

Электронное строение монокристаллических феррита висмута и гематита: рентгеноэлектронное исследование и расчет

© А.Т. Козаков¹, К.А. Гуглев¹, В.В. Илясов², И.В. Ершов², А.В. Никольский¹,
В.Г. Смотраков¹, В.В. Еремкин¹

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

² Донской государственный технический университет,
Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2010 г.)

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с монохроматизацией рентгеновского излучения AlK_{α} -линии на приборе ESCALAB 250 с поверхности монокристаллов $BiFeO_3$ и Fe_2O_3 получены рентгеноэлектронные спектры внутренних уровней и валентных полос. Полнопотенциальным методом псевдопотенциала в рамках теории функционала плотности (программный пакет Quantum-Espresso) выполнены *ab initio* расчеты. Расчеты зонной структуры, полных и парциальных плотностей электронных состояний проведены для систем $BiFeO_3$ и Fe_2O_3 . Сравнение теоретических и экспериментальных результатов показало хорошее согласие теории и эксперимента.

Работа выполнена в рамках бюджетной тематики НИИ физики ЮФУ.

1. Введение

Феррит висмута $BiFeO_3$ является наиболее известным сегнетомагнетиком (мультиферроиком), сочетающим в себе сегнетоэлектрические и магнитные свойства. Он относится к структурному типу перовскита и при комнатной температуре имеет ромбоэдрически искаженную прототипическую ячейку с пространственной группой симметрии $R3c$. На ромбоэдрическую элементарную ячейку приходится две формульные единицы [1]. Температура перехода из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние составляет $T_c = 830^\circ C$, а из антиферромагнитного в парамагнитное — $T_N = 370^\circ C$ [2].

Гематит (α - Fe_2O_3) имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру корунда с Fe^{3+} -катионами, расположенными в искаженном кислородном октаэдре ромбоэдрической решетки [3,4]. Расстояния между железом, расположенным приблизительно в центре октаэдра, и атомами кислорода, которые смещены от позиции правильного октаэдра, по разным данным составляют 1.95–1.945 и 2.08–2.11 Å [3,4].

Кристаллическую структуру $BiFeO_3$ можно представить как состоящую из октаэдрических комплексов FeO_6 , соединенных вершинами, с расположенными в полостях между октаэдрами ионами висмута. Октаэдры значительно искажены, а ион Bi сильно сдвинут из центрального положения в сторону одного из ионов железа [5]. Атом железа также смещен относительно центра окружающего его октаэдра, так что он имеет три атома кислорода, расположенных на расстоянии 1.96 Å, и три — 2.11 Å. Из этих данных видно, что одна из существенных структурных единиц гематита (октаэдр FeO_6), практически не меняя своих размеров, образует структурную единицу феррита висмута.

Электронное строение феррита висмута $BiFeO_3$ в последние годы было предметом ряда теоретических и

экспериментальных исследований [5–13]. Большое число теоретических работ посвящено изучению электронной структуры $BiFeO_3$ и связи ее особенностей с его магнитоэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами [5–8,10,12,13]. В то же время имеется ограниченное число экспериментальных данных по электронному строению $BiFeO_3$ [9,11,13], в основном это рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры валентных полос [9,11]. Рентгеноэлектронные данные по нашим сведениям пока отсутствуют.

По электронному строению оксидов железа, в том числе α - Fe_2O_3 , также имеется ряд экспериментальных и теоретических работ [11,14–18], причем теоретический подход к объяснению деталей валентной полосы варьируется от зонного метода [15–17] до расчета мультиплета от конечных состояний, возникающих при удалении электрона из валентной полосы [18].

Целью настоящей работы является исследование электронного строения $BiFeO_3$ и α - Fe_2O_3 в рамках одного эксперимента методом рентгеноэлектронной спектроскопии и одного теоретического подхода — *ab initio* расчета электронной структуры методом функционала плотности.

2. Эксперимент

Приготовление однофазного $BiFeO_3$ затруднено из-за сложности фазовой диаграммы системы Bi_2O_3 – Fe_2O_3 , допускающей формирование еще двух бинарных соединений $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{39}$ [19,20], летучести Bi_2O_3 выше точки своего плавления [21] и термодинамической нестабильности $BiFeO_3$ на воздухе в отсутствие равновесного раствора-расплава Bi_2O_3/Fe_2O_3 [20]. По данным [22,23] $BiFeO_3$ разлагается начиная с $700^\circ C$.

Согласно [20], скорость разложения зависит от множества факторов, таких как температура, время выдержки при заданной температуре, скорость нагрева, число дислокаций на поверхности, соотношение поверхности и объема, пористость и размер зерна керамики и т.д. В частности, при термической обработке тонкодисперсных (~ 120 nm) порошков, полученных золь-гель-методом [24], процесс разложения BiFeO_3 с образованием $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ происходит уже при 600°C . По этим причинам для исследования BiFeO_3 желательнее использовать монокристаллы. Кристаллизация из раствора-расплава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ приводит к формированию дендритных форм [25,26]. Добавление Bi_2O_3 позволяет снизить температуру выращивания, однако не меняет габитус кристаллов, при этом увеличение времени кристаллизации способствует формированию $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [27]. Кристаллы BiFeO_3 псевдокубического габитуса могут быть получены из раствора-расплава 0.756 wt.% $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}0.179$ wt.% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}0.065$ wt.% NaCl [28,29].

В качестве объектов исследования использовались монокристаллы кубической формы с размером ребра ~ 1 mm, выращенные в температурном диапазоне кристаллизации $930\text{--}820^\circ\text{C}$ по методике, описанной в [28]. Из раствора-расплава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ (89.6:7.7:2.7 wt.%), предложенного в [27], в диапазоне от 850 до 620°C при скорости охлаждения 5°C/h получены дендритные формы кристаллов BiFeO_3 . Кроме того, в интервале температур $1000\text{--}850^\circ\text{C}$ из системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ (82.4:13.1:4.5 wt.%) получены черные изометрические кристаллы Fe_2O_3 псевдокубического габитуса со структурой гематита.

Рентгеноэлектронные спектры с поверхности Fe_2O_3 и BiFeO_3 исследовались с помощью рентгеновского фотоэлектронного микроскопа ESCALAB 250. Возбуждение рентгеноэлектронных спектров осуществлялось с помощью монохроматизированного излучения AlK_α -линии. Абсолютный разрешимый интервал энергии составлял 0.5 eV, который определялся по $\text{Ag}3d_{5/2}$ -рентгеноэлектронной линии. Диаметр рентгеновского пятна на образце составлял $500\ \mu\text{m}$ и был достаточен для исследования полученных образцов. Для снятия положительной зарядки на образце использовались такие методы нейтрализации поверхности образца, как облучение образца совместно потоками медленных электронов и ионов. Свободная от загрязнений поверхность монокристалла создавалась скрайбированием монокристалла алмазным надфилем в вакууме в камере подготовки образца при давлении порядка $1 \cdot 10^{-6}$ Pa. Контроль состояния поверхности осуществлялся по форме $\text{Bi}4f$ -, $\text{O}1s$ -рентгеноэлектронных линий для феррита висмута и $\text{O}1s$ -рентгеноэлектронной линии для гематита. Содержание углерода на поверхности обоих монокристаллов было исчезающе малым: $\text{C}1s$ -рентгеноэлектронная линия едва превышала уровень фона. На рис. 1 приведены $\text{Bi}4f$ - и $\text{O}1s$ -рентгеноэлектронные линии с поверхности BiFeO_3 (рис. 1, *a* и *b* соответственно) и $\text{O}1s$ -рентгеноэлектронная линия Fe_2O_3 (рис. 1, *c*). По линиям дублета

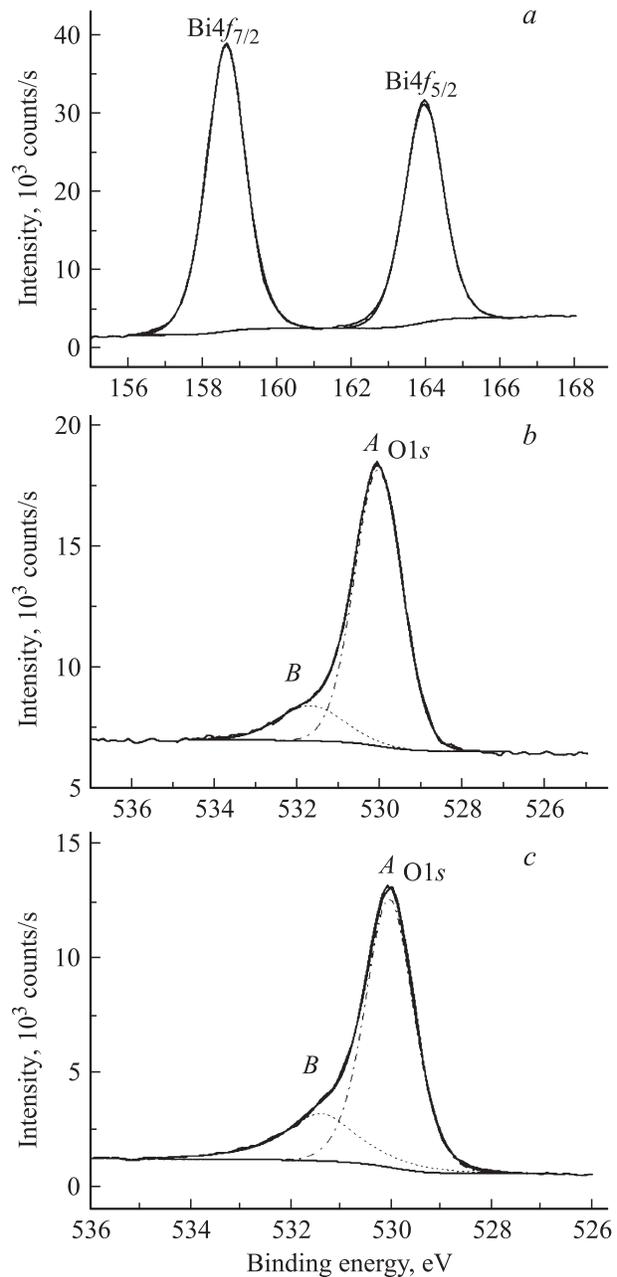


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры $\text{Bi}4f_{5/2,7/2}$ (*a*), $\text{O}1s$ (*b*) с чистой поверхности монокристалла BiFeO_3 и $\text{O}1s$ (*c*) с чистой поверхности монокристалла Fe_2O_3 .

$\text{Bi}4f_{5/2,7/2}$ видно, что висмут находится в одном химическом состоянии. Разложение на компоненты $\text{O}1s$ -линий свидетельствует о том, что наряду с линией кислорода *A* в связи с металлом имеется также компонента небольшой интенсивности *B* со стороны больших энергий связи, которую можно отнести к адсорбированному кислороду или поверхностным эффектам [30]. Независимо от интерпретации полагают, что количество кислорода, соответствующее интенсивности этой линии, не искажает результатов рентгеноэлектронных исследований [30]. Энергия связи $\text{Bi}4f_{7/2}$ -электронного уровня составляет

158.6 eV, что характеризует связь висмута с кислородом. Энергии связи $O1s$ -уровней в соединениях BiFeO_3 и Fe_2O_3 , равные 529.5 eV, характеризуют связь кислорода с металлами в феррите висмута и гематите.

Измеренный по рентгеноэлектронным спектрам элементный состав поверхности для монокристалла BiFeO_3 составляет: Bi — 20.2 at.%, Fe — 19.1 at.%, O — 60.7 at.%, т.е. соответствует формуле $\text{Bi}_{1.01}\text{Fe}_{0.96}\text{O}_{3.03}$; для Fe_2O_3 : Fe — 42.5 at.%, O — 57.5 at.%, или в виде формулы $\text{Fe}_{2.1}\text{O}_{2.9}$, что близко к составам соответственно феррита висмута и гематита.

3. Расчет плотности состояний

Ab initio расчеты были выполнены полнопотенциальным методом псевдопотенциала в рамках теории функционала плотности (программный пакет Quantum-Espresso) [31–33]. Проведены расчеты зонной структуры, полных и парциальных плотностей электронных состояний (DOS) для систем BiFeO_3 и Fe_2O_3 . При моделировании структуры BiFeO_3 использовалась гексагональная суперячейка с 30 базисными атомами, фрагмент которой представлен на рис. 2. В качестве расчетной ячейки Fe_2O_3 была выбрана примитивная ромбоэдрическая ячейка. Для описания электронно-ионного взаимодействия в обоих случаях использовались псевдопотенциалы, сохраняющие нормировку. Для обменно-корреляционных функционалов использовалось выражение в форме PBE [33] в рамках обобщенной градиентной

аппроксимации (GGA). Для разложения электронных волновых функций по плоским волнам была выбрана энергия обрезания, равная 950 eV. Для процедуры интегрирования в обратном пространстве использовалась сетка специальных k -точек, которая соответствовала 20 неэквивалентным векторам в неприводимой части зоны Бриллюэна для BiFeO_3 и 28 неэквивалентным векторам для Fe_2O_3 . Полученная общая плотность состояний хорошо согласуется с данными расчета [16]. Однако в [16] расчет сделан только в области от 0 до -5 eV, в то время как наш расчет дает как общую плотность валентных состояний гематита протяженностью до 10 eV, так и парциальные плотности состояний кислорода и железа. Расчет плотности состояний в большем энергетическом интервале позволяет провести более полное сравнение с экспериментом.

4. Обсуждение результатов

На рис. 3 приведены экспериментальный необработанный спектр валентной полосы монокристаллического Fe_2O_3 и рассчитанная плотность состояний. Ширина рентгеноэлектронного спектра валентной полосы по основанию составляет 8.7 eV, что на 0.6 eV уже, а тонкая структура спектра в области 0–9 eV лучше разрешена по сравнению с [18]. Полученный нами рентгеноэлектронный спектр валентной полосы гематита состоит из четырех максимумов, которые обозначены на рисунке A, B, C, D. Тонкая структура рентгеноэлектронного спектра монокристалла Fe_2O_3 , полученная в [18], также состоит из четырех особенностей. Энергетическое положение деталей тонкой структуры рентгеноэлектронного спектра валентной полосы монокристалла Fe_2O_3 относительно положения низкоэнергетического края в нашем эксперименте составляет: A — 1.3 eV, B — 3.3 eV, C — 5.6 eV, D — 11.9 eV. Соответствующие энергетические положения деталей тонкой структуры рентгеноэлектронного спектра валентной полосы монокристалла Fe_2O_3 , полученные в [18], равны 2.2, 4.8, 6.5, 12.2 eV. Максимум D является достаточно широким, и его точное положение определить трудно. Меньшая ширина основного максимума (8.7 eV) нашего спектра и лучше разрешенная тонкая структура объясняются тем, что наш эксперимент выполнялся с монохроматизированным рентгеновским излучением, а в [18] — с использованием немонохроматизированного излучения $\text{MgK}\alpha$ -линии. Разница в положении деталей тонкой структуры в нашем спектре и в спектре [18] объясняется разной подготовкой образцов для рентгеноэлектронного эксперимента. В [18] для того, чтобы избежать при съемке эффектов зарядки, монокристалл Fe_2O_3 нагревался на воздухе при $T = 1390^\circ\text{C}$ в течение 17 h, в результате чего в образце появилась фаза Fe_3O_4 в количестве около 10%. В камере образца поверхность монокристалла обрабатывалась алмазным надфилем. Мы также обрабатывали поверхность монокристалла в вакууме алмазным надфилем, а для устранения эффектов зарядки использовали возможности прибора, которые отсутствовали в

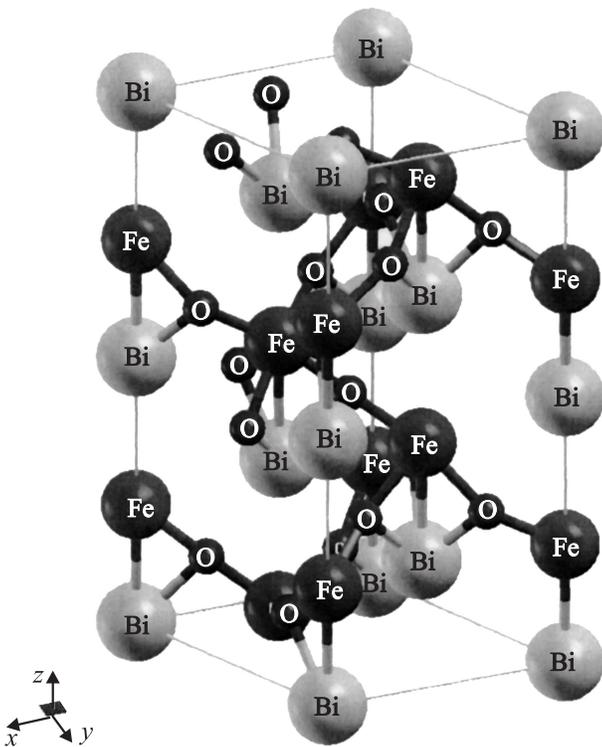


Рис. 2. Фрагмент структуры BiFeO_3 , используемый при расчете.

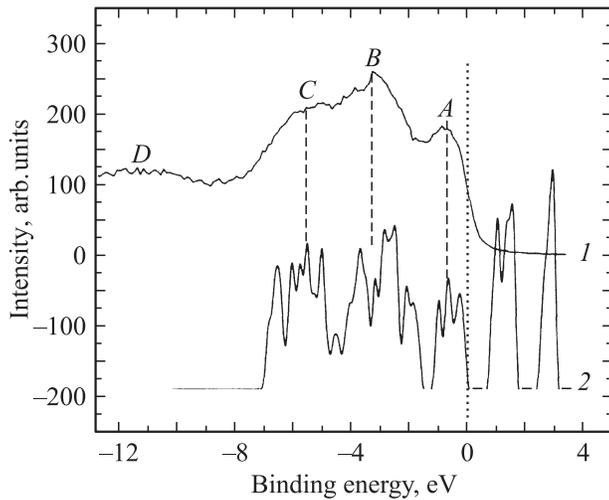


Рис. 3. Экспериментальный рентгеновский фотоэмиссионный спектр монокристалла Fe_2O_3 (1), сопоставленный с рассчитанной общей плотностью состояний валентной зоны (2).

приборе [18]. Это означает, что нами измерялся спектр с поверхности только монокристаллического Fe_2O_3 без примеси Fe_3O_4 .

На рис. 3 плотность состояний совмещена с экспериментальным спектром так, чтобы уровень Ферми, совмещенный с низкоэнергетическим краем рассчитанной валентной зоны, проходил через середину низкоэнергетического склона экспериментального спектра. Первые три максимума (A, B, C) при выбранном совмещении хорошо согласуются с соответствующими тремя максимумами в рассчитанной плотности состояний. Максимум D зонным расчетом не воспроизводится. Как следует из [18], его происхождение определяется мультиплетом конечного состояния конфигурации $\text{Fe}3d^4$. В работе [18] оспаривается возможность описания и верхней части валентной полосы в области 0–9 eV в зонном приближении. Согласно [18], основной вклад в эту область дают конечные состояния мультиплета конфигурации $d^5\bar{L}$ где \bar{L} — обозначает экранирующий заряд с лигандов, которыми являются атомы кислородного окружения. Согласие энергетического положения максимумов A, B, C в экспериментальном спектре с соответствующими максимумами в рассчитанной нами плотности состояний свидетельствует о том, что электронная структура гематита может быть достаточно хорошо описана и в зонном приближении. На рис. 4 сопоставлены исправленный на фон рентгеноэлектронный спектр валентной полосы Fe_2O_3 и парциальные плотности состояний $\text{Fe}3d$ - и $\text{O}2p$ -электронных состояний. Видно, что $\text{Fe}3d$ - и $\text{O}2p$ -электронные состояния сильно гибридизованы и в валентной полосе нельзя выделить области, формируемые электронными состояниями либо только железа, либо кислорода. В то же время в каждой из областей валентной полосы, занятой p -состояниями кислорода и d -состояниями железа, вклад состояний

железа приблизительно в 2 раза больше. Сечения ионизации $\text{Fe}3d$ -электронов больше примерно в 1.3 сечений ионизации $\text{O}2s$ -электронов [34]. В целом, эта оценка позволяет определить, что вклад $\text{Fe}3d$ -электронных состояний в экспериментальный спектр более чем в 2.5 раза превышает вклад $\text{O}2s$ -электронов. Общая ширина рассчитанной плотности занятых состояний составляет около 7.2 eV, что с учетом экспериментального уширения хорошо согласуется с шириной главного максимума рентгеноэлектронного спектра. Рассчитанная ширина запрещенной зоны составляет 0.85 eV, в то время как экспериментально определенная величина значительно больше 2–2.7 eV [18]. Таким образом, расчет достаточно хорошо описывает главный максимум по энергетической ширине, по количеству и положению деталей тонкой структуры A, B, C. В расчете не воспроизводится широкая диффузная структура D, которая, согласно [18], происходит от мультиплета конечных состояний конфигурации $\text{Fe}3d^4$.

В основном состоянии $R3c$ -структуры местоположение Vi существенно разупорядочено так, что только 6 из 12 атомов кислорода, окружающих Vi, еще остаются ближайшими соседями [5]. Эти три лежащие в одной плоскости атома кислорода находятся на расстоянии 2.27 Å, а три других — на расстоянии 2.51 Å. Ближайший к атому железа атом висмута находится на расстоянии 3.06 Å, остальные — на расстояниях от 3.3 до 3.87 Å, т. е.

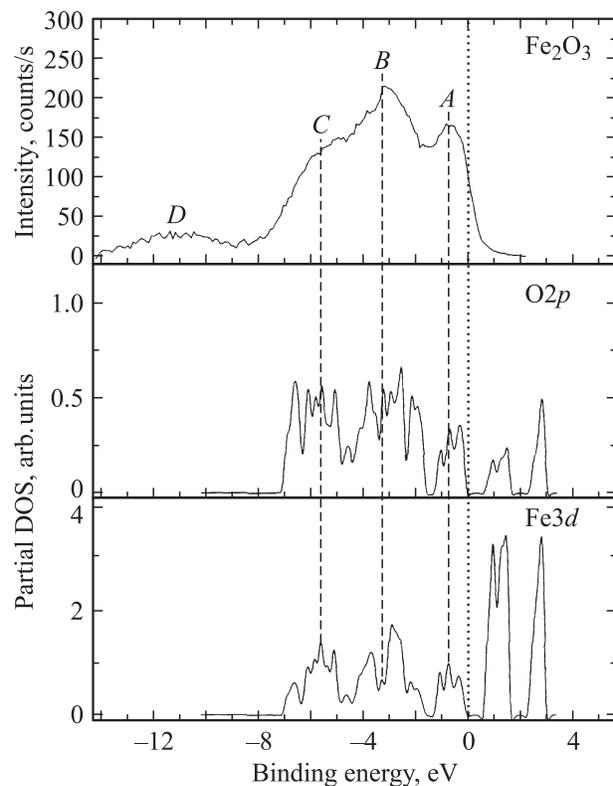


Рис. 4. Экспериментальный рентгеновский фотоэмиссионный спектр валентной полосы Fe_2O_3 после вычитания фона, сопоставленный с рассчитанными парциальными плотностями состояний валентной полосы.

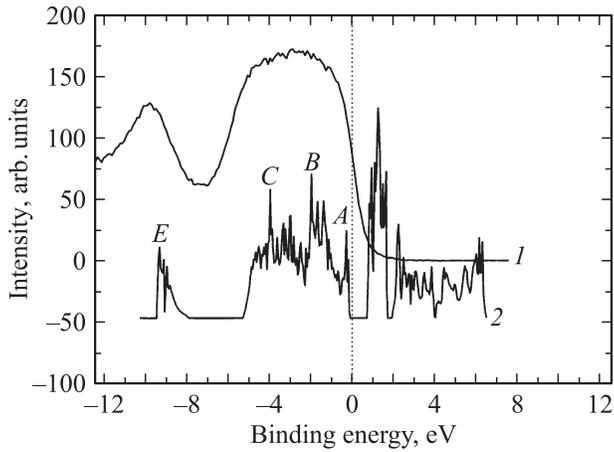


Рис. 5. Экспериментальный рентгеновский фотоэмиссионный спектр монокристалла BiFeO_3 (1), сопоставленный с рассчитанной общей плотностью состояний валентной полосы (2).

их можно отнести ко второй координационной сфере. Тем не менее электронные состояния висмута вносят значительный вклад в форму валентной полосы.

На рис. 5 представлен экспериментальный рентгеноэлектронный спектр монокристалла феррита висмута без вычитания фона, сопоставленный с рассчитанной плотностью состояний, а на рис. 6 — рентгеноэлектронный спектр валентной полосы, исправленный на фон, в сопоставлении с парциальными плотностями состояний.

Как видно из сравнения рис. 3 и 5, рентгеноэлектронные спектры монокристаллов Fe_2O_3 и BiFeO_3 сильно различаются. Рентгеноэлектронный спектр валентной полосы BiFeO_3 (рис. 5) состоит из двух максимумов: низкоэнергетического в начале валентной полосы в области энергий от 0 до -8 eV и высокоэнергетического в области энергий от -8 до -12 eV. В области низкоэнергетического максимума рентгеноэлектронного спектра валентной полосы без фона на рис. 6 можно различить две детали тонкой структуры *B* и *C*, совпадающие по энергетическому положению с соответствующими особенностями в плотности состояний. Ширина по основанию низкоэнергетического максимума составляет 7.3 eV, а второго — 4.8 eV. Положение второго максимума относительно верха валентной полосы составляет 10.9 eV. Энергетическая протяженность валентной полосы, судя по рентгеноэлектронному спектру, равна 13.4 eV. Рассчитанная общая плотность состояний совмещена с экспериментальным спектром так, чтобы уровень Ферми, находящийся на краю плотности состояний, проходил через середину низкоэнергетического края валентной полосы. Энергетическая протяженность всей рассчитанной плотности состояний уже экспериментально определенной и равна 9.5 eV, причем рассчитанный второй максимум *E* сдвинут относительно соответствующего экспериментального максимума на 0.5 eV в низкоэнергетическую сторону. Энергетическая протяженность низкоэнергетического максимума плотности состояний составляет 5.4 eV, что также уже низкоэнергетического

максимума экспериментального спектра. Таким образом, расчет для BiFeO_3 приводит к несколько меньшим энергетическим значениям как общей ширины валентной полосы, так и отдельных ее участков, в частности энергетических протяженностей первого и второго максимумов, а также энергетических положений деталей тонкой структуры по сравнению с экспериментом. Рис. 6 позволяет более детально рассмотреть, из каких состояний формируются первый и вторые максимумы экспериментального спектра валентной полосы. Из рис. 6 видно, что в первый максимум вносят существенный вклад гибридные $\text{O}2p$ - и $\text{Fe}3d$ -электронные состояния. $\text{Bi}6s$ -состояния вносят вклад вблизи верха валентной полосы в области протяженностью около 1 eV. Второй максимум, согласно расчету, в основном представлен $\text{Bi}6s$ -состояниями с небольшой примесью $\text{O}2p$ -состояний. Данные нашего расчета хорошо коррелируют

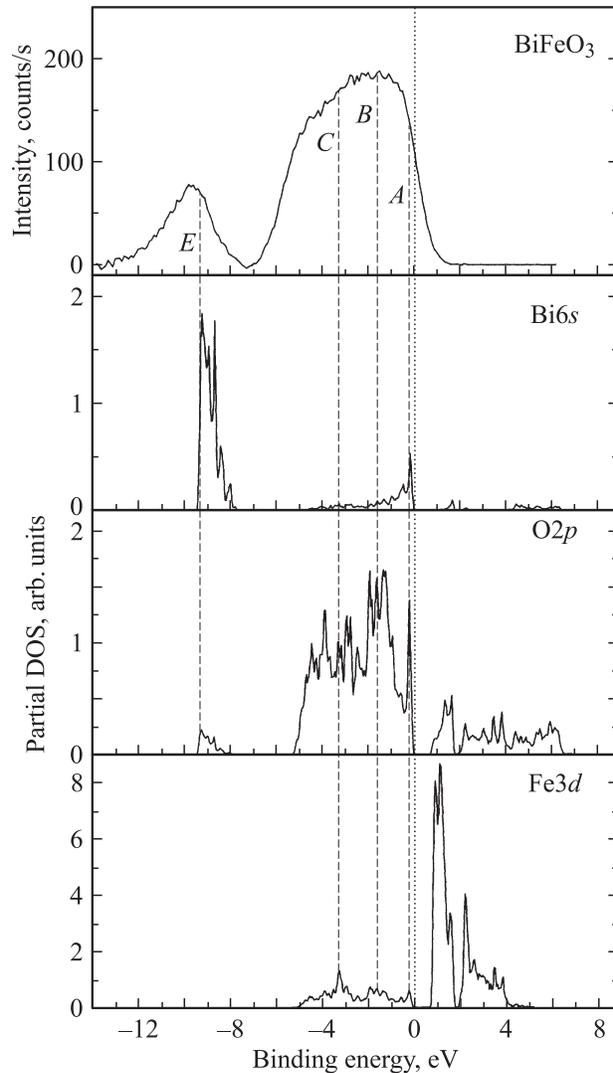


Рис. 6. Экспериментальный рентгеновский фотоэмиссионный спектр валентной полосы BiFeO_3 после вычитания фона, сопоставленный с рассчитанными парциальными плотностями состояний валентной полосы.

с результатами расчетов [5–8], которые включали $Fe4s$ - и $Vi6p$ -состояния. Расчеты [5–8] показали, что вклад $Fe4s$ - и $Vi6p$ -состояний в первый максимум исчезающе мал и не меняет общей формы всей плотности состояний.

Таким образом, несмотря на то что вклад от $Vi6p$ и $Vi6s$ в низкоэнергетический максимум плотности состояний $ViFeO_3$ мал по сравнению с вкладом от $O2p$ - и $Fe3d$ -электронных состояний, а низкоэнергетический максимум, так же как и в Fe_2O_3 , в основном формируется $O2p$ - и $Fe3d$ -электронными состояниями, формы рентгеноэлектронных спектров валентных полос обоих соединений сильно различаются. Сравнение полных и парциальных рассчитанных плотностей состояний обоих соединений показывает, что отсутствие ярко выраженной тонкой структуры в низкоэнергетическом максимуме экспериментального спектра $ViFeO_3$, скорее всего, определяется уменьшением энергетической протяженности деталей тонкой структуры в плотности состояний $ViFeO_3$, относящейся к этому максимуму, которая имеет место в рассчитанной плотности состояний $ViFeO_3$, по сравнению с Fe_2O_3 . Представленные на рис. 3 и 5 полные плотности состояний для $ViFeO_3$ и Fe_2O_3 обнаруживают три отчетливые особенности (A , B , C). Однако в $ViFeO_3$ пик A в плотности состояний, вклад в который дают $Vi6s$ -состояния, сильно уменьшился по энергетической протяженности по сравнению с Fe_2O_3 (с 1.4 до 0.4 eV). Уменьшились также расстояния между деталями тонкой структуры A – B и B – C в $ViFeO_3$ по сравнению с Fe_2O_3 , которые составляют, начиная с самого низкоэнергетического пика плотности состояний, соответственно 1.3, 1.7 eV и 2.4, 2.3 eV. Присутствие $Vi6s$ -электронов в узкой области A на самом низкоэнергетическом краю валентной полосы, отстоящей достаточно далеко от основного пика E $Vi6s$ -электронов, расположенного на расстоянии 9.3 eV от верха рассчитанной валентной полосы, является очень интересным. Аналогичную картину наблюдали авторы [35] в плотности состояний при расчете электронного строения α - Bi_2O_3 . Область в начале плотности состояний 0–1.5 eV в α - Bi_2O_3 в [35] состоит из доминирующего пика $O2p$ -состояний и примеси состояний $Vi6s$. В [35] показано, что эти состояния в целом формируют так называемую неподеленную пару Vi , играющую важную роль в осуществлении ионной проводимости материала α - Bi_2O_3 . Как обсуждается в [5,6], эта неподеленная пара может играть большую роль в сегнетоэлектрических свойствах феррита висмута. Пик в плотности состояний феррита висмута в области 0–1 eV, состоящий в основном из $O2p$ - и небольшой примеси $Vi6s$ -состояний, по-видимому, может быть также отнесен к электронным состояниям, которые формируют неподеленную пару Vi в феррите висмута.

Таким образом, формально по своей трехпиковой структуре плотность состояний феррита висмута похожа на плотность состояний гематита, однако присутствие в структуре решетки висмута меняет физический смысл состояний в области 0–1 eV и приводит к общему сужению валентной полосы. Влияние висмута на две

другие структуры B и C сводится к их сближению и уменьшению энергетической протяженности, хотя доля $Vi6s$ - и $Vi6p$ -состояний в этой области мала и по данным наших расчетов, и по данным других авторов [5–8]. Однако уменьшение расстояний между пиками в плотности состояний $ViFeO_3$ и их менее яркая выраженность приводят к тому, что основной низкоэнергетический максимум $ViFeO_3$ в экспериментальном спектре обнаруживает только две детали тонкой структуры.

5. Заключение

Таким образом, в работе выращены монокристаллические образцы феррита висмута и гематита. Поверхности монокристаллов были подготовлены для фотоэмиссионного эксперимента скрайбированием в вакууме, так что элементный состав исследованной поверхности согласовывался с формульным для каждого образца. Контроль поверхности осуществлялся по форме рентгеноэлектронных линий $Vi4f_{7/3,5/2}$, $Fe2p_{3/2,1/2}$, $O1s$ -уровней и показал отсутствие посторонних фаз и загрязнений по кислороду и углероду. Получены рентгеноэлектронные спектры валентной области монокристаллических образцов $ViFeO_3$ и Fe_2O_3 .

Проведенные *ab initio* расчеты полных и парциальных плотностей электронных состояний показали хорошее согласие теоретических и экспериментальных результатов.

Список литературы

- [1] C. Michel, J.-M. Moreau, G.D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James. *Solid State Commun.* **7**, 701 (1969).
- [2] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, 1931 (1980).
- [3] Z.W. Wu, S. Gota, F. Jollet, M. Pollak, M. Gautier-Soyer, C.R. Natoli. *Phys. Rev. B* **55**, 2570 (1997).
- [4] R.L. Blake, R.E. Hessevick. *Am. Mineral.* **51**, 123 (1966).
- [5] J.B. Neaton, C. Ederer, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe. *Phys. Rev. B* **71**, 014 113 (2005).
- [6] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekhus, H. Fjellvåg. *Phys. Rev. B* **74**, 224 412 (2006).
- [7] H. Wang, Y. Zheng, M.-Q. Cai, H. Huang, H.L.W. Chan. *Solid State Commun.* **149**, 641 (2009).
- [8] P. Baettig, C. Ederer, N.A. Spaldin. *Phys. Rev. B* **72**, 214 105 (2005).
- [9] T. Higuchi, Y.-S. Liu, P. Yao, P.A. Glans, J. Guo. *Phys. Rev. B* **78**, 085 106 (2008).
- [10] P. Baettig, A. Spaldin. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012 505 (2005).
- [11] T.-J. Park, S. Sambasivan, D.A. Fischer, W.-S. Yoon, J.A. Misewich, S.S. Wong. *J. Phys. Chem. C* **112**, 10 359 (2008).
- [12] C. Ederer, N.A. Spaldin. *Phys. Rev. B* **71**, 224 103 (2005).
- [13] А.Г. Гаврилюк, И.С. Любутин, В.В. Стружкин. *Письма в ЖЭТФ* **86**, 604 (2007).
- [14] C. Colliex, T. Manoubi, C. Ortiz. *Phys. Rev. B* **44**, 11 402 (1991).
- [15] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **69**, 165 107 (2004).

- [16] E. Thimsen, S. Biswag, C.S. Lo, P. Biswag. *J. Phys. Chem. C* **113**, 2014 (2009).
- [17] K. Terakura, A.R. Williams, T. Oguchi, J. Kubler. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1830 (1984).
- [18] A. Fujimori, M. Saeki, N. Kimizuka, M. Taniguchi, S. Suga. *Phys. Rev. B* **34**, 7318 (1986).
- [19] Е.И. Сперанская, В.М. Скориков, Е.Я. Роде, В.А. Терехова. *Извю АН СССР. Сер. хим.* **5**, 905 (1965).
- [20] R. Palai, R.S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S.J. Clark, J. Robertson, S.A.T. Redfern, G. Catalan, J.F. Scott. *Phys. Rev. B* **77**, 014 110 (2008).
- [21] В.К. Ильин. *ЖНХ* **21**, 1645 (1976).
- [22] В.С. Филиппев, Н.П. Смолянинов, Е.Г. Фесенко, И.Н. Беляев. *Кристаллография* **5**, 959 (1960).
- [23] С.А. Федулов, Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов, Е.Г. Смажеская. *Кристаллография* **6**, 795 (1961).
- [24] T.T. Carvalho, P.V. Tavares. *Mater. Lett.* **62**, 3984 (2008).
- [25] C. Tabares-Munoz. Ph D thesis N 2191. University of Geneva (1986).
- [26] R. Haumont, R. Saint-Martin, C. Byl. *Phase Trans.* **81**, 881 (2008).
- [27] F. Kubel, H. Schmid. *J. Cryst. Growth* **129**, 515 (1993).
- [28] Д.Н. Раков, В.А. Мурашов, А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. *Кристаллография* **33**, 445 (1988).
- [29] Z.V. Gabbasova, M.D. Kuz'min, A.K. Zvezdin, T.S. Dubenko, V.A. Murashov, D.N. Rakov, I.B. Krynetsky. *Phys. Lett. A* **158**, 491 (1991).
- [30] A.E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda, M. Takano. *Phys. Rev. B* **45**, 1561 (1992).
- [31] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [32] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, G. Ballabio, S. Scandolo, G. Chiarotti, P. Focher, A. Pasquarello, K. Laasonen, A. Trave, R. Car, N. Marzari, A. Kokalj. <http://www.pwscf.or/>.
- [33] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [34] J.H. Scofield. *J. Electron Spectroscopy* **8**, 129 (1976).
- [35] A. Walsh, G.W. Watson, D.J. Payne, G. Edgell, J. Guo, P.-A. Glans, T. Learmonth, K.E. Smith. *Phys. Rev. B* **73**, 235 104 (2006).