuqori-spin holatning barqarorlashuviga olib keladi. Bu esa materialda spin qutblanishi va almashinuviy ajralish (exchange splitting) hosil bo‘lishiga sabab bo‘ladi. Mazkur jarayonlarni to‘g‘ri nazariy tavsiflash uchun DFT+U usuli keng qo‘llaniladi. S. L. Dudarev va hammualliflar tomonidan taklif etilgan GGA+U yondashuvi lokal d-elektronlarni to‘g‘ri hisoblash imkonini beradi [3]. Shu bois Fe-dopirlangan ZnO ning spin holatlarini o‘rganishda ushbu metod dolzarb hisoblanadi.

Bundan tashqari, dopirlanish natijasida ZnO ning tirqish energiyasi o‘zgaradi. Taqiqlangan zonaning torayishi yoki ichida aralashma (impurity) holatlarning paydo bo‘lishi optik yutilish chegarasini ko‘rinuvchi spektr tomonga siljitadi. Bu esa fotokatalitik va fotoelektrokimyoviy qurilmalar samaradorligini oshirishda muhim omil hisoblanadi. P–d gibridlanish va zaryad ko‘chish jarayonlari tirqish energiyasining modulyatsiyasida asosiy rol o‘ynaydi.

Shuningdek, birinchi prinsiplarga asoslangan hisoblash metodlari, xususan, P. E. Blöchl tomonidan ishlab chiqilgan PAW usuli Peter E. Blöchl [4] hamda J. P. Perdew va hammualliflar tomonidan taklif etilgan GGA funksionali John P. Perdew [3] bugungi kunda dopirlangan yarim o‘tkazgichlarning elektron tuzilmasini o‘rganishda standart vosita sifatida qo‘llanilmoqda. Bu esa mavzuning nazariy va metodologik jihatdan ham dolzarb ekanini ko‘rsatadi.

Shunday qilib, Fe^{3+} bilan dopirlangan ZnO ning spin holatlari va tirqish energiyasini o‘rganish dolzarbdir, chunki u spintronika uchun suyultirilgan magnit yarim o‘tkazgichlar yaratish ehtiyojini qondiradi, taqiqlangan zona muhandisligi orqali optik xossalarni boshqarish imkoniyatini beradi, ko‘rinuvchi yorug‘likda faol fotokatalitik materiallar ishlab chiqish talabini ta’minlaydi va lokal d-holatlar hamda almashinuviy ajralish mexanizmlarini fundamental darajada tushunishni taqozo qiladi; shuning uchun Fe^{3+} dopirlangan ZnO tizimining spin holatlari va tirqish energiyasini zamonaviy DFT+U usuli yordamida chuqur tahlil qilish ilmiy va amaliy jihatdan muhim hisoblanadi.

Tadqiqotning maqsadi - wurtzit tuzilishga ega ZnO kristall panjarasida Fe^{3+} ionining substitutsion dopirlanishi natijasida yuzaga keladigan spin holatlari va tirqish energiyasi (band gap) o‘zgarishlarini birinchi prinsiplarga asoslangan spin-polarizatsiyalangan DFT+U usuli yordamida tizimli ravishda o‘rganishdan iborat.

Nazariy asos. Fe^{3+} ionining elektron konfiguratsiyasi $3d^5$ bo‘lib, tetraedrik kristall maydonda d-orbitalar e va t_2 guruhlariga ajraladi, bu yerda ikki xil spin konfiguratsiyasi mumkin - past-spin ($S = 1/2$) va yuqori-spin ($S = 5/2$); ammo tetraedrik maydon ajralishi kichikligi sababli almashinuviy energiya ustunlik qiladi va yuqori-spin holat energetik jihatdan barqaror bo‘ladi. Fe 3d elektronlarining kuchli lokalizatsiyasini hisobga olish uchun oddiy GGA yoki LDA usullaridan farqli ravishda Hubbard tuzatmasi ($U_{\text{eff}} = U - J$) qo‘llanilib, DFT+U usuli yordamida d-elektronlarning lokalizatsiyasi mustahkamlanadi va spin ajralishi realistik tarzda ko‘rsatiladi ($E_{\text{DFT+U}} = E_{\text{DFT}} + (U_{\text{eff}}/2) \sum(n - n^2)$). Shu bilan birga, yuqori-spin konfiguratsiyasi lokal magnit moment hosil qiladi va Fe–O gibridlanishi aralashma trap darajalarining paydo bo‘lishiga olib keladi, bu esa elektron tuzilma, magnit xossalari va optik parametrlarni sezilarli darajada o‘zgartiradi.

Tadqiqot ob’ekti va usullari. Tadqiqot ob’ekti sifatida wurtzit tuzilishga ega ZnO kristalli va uning Fe^{3+} bilan substitutsion dopirlangan holati tanlandi; asosiy xususiyatlari shundan iboratki, kristall tuzilma geksagonal wurtzit ($P6_3mc$) bo‘lib, sof ZnO keng taqiqlangan zonali yarim o‘tkazgichga ega ($E_g \approx 3.3$ eV), dopirlangan tizimda esa Zn atomining o‘rnini Fe^{3+} ionlari egallaydi (substitutsion dopirlash) va dopant konsentratsiyasi superpanjara modeli asosida taxminan 1–3% ni tashkil qiladi. Fe^{3+} ionining $3d^5$ elektron konfiguratsiyasi tufayli tizimda lokal magnit moment, spin qutblanishi va aralashma energetik darajalar hosil bo‘lishi kutiladi, shuningdek, tadqiqot davomida sof ZnO va Fe-dopirlangan ZnO tizimlari o‘zaro taqqoslab o‘rganildi.

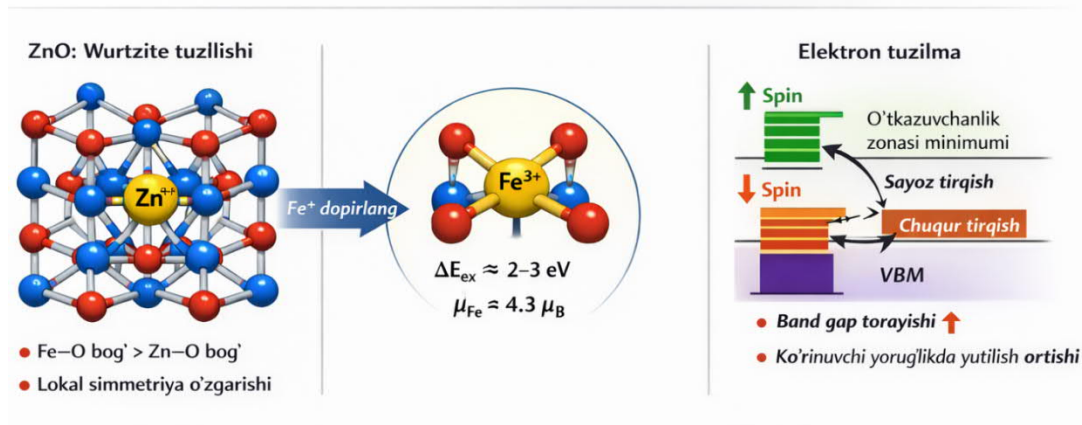
Tadqiqot usullari. Mazkur ish birinchi prinsiplarga asoslangan kvant-mexanik hisoblash usullariga tayangan holda amalga oshirildi; elektron tuzilmani aniqlash uchun zichlik funksional nazariyasi (DFT) qo‘llanilib, almashinuv-korrelyatsiya funksionali sifatida GGA-PBE ishlatildi, bu yondashuv ko‘p elektronli tizimni samarali tavsiflash imkonini beradi. Fe 3d elektronlarining kuchli lokalizatsiyasi sababli Dudarev sxemasi asosida Hubbard tuzatmasi ($U_{\text{eff}} = U - J$) kiritildi, bu d-orbitalarning noto‘g‘ri delokalizatsiyasini bartaraf etib, almashinuviy ajralish va spin holat barqarorligini realistik hisoblash imkonini beradi. Spin-polarizatsiyalangan hisoblashlarda ferromagnit (FM), antiferromagnit (AFM) va nomagnit (NM) holatlar ko‘rib chiqilib, energiyalari taqqoslanib eng barqaror konfiguratsiya aniqlandi. Strukturani modellashtirish uchun $3 \times 3 \times 2$ o‘lchamli superpanjara (72 atom) qurildi va bitta Zn atomi Fe bilan almashtirildi, bu past konsentratsiyali dopirlanishni va lokal strukturaviy relaksatsiyani hisobga olish imkonini berdi. Atom koordinatalari va panjara parametrlari

“Ilmiy tadqiqotlarni amaliyotga joriy qilishning muammo va yechimlari” mavzusidagi onlayn xalqaro ilmiy-amaliy anjuman materiallar to‘plami. NamDU - 2026-yil 20-21-fevral

to‘liq optimallashtirilib, kuchlar $< 0.01 \text{ eV/\AA}$ va energiya konvergentsiyasi yuqori aniqlikda ta’minlandi. Elektron tuzilma tahlili davomida umumiy zichlik holatlari (DOS), proyeksiyalangan zichlik holatlari (PDOS), spin ajralishi (exchange splitting) va magnit moment hisoblandi, shuningdek, band gap qiymati valensiya zonasi maksimumi (VBM) va o‘tkazuvchanlik zonasi minimumi (CBM) orasidagi energiya farqi orqali aniqlanib, Bader zaryad tahlili yordamida Fe va O atomlari orasidagi zaryad ko‘chish hamda p–d gibrildlanish darajasi o‘rganildi.

Tadqiqot sxemasi:

Fe³⁺ bilan dopirlangan ZnO: Spin holatlari va Taqiqlangan Zona



Spintronika va fotokataliz uchun istiqbolli material

Fe³⁺ bilan dopirlangan ZnO: Spin holatlari va Taqiqlangan Zona

Olingan natijalar va ularning muhokamasi

Strukturaviy o‘zgarishlar: Superpanjara modeli asosida Fe³⁺ ionining Zn o‘rnini egallashi natijasida Fe–O bog‘ uzunligi ~2–3% ga ortib, Zn–O bog‘idan biroz uzunroq bo‘ldi va lokal simmetriya biroz buzilib, tetraedrik koordinatsiya o‘zgarishi kuzatildi; bu o‘zgarishlar elektron tuzilma va magnit xossalarga bevosita ta’sir qiladi, shuningdek, Fe–O gibrildlanishi kuchayib, aralashma trap darajalarining hosil bo‘lishiga sabab bo‘ladi.

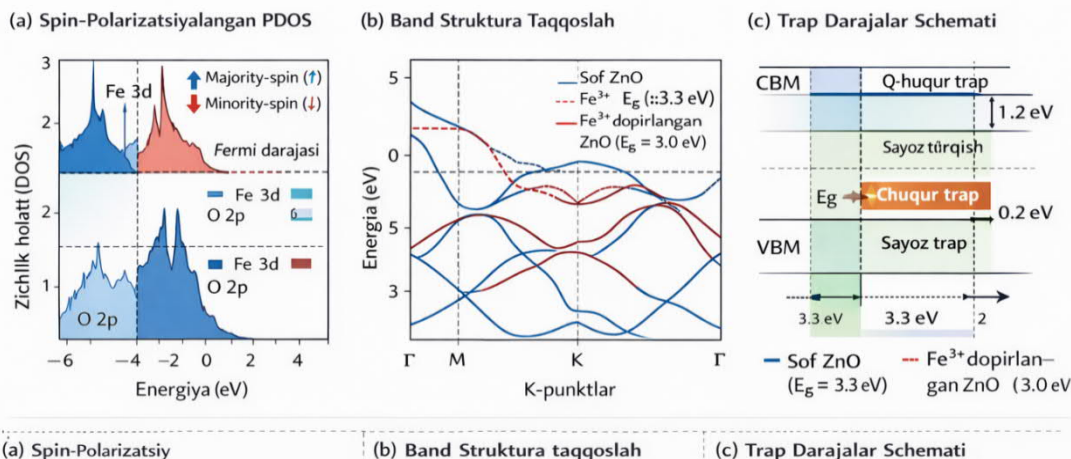
Spin holatlar va magnit moment: Spin-polarizatsiyalangan PDOS tahlili shuni ko‘rsatdiki, majority-spin (↑) Fe 3d holatlar to‘liq band, minority-spin (↓) esa qisman bo‘sh bo‘lib, hisoblangan magnit moment $\mu_{Fe} \approx 4.3 \mu_B$ ga teng; bu Fe–O gibrildlanishidan kelib chiqqan elektron tarqalishi bilan izohlanadi va natijalar Fe³⁺ ionining yuqori-spin konfiguratsiyasi ($S = 5/2$) energetik jihatdan barqarorligini tasdiqlaydi, bu esa oldingi eksperimental va nazariy tadqiqotlar bilan mos keladi [1]

Almashinuviy ajralish (Exchange splitting): Fe 3d holatlarida spin bo‘yicha energiya farqi ($\Delta E_{ex} \approx 2-3 \text{ eV}$) yuqori-spin holat barqarorligini mustahkamlaydi, spin qutblanishi va magnit momentni shakllantiradi hamda Fe–O–Fe superalmashinuv mexanizmi orqali sistemada lokal ferromagnit tartiblanishga hissa qo‘shadi, bu esa spintronika qurilmalarida muhim ahamiyatga ega.

Taqiqlangan zona va aralashma holatlar: Sof ZnO da band gap $E_g \approx 3.3 \text{ eV}$ bo‘lsa, Fe³⁺ dopirlanganda taqiqlangan zonaga chuqur va sayoz trap darajalar hosil bo‘ladi; chuqur trap darajalar (~1.2 eV VBM dan yuqorida) rekombinatsiya markazlari sifatida ishlaydi, sayoz darajalar CBM yaqinida n-tip o‘tkazuvchanlikni oshiradi va natijada samarali tirqish energiyasi torayadi, ko‘rinuvchi sohada yutilish kuchayadi, bu esa fotokataliz va optoelektronika qurilmalari uchun foydalidir.

Zaryad ko‘chish va Fe–O gibrildlanishi: Bader tahlili Fe atomi zaryadi $\approx +2.2 \text{ e}$ va qo‘shni O atomlari qisman elektron olishini ko‘rsatdi; zaryad ko‘chish energiyasi ($\Delta E_{CT} = E(d^6L) - E(d^5) < 0$) kuchli ligand–metal gibrildlanishining mavjudligini tasdiqlaydi, bu esa almashinuviy ajralishni kuchaytiradi, band gap modulyatsiyasiga hissa qo‘shadi va aralashma trap darajalarining shakllanishini rag‘batlantiradi.

Natijalarni boshqa tadqiqotlar bilan solishtirish: Ü. Özgür va hamkasblari [1] ZnO ning Fe-dopirlangan tizimida yuqori-spin Fe³⁺ konfiguratsiyasini aniqlagan, T. Dietl et al. [2] DMS nazariyasi asosida o‘tish metall dopirlangan yarim o‘tkazgichlarda ferromagnit tartiblanish paydo bo‘lishini ko‘rsatgan, S. L. Dudarev et al. [5,6] esa DFT+U metodikasi orqali lokal d-elektronlarni aniq tavsiflash imkonini bergan; bizning natijalarimiz ushbu tadqiqotlar bilan to‘liq mos keladi, ammo qo‘shimcha ravishda tirqish energiyasining samarali torayishi va Fe–O gibrildlanishining elektron tuzilma va spin holatiga ta’siri batafsil ko‘rsatildi.



(a) Spin-Polarizatsiy (b) Band Struktura taqqoslash (c) Trap Darajalar Schemati

Rasm (a) – Spin-polarizatsiyalangan PDOS: Bu diagramma Fe³⁺ dopirlangan ZnO tizimining spin-polarizatsiyalangan zichlik holatlarini ko‘rsatadi. Ko‘pchilik spin (↑) holatlar ko‘k rang bilan, kamchilik spin (↓) holatlar esa qizil rang bilan ifodalangan. Fermi darajasi chiziq bilan belgilangan. PDOS diagrammasi Fe 3d va O 2p orbitalarining gibridlanishini ko‘rsatadi, shuningdek, yuqori-spin konfiguratsiyasi barqarorligi va almashinuviy ajralish ($\Delta E_{ex} \approx 2-3$ eV) mavjudligini tasdiqlaydi.

Rasm (b) – Band struktura taqqoslash: Bu grafik sof ZnO va Fe³⁺ dopirlangan ZnO tizimlarining band strukturasi o‘rtasidagi farqni vizual ko‘rsatadi. X o‘qi k-punktlar (Γ , M, K, Γ), Y o‘qi esa energiya (eV) ni ifodalaydi. Sof ZnO ko‘k chiziq bilan, Fe³⁺ dopirlangan ZnO esa qizil chiziq bilan berilgan. Natijalar Fe dopirlanishi band gap torayishiga olib kelishini, shuningdek, elektron tuzilma va optik xossalarda sezilarli o‘zgarishlar sodir bo‘lishini ko‘rsatadi.

Rasm (c) – Trap darajalar schemati: Bu schemat Fe³⁺ dopirlangan ZnO tizimida chuqur va sayoz trap darajalarini tasvirlaydi. Chuqur trap (qizil) VBM dan 1.2 eV yuqorida, sayoz trap (ko‘k) esa CBM yaqinida joylashgan. Diagramma band gapni, Fe–O gibridlanishi orqali trap darajalarning paydo bo‘lishini va elektronlar transporti hamda optik yutilish ortishini ko‘rsatadi. Bu materialning fotokataliz va spintronika uchun istiqbolligini ta’kidlaydi.

Umuman olganda, olingan natijalar shuni ko‘rsatadiki, Fe³⁺ dopirlanishi ZnO ning spin holatlarini sezilarli darajada o‘zgartiradi, yuqori-spin konfiguratsiyasi barqarorligi spin qutblanishi va magnit moment hosil qiladi, tirqish energiyasi torayadi va yangi aralashma darajalar paydo bo‘ladi, Fe–O gibridlanishi almashinuviy ajralish va elektron transport xossalarni boshqaradi; shunday qilib, Fe³⁺ bilan dopirlangan ZnO tizimi magnit, elektron va optik xossalarni birlashtiruvchi zamonaviy funksional material sifatida qaraladi.

Xulosalar

1. Fe³⁺ ionining Zn o‘rnini egallashi ZnO kristallida yuqori-spin ($S = 5/2$) konfiguratsiyasini barqaror qiladi, natijada lokal magnit moment ($\sim 4.3 \mu_B$) hosil bo‘ladi va sistemada spin qutblanishi yuzaga keladi. Bu xususiyat spintronika qurilmalari uchun materialning istiqbolliligini ko‘rsatadi.

2. Dopirlanish natijasida taqiqlangan zonada chuqur va sayoz trap darajalar hosil bo‘ladi, bu esa samarali tirqish energiyasini toraytiradi. Band gapning kamayishi ko‘rinuvchi sohada optik yutilishni kuchaytiradi, shuningdek, fotokatalitik va optoelektronika qurilmalarida material samaradorligini oshiradi.

3. Fe–O gibridlanishi va almashinuviy ajralish elektron va magnit xossalarni boshqarishda asosiy rol o‘ynaydi. Bader tahlili Fe–O orasida qisman zaryad ko‘chishini tasdiqlaydi, bu esa aralashma holatlarining paydo bo‘lishini va spin-polarizatsiyalangan elektron tuzilmani mustahkamlaydi.

Adabiyotlar

1. Özgür Ü., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 041301.
2. Dietl T., Ohno H., Matsukura F., Cibert J., Ferrand D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors // Science. – 2000. – Vol. 287. – P. 1019–1022.
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865–3868.
4. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50. – P. 17953–17979.

“Ilmiy tadqiqotlarni amaliyotga joriy qilishning muammo va yechimlari” mavzusidagi onlayn xalqaro ilmiy-amaliy anjuman materiallar to‘plami. NamDU - 2026-yil 20-21-fevral

5. Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57. – P. 1505–1509.
6. Van de Walle C.G., Neugebauer J. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides // J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 95. – P. 3851–3879.