

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ГЕМАТИТА

© 2018 М. А. Сукманова, С. И. Курганский

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия  
e-mail: sukmanova@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 12.02.2018

**Аннотация.** Представлены результаты компьютерного моделирования из первых принципов электронной структуры объемного гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при нормальных условиях. Расчеты проводились методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) и с помощью DFT, модифицированной постоянной Хаббарда  $U$ . Были получены спектры полной и локальных парциальных плотностей электронных состояний, зонные структуры. Путем сопоставления рассчитанных и известных экспериментальных данных найден метод адекватного описания электронной структуры  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование, теория функционала плотности, плотность электронных состояний, зонная структура, гематит.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/482>

### ВВЕДЕНИЕ

Гематит, как материал с широкой запрещенной зоной, является одним из важнейших оксидов переходных металлов, привлекающим внимание исследователей в связи с его перспективным использованием в каталитических процессах [1–3], в качестве абсорбента [4] и чувствительного материала для газовых сенсоров [5, 6]. Также  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  находит свое применение в литий-ионных аккумуляторах [7–9], магнитных запоминающих устройствах [4] и астрохимических исследованиях [10, 11].  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  является экономически выгодным материалом для использования в солнечных батареях и фотоэлектродкаталитических процессах [12–14]. При создании высокоэффективных устройств для использования в этих областях необходимо, чтобы светочувствительный материал обладал наибольшим коэффициентом поглощения именно для солнечного света. Оптимальной считается ширина запрещенной зоны порядка 1.3–1.4 эВ. Гематит же имеет непрямую запрещенную зону шириной примерно 2 эВ [15] и прямую запрещенную зону порядка 2.7 эВ [16]. Так как в основном поглощение электромагнитного излучения видимого спектра происходит в интервале длин волн от 295 до 600 нм, его зонную структуру необходимо определенным

образом изменить: например, путем легирования различными примесями.

Вместе с тем, в последние годы внимание исследователей приковано к наноструктурированному гематиту, который обладает лучшими характеристиками по сравнению с объемным материалом. Были достигнуты значительные успехи в поисках способа контролируемого синтеза различных наноструктур (нанопроводов, нанотрубок и их массивов, древовидных, «ветвистых» объектов) с нестандартными свойствами [17]. Например, гематит с наноразмерными порами предлагается использовать в качестве эффективного сорбента, позволяющего очищать воду от органических загрязнений и следов тяжелых металлов [18]. Немаловажным фактором, влияющим на стремление использовать в этих целях именно  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , является его нетоксичность, безопасность для окружающей среды.

Также в настоящее время предлагается использовать массивы гематитовых нанопроводов в процессах фотокатализа в связи с эффективным поглощением видимого света и уменьшением расстояния, которое необходимо преодолеть фотогенерированным дыркам до поверхности или границы раздела, на которых и происходит рекомбинация с электронами зоны проводимости [19]. Помимо это-

го, такие скопления нанопроводов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  обладают большей площадью поверхности, чем наночастицы из того же материала, что можно использовать для производства более чувствительных элементов газовых сенсоров (например, для детектирования  $\text{CH}_2\text{O}$  при нормальных условиях [20]).

Нанокристаллические пленки гематита также представляют определенный интерес для практического применения в качестве тонкопленочных электродов. Одним из достоинств является термодинамическая стабильность по отношению к фотоанодному разложению во всем интервале значенных pH [19].

Поэтому несомненно, что для полноценного использования гематита как такового и его наноструктурных форм, для модифицирования его свойств, необходимо знать его структурные, электронные и магнитные свойства. Компьютерное моделирование (совместно с экспериментальными исследованиями) является эффективным способом как описания уже существующих материалов, так и «предсказания» характеристик только разрабатываемых структур.

Несмотря на то, что гематит является относительно доступным и легко легируемым материалом, его компьютерное моделирование в рамках стандартной теории функционала плотности – например, с использованием аппроксимации локальной плотности (LDA, *local density approximation*) или обобщенной градиентной аппроксимации (GGA, *generalized gradient approximation*) затруднено.

Экспериментальные данные рентгеновских абсорбционной и эмиссионной спектроскопий [21–25] свидетельствуют о том, что гематит можно классифицировать как диэлектрик с переносом заряда (*charge-transfer insulator*). Это можно объяснить наличием в материале локализованных  $3d$ -электронов железа, сильное кулоновское взаимодействие между которыми приводит к расщеплению  $d$ -зон и образованию энергетической щели шириной порядка 2 эВ. Так как верхний край валентной зоны при этом занят преимущественно  $p$ -состояниями кислорода,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не может быть классифицирован как диэлектрик Мотта–Хаббарда [26]. Однако расчеты в стандартной теории DFT показывают диаметрально противоположную ситуацию: вершина валентной зоны сформирована преимущественно  $d$ -состояниями железа, и поэтому относят гематит к диэлектрикам Мотта–Хаббарда [26], что противоречит эксперименту.

Так как ромбоэдрическая примитивная элементарная ячейка гематита (рис. 1) содержит десять

атомов (что значительно больше всего двух атомов в ячейках монооксидов переходных металлов со структурой типа NaCl), значительные вычислительные затраты необходимы для получения адекватных результатов моделирования кристаллической и электронной структур  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а также его магнитных свойств. Именно этим может объясняться тот факт, что в настоящее время имеется сравнительно малое количество работ, посвященных теоретическому исследованию гематита из первых принципов (*ab initio*). Как можно заключить из рассмотренной литературы, в настоящее время активно исследуется возможность применения методов типа DFT + U для теоретического описания различных свойств такого коррелированного материала, как гематит. Тем не менее, нельзя сказать о том, что его электронная структура исследована в достаточной мере: результаты расчетов, проведенных различными способами или с использованием различных параметров, часто не согласуются друг с другом и не всегда в полной мере согласуются с экспериментом. Поэтому дальнейшие исследования электронного строения  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  являются актуальными, и дополнительный стимул придается широкими возможностями практического применения данного материала, в том числе его наноформ.

## МЕТОД РАСЧЕТА

Гематит обладает кристаллической структурой типа корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (пространственная группа симметрии  $R\bar{3}c$ , номер 148) [27]. Элементарная ячейка является гексагональной (рис. 1a); экспериментальные параметры решетки, используемые в данной работе:  $a = 5.035 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.747 \text{ \AA}$  [28]. В одной гексагональной ячейке содержится шесть формульных единиц. Также кристаллическую структуру гематита можно представить с помощью ромбоэдрической элементарной ячейки (рис. 1b), в которой содержатся две формульные единицы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Визуализация кристаллической структуры материала осуществлялась с помощью программы XCrySDen [29].

Ромбоэдрическая элементарная ячейка содержит четыре атома железа и шесть атомов кислорода, причем кристаллографически неэквивалентными атомами среди них являются: один атом O и два атома Fe (с противоположными направлениями спинов). В табл. 1 приведены координаты атомов в элементарной ячейке и соответствующие радиусы *muffin-tin* сфер.

Из рассмотрения кристаллической структуры гематита можно заключить, что все атомы желе-

**Таблица 1.** Координаты атомов ( $x, y, z$ ) внутри ромбоэдрической ячейки в терминах двух внутренних степеней свободы ( $u, v$ ) в долях постоянных решетки [28] и радиусы muffin-tin сфер ( $R_{mt}$ )

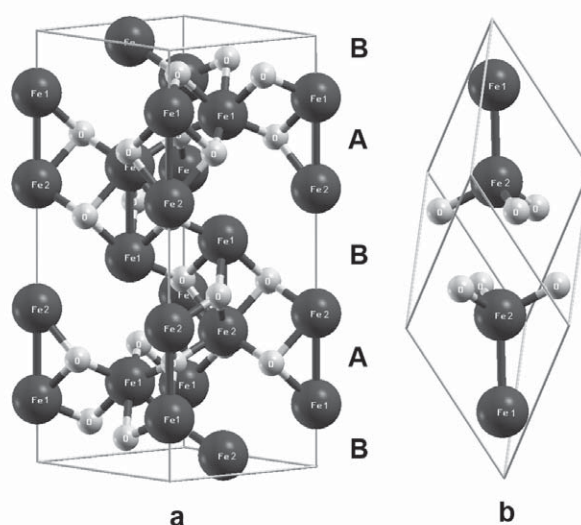
[Table 1. Coordinates of atoms ( $x, y, z$ ) inside a rhomboedral unit cell in terms of two internal degrees of freedom ( $u, v$ ) in the lattice constants units [28] and radii of muffin-tin spheres ( $R_{mt}$ )]

Атом [Atom]	$x$	$y$	$z$	$R_{mt}$ (E)
Fe1	$S - u$	$S - u$	$S - u$	1.96
	$S + u$	$S + u$	$S + u$	
Fe2	$u$	$u$	$u$	1.96
	$1 - u$	$1 - u$	$1 - u$	
$u = 0.10534(6)$				
O	$w$	$1 - w$	$0$	1.69
	$1 - w$	$0$	$w$	
	$0$	$w$	$1 - w$	
	$S - w$	$S + w$	$S$	
	$S + w$	$S$	$S - w$	
	$S$	$S - w$	$S + w$	
$w = 0.3056(9)$				

за имеют эквивалентное октаэдрическое окружение. Октаэдры, образованные атомами кислорода и центрированные атомами железа, слегка повернуты друг относительно друга. Также можно выделить два типа пар атомов Fe: разделенные меньшим межатомным расстоянием, равным 2.896 Å (пары А на рис. 1), и большим межатомным расстоянием, которое равно 3.977 Å (пары В на рис. 1) [28].

В зависимости от температуры гематит проявляет различные магнитные свойства. При абсолютной температуре свыше  $T_c = 956$  К (точка Кюри)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является парамагнетиком. При комнатной температуре (а именно этот случай рассматривается в данной работе) материал демонстрирует слабый ферромагнетизм, и, наконец, ниже температуры  $T_M = 260$  К (температура Морина) гематит претерпевает фазовый переход и становится антиферромагнетиком [30].

Спиновую структуру гематита в основном антиферромагнитном состоянии можно представить следующим образом: атомы железа, принадлежащие паре типа А (разделенные малым расстоянием), обладают противоположно направленными спиновыми моментами, в то время как спиновые моменты атомов пары В (разделенных большим расстоянием) ориентированы параллельно друг другу [31]. В данной работе принято, что атомам Fe1 соответствует спин, направленный вверх, а атомам Fe2 – направленный вниз (см. рис. 1).



**Рис. 1.** Гексагональная (a) и ромбоэдрическая (b) элементарные ячейки  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Символами Fe1 помечены атомы железа со спинами вверх, Fe2 – со спинами вниз, O – атомы кислорода; символами А и В помечены пары атомов железа соответственно с противоположно направленными спинами (и меньшими межатомными расстояниями) и сонаправленными спинами (и большими межатомными расстояниями) [Fig. 1. Hexagonal (a) and rhombohedral (b) unit cells of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Symbols Fe1 denote atoms of Fe with spin-up, symbols Fe2 – with spin-down, O – atoms of oxygen; symbols A and B denote pairs of Fe atoms with unparallel spins (and divided by lesser distances) and with parallel spins (divided by greater distances), respectively]

В связи с тем, что  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является сильно коррелированной системой, в отличие от, например, дисилицидов железа [32], кобальта [33] и никеля [34, 35], а тем более рения [36] и молибдена [37], для его теоретического исследования необходимы методы за пределами стандартной теории функционала плотности. Так, использование обменно-корреляционных функционалов в приближении обобщенной градиентной аппроксимации (GGA) дает существенно меньшие экспериментальных значения ширины запрещенной зоны и магнитных моментов и, что принципиально важно, неверно классифицирует гематит как изолятор Мотта-Хаббарда [31]. Принципиально лучший метод исследования сильно коррелированных систем из первых принципов (DFT + U) заключается в комбинировании DFT и гамильтониана Хаббарда, учитывающего кулоновское отталкивание локализованных 3d-электронов [38].

В настоящей работе представлены результаты компьютерного моделирования электронной структуры гематита: зонная структура, полные (DOS) и

локальные парциальные плотности электронных состояний (PDOS) в основном состоянии при нормальных условиях. Расчеты проводились в рамках спин-поляризованного метода DFT + U [38] в программном пакете Wien2k, реализующем полнопотенциальный метод линейаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW). В качестве аппроксимации обменно-корреляционного потенциала в различных вариантах расчета использовалось или приближение локальной спиновой плотности LSDA, или обобщенная градиентная аппроксимация (GGA) в версии Perdew-Burke-Ernzerhof 96 [38].

Величины параметров  $R_{mt} * k_{max}$  (где  $R_{mt}$  – наименьший из радиусов muffin-tin сфер,  $k_{max}$  – максимально возможное значение вектора в  $\mathbf{k}$ -пространстве) и  $G_{max}$  (величина наибольшего вектора в фурье-разложении плотности заряда) были взяты равными 7 и 12 соответственно, что обеспечило достаточную точность и не привело к ощутимому увеличению времени расчета. Коэффициент смешивания электронных плотностей в процедуре самосогласования был выбран равным 0.2. Данное значение является достаточным для такого сильно коррелированного объекта, как гематит [39]. Была использована сетка из 1000  $\mathbf{k}$ -точек в первой зоне Бриллюэна, число функций ЛППВ в базисе равнялось 3324.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметр  $U$ , используемый в данном методе расчета, является эмпирически подбираемой величиной, специфичной для данного типа атома и для

данного значения орбитального квантового числа  $l$ . Для выбора пригодного метода расчета, определения влияния параметра  $U$  на электронную структуру гематита и выбора оптимального значения  $U$  была проведена серия из семи расчетов: два в рамках стандартных приближений теории функционала плотности LSDA и GGA (PBE), а также пять вариантов с использованием гамильтониана Хаббарда – методом LSDA+U ( $U = 5$  эВ) и в приближении GGA (PBE)+U ( $U$  принимал значения от 3 до 6 эВ, шаг – 1 эВ). Параметр  $J$ , характеризующий обменное взаимодействие, для всех расчетов был взят равным 1 эВ [38]. Вывод о пригодности той или иной аппроксимации и данного значения параметра  $U$  был сделан на основании согласия экспериментальных и рассчитанных значений ширины запрещенной зоны и спиновых магнитных моментов на атомах железа.

Для данных пространственной и магнитной структур (см. рис. 1) при различных значениях параметра  $U$  были найдены значения ширины запрещенной зоны и спинового магнитного момента на атомах железа. Эти величины, а также экспериментально полученные авторами работ [15, 39] отображены в табл. 2.

При сравнении полученных величин можно заключить, что при любой применяемой аппроксимации обменно-корреляционного потенциала гематит верным образом определялся как диэлектрик. Вместе с тем, как и было предположено на основании уже имеющихся литературных данных, стан-

**Таблица 2.** Рассчитанные в рамках методов DFT и DFT+U и экспериментальные величины ширины запрещенной зоны и спиновых магнитных моментов.

[Table 2. Experimental and theoretical (derived with DFT/DFT+U) values of band gap and magnetic moments]

Метод расчета [Computational method]	Спиновый магнитный момент на атоме железа, $\mu_B$ [Spin magnetic moment of Fe, $\mu_B$ ]	Ширина запрещенной зоны, эВ [Band gap, eV]
LSDA	3.33	0.33
GGA	3.52	0.55
LSDA+U, $U = 5$ эВ [LSDA+U, $U = 5$ eV]	3.99	1.85
GGA+U, $U = 3$ эВ [GGA+U, $U = 3$ eV]	3.88	1.40
GGA+U, $U = 4$ эВ [GGA+U, $U = 4$ eV]	3.97	1.79
GGA+U, $U = 5$ эВ [GGA+U, $U = 5$ eV]	4.06	2.12
GGA+U, $U = 6$ эВ [GGA+U, $U = 6$ eV]	4.12	2.49
Эксперимент [Experiment]	4.90 [15]	2.0/2.2 [39]

дартная теория функционала плотности (строки LSDA и GGA в табл. 2) в значительной мере недооценивает величины ширины запрещенной зоны и спинового магнитного момента на атоме железа. Так же ожидаемо приближение GGA, как учитывающее градиентные члены разложения полной энергии по спиновой плотности, дает несколько лучшие результаты, чем аппроксимация LSDA. Выход же за рамки стандартной теории DFT с использованием гамильтониана Хаббарда, учитывающего кулоновское отталкивание локализованных  $3d$ -электронов железа, радикально улучшает ситуацию (строки, в которых в обозначении метода расчета в табл. 2 присутствует +U). В качестве оптимального (если судить только по двум сравниваемым параметрам) метода можно предложить совместное использование GGA и параметра Хаббарда, равного 5 эВ.

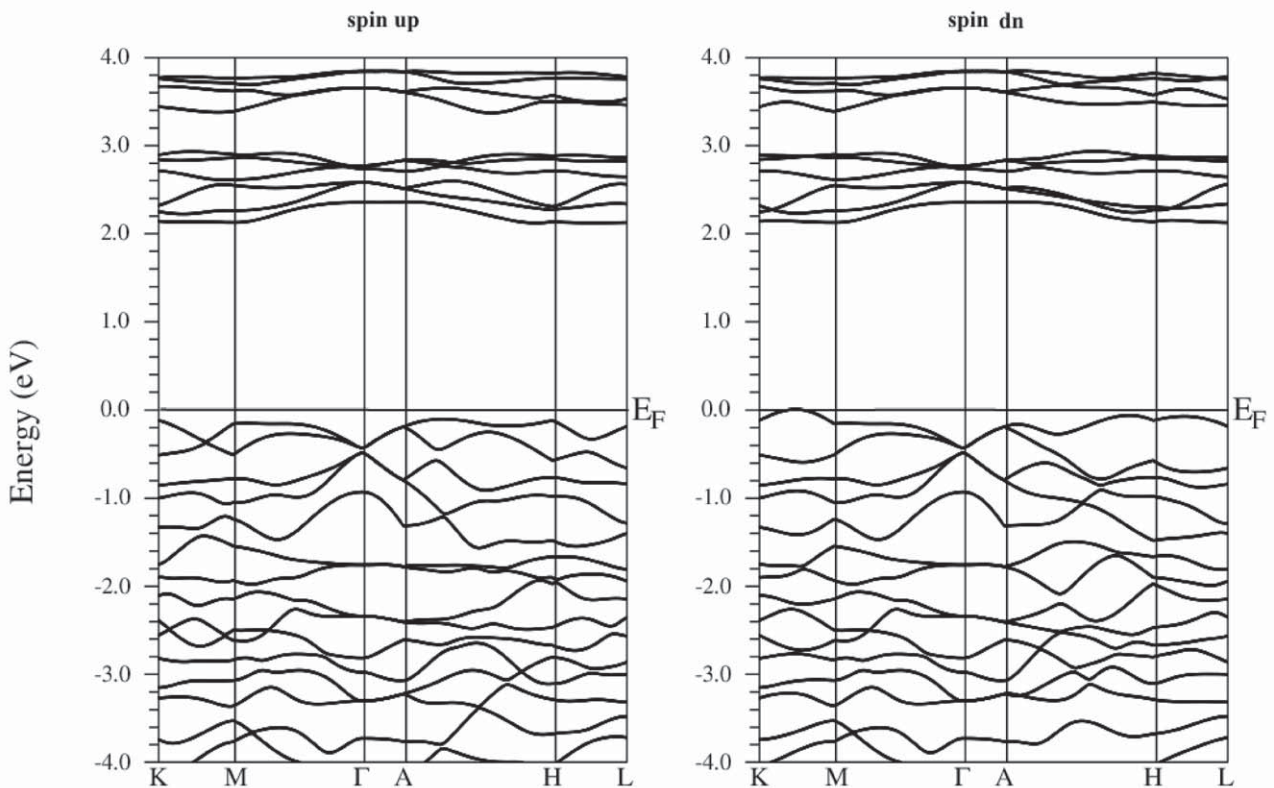
На рис. 2 представлена зонная структура гематита (для состояний spin-up и spin-down), полученная с помощью GGA (PBE) + U,  $U = 5$  эВ.

Необходимо также рассмотреть принципиально важный вопрос: как используемый метод расчета влияет на структуру краев энергетической

щели. Чтобы понять, какими состояниями образованы верхняя часть валентной зоны и низ зоны проводимости, были построены графики плотностей электронных состояний.

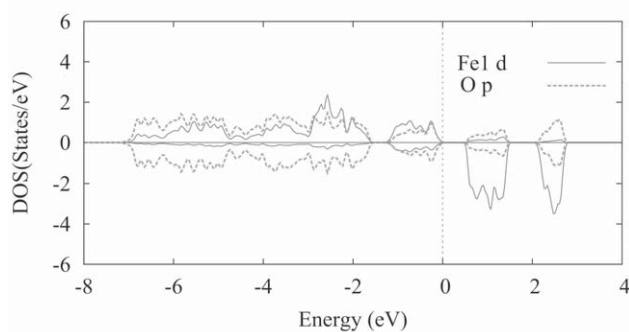
На рис. 3 представлены локальные парциальные плотности  $d$ -состояний железа и  $p$ -состояний кислорода для spin-up и spin-down состояний в  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные с использованием аппроксимации GGA (приближение LSDA очень незначительно изменяет картину), а на рис. 4 – те же характеристики, полученные с учетом хаббардовского отталкивания в комбинированном методе GGA + U,  $U = 5$  эВ (метод LSDA + U, а также другие значения параметра  $U$  качественно не изменяют общую картину). На этих рисунках отображена плотность  $d$ -состояний только для атома железа типа Fe1 (то есть со спином вверх), плотность  $d$ -состояний для атома железа Fe2 (со спином вниз) легко можно получить, зеркально отразив кривые относительно оси энергии.

Одной из экспериментально наблюдаемых особенностей гематита, как уже было сказано ранее, является то, что он относится к диэлектрикам с переносом заряда. Другими словами, верхний край



[Рис. 2. Зонные структуры  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для состояний spin up и spin down, рассчитанные с помощью GGA + U,  $U = 5$  эВ

[Fig. 2. Band structures of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for spin-up and spin-down cases, calculated with GGA + U,  $U = 5$  eV]

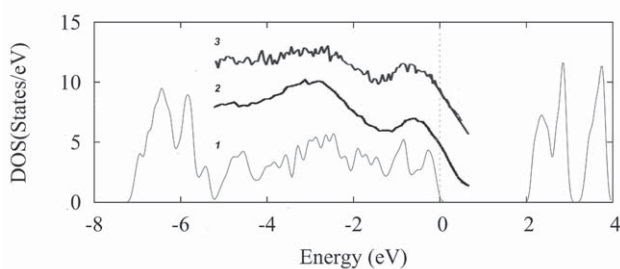


**Рис. 3.** Локальные парциальные плотности  $d$ -состояний железа и  $p$ -состояний кислорода, полученные с помощью GGA

[Fig. 3. Local partial density of states spectra of Fe- $d$  and O- $p$  states, calculated with GGA]

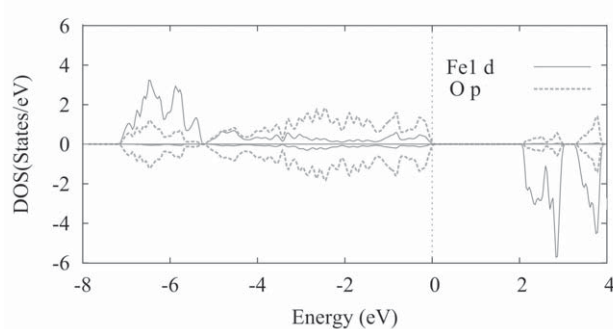
его валентной зоны образован преимущественно  $p$ -состояниями кислорода, в то время как дно зоны проводимости –  $3d$ -состояниями железа. Поэтому для корректного теоретического описания электронной структуры подобного материала необходимо найти способ, адекватно воспроизводящий такое энергетическое строение.

При сравнении графиков, представленных на рис. 3 и 4, можно сделать следующий вывод: стандартная теория функционала плотности на уровне GGA, не учитывающая сильные корреляционные взаимодействия  $d$ -электронов друг с другом, дает результаты, противоречащие экспериментальным. А именно: оба края запрещенной зоны образованы преимущественно  $d$ -состояниями железа, что позволяет классифицировать гематит как диэлектрик Мотта-Хаббарда. В случае же расчета с использованием параметра  $U$  (на рис. 4 изображен случай с  $U = 5$  эВ), учитывающего отталкивание локализо-



**Рис. 5.** 1 – рассчитанная полная плотность состояний  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 и 3 – экспериментальные рентгеновские фотоэмиссионные спектры валентной зоны [40] и [41] соответственно

[Fig. 5. 1 – calculated total density of states spectrum of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 and 3 – experimental valence band x-ray photoemission spectra [40] and [41], respectively]



**Рис. 4.** Локальные парциальные плотности  $d$ -состояний железа и  $p$ -состояний кислорода, полученные с помощью GGA + U,  $U = 5$  эВ

[Fig. 4. Local partial density of states spectra of Fe- $d$  and O- $p$  states, calculated with GGA + U,  $U = 5$  eV]

ванных  $3d$ -электронов железа, как видно из рис. 4, верхний край валентной зоны образован гибридами  $p$ -состояниями кислорода и  $d$ -состояниями железа с значительным доминированием состояний кислорода, в то время как нижний край зоны проводимости – преимущественно  $d$ -состояния железа. Данный результат соответствует экспериментальным данным и позволяет классифицировать  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как диэлектрик с переносом заряда.

Таким образом, можно заключить, что использование  $U$ -коррекции реально позволяет улучшить результаты компьютерного моделирования, приблизив их к экспериментальным.

На рис. 5 представлено сравнение расчетной (GGA + 5 эВ) полной плотности электронных состояний гематита в валентной зоне с результатами фотоэмиссионных экспериментов [40, 41]. Из сопоставления спектров видно, что выбранный метод расчета довольно хорошо описывает электронную структуру  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области валентной зоны.

## ВЫВОДЫ

Использование обменно-корреляционных потенциалов в рамках стандартной теории функционала плотности (как на уровне локальной спиновой аппроксимации, так и градиентной обобщенной) не позволяет адекватно описывать электронную структуру гематита: полученные значения ширины запрещенной зоны и спиновых магнитных моментов значительно меньше экспериментальных, при этом материал неверно классифицируется как диэлектрик Мотта-Хаббарда. Использование так называемой  $U$ -коррекции (введение гамильтониана Хаббарда  $U$  в схему расчета) позволяет учесть взаимодействие сильно коррелированных  $3d$ -электронов железа, что положительно сказывается на ре-

зультатах расчета: структура краев энергетической щели начинает соответствовать экспериментальной, значения ширины запрещенной зоны и спиновых магнитных моментов могут приближаться к наблюдаемым в эксперименте.

По проведении серии расчетов можно сделать следующие заключения относительно зависимости рассматриваемых в работе параметров от величины  $U$ : с ростом  $U$  растут и рассчитываемые величины (ширина запрещенной зоны, спиновые магнитные моменты), а в качестве оптимального значения можно принять  $U = 5$  эВ, так как именно при этом значении достигается экспериментальное значение ширины запрещенной зоны, при этом структура краев щели также отвечает эксперименту. Помимо того, что выбранный способ описания межэлектронных взаимодействий (GGA +  $U$ ,  $U = 5$  эВ) позволяет уточнить зонную структуру гематита, он может быть использован для дальнейшего теоретического исследования как  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и его наноструктур: описания физических свойств, моделирования различных оптических, фоновых, рентгеновских эмиссионных и абсорбционных спектров.

*Расчеты были проведены на вычислительных мощностях Центра Обработки Данных (ЦОД) Воронежского государственного университета.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liger E., Charlet L., Cappellen P. Van // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, vol. 63, № 19, pp. 2939–2955. DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00265-3
- Herrera F., Lopez A., Mascolo G., Albers P., Kiwi J. // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, vol. 29, № 2, pp. 147–162. DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00198-3
- Shekhah O., Ranke W., Schüle A., Kolios G., Schlögl R. // *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, vol. 42, № 46, pp. 5760–5763.
- Patzke G.R., Zhou Y., Kontic R., Conrad F. // *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, vol. 50, № 4, pp. 826–859.
- Choi W.S., Koo H.Y., Zhongbin Z., Li Y., Kim D.-Y. // *Advanced Functional Materials*, 2007, vol. 17, № 11, pp. 1743–1749. DOI: 10.1002/adfm.200601002
- Gou X., Wang G., Park J., Liu H., Yang J. // *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, № 12, p. 125606. DOI: 10.1088/0957-4484/19/12/125606
- Wu C., Yin P., Zhu X., OuYang C., Xie Y. // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, № 36, pp. 17806–17812. DOI: 10.1021/jp0633906
- Zeng S., Tang K., Li T., Liang Z., Wang D., Wang Y., Zhou W. // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, № 28, pp. 10217–10225. DOI: 10.1021/jp0768773
- Wu Z., Yu K., Zhang S., Xie Y. // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, № 30, pp. 11307–11313. DOI: 0.1021/jp803582d
- Christensen P. R., Morris R. V., Lane M. D., Bandfield J. L., Malin M. C. // *J. Geophys. Res.*, 2001, vol. 106, № 10, pp. 23873–23885. DOI: 10.1029/2000JE001415
- Fleischer L., Agresti D. G., Klingelhöfer G., Morris R. V. // *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2010, vol. 115, № E7. DOI: 10.1029/2010JE003621
- Beermann N., Vayssieres L., Lindquist S.-E., Hagfeldt A. // *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, vol. 147, № 7, pp. 2456–2461. DOI: 10.1149/1.1393553
- Mor G. K., Prakasam H. E., Varghese O. K., Shankar K., Grimes C. A. // *Nano Letters*, 2007, vol. 7, № 8, pp. 2356–2364. DOI: 10.1021/nl0710046
- Lopes T., Andrade L., Ribeiro H. A., Mendes A. // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, № 20, pp. 11601–11608. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.001
- Mochizuki S. // *Phys. Status Solidi A*, 1977, vol. 41, № 2, pp. 591–594. DOI: 10.1002/pssa.2210410232
- Glasscock J. A., Barnes P. R. F., Plumb I. C., Bendauid A., Martin P. J. // *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, № 8, pp. 1716–1724. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.05.020
- Wang D., Wang Q., Wang T. // *Nanotechnology*, 2011, vol. 22, № 13, p. 135604. DOI: 10.1088/0957-4484/22/13/135604
- Xu P., Zeng G. M., Huang D. L., Feng C. L., Hu S., Zhao M. H., Lei C. // *Science of the Total Environment*, 2012, vol. 424, pp. 1–10. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.02.023
- Chirita M., Grozescu I., Taubert L., Radulescu H., Princz E., Stefanovits-Bányai É., Caramalau C., Bulgariu L., Macoveanu M., Muntean C. // *Chem. Bull.*, 2009, vol. 54, № 1.
- Wu C., Yin P., Zhu X., OuYang C., Xie Y. // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, № 36, pp. 17806–17812. DOI: 10.1021/jp0633906
- Fujimori A., Saeki M., Kimizuka N., Taniguchi M., Suga S. // *Physical Review B*, 1986, vol. 34, № 10, p. 7318. DOI: 10.1103/PhysRevB.34.7318
- Lad R. J., Henrich V. E. // *Physical Review B*, 1989, vol. 39, № 18, p. 13478. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.13478
- Ciccacci F., Braicovich L., Puppini E., Vescovo E. // *Physical Review B*, 1991, vol. 44, № 19, p. 10444. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.10444
- Dräger G., Czolbe W., Leiro J. A. // *Physical Review B*, 1992, vol. 45, № 15, p. 8283. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.8283
- Mott N. F., Peierls R. // *Proceedings of the Physical Society*, 1937, vol. 49, № 4S, p. 72.
- Catti M., Valerio G., Dovesi R. // *Physical Review B*, 1995, vol. 51, № 12, p. 7441. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.7441
- Finger L. W., Hazen R. M. // *Journal of Applied Physics*, 1980, vol. 51, № 10, pp. 5362–5367. DOI: 10.1063/1.327451

28. Kokalj A. // *Comp. Mater. Sci.*, 2003, vol. 28, p. 155. DOI: 10.1016/S0927-0256(03)00104-6
29. Sato Y., Akimoto S. // *Journal of Applied Physics*, 1979, vol. 50, № 8, pp. 5285–5291. DOI: 10.1063/1.326625
30. Liechtenstein A. I., Anisimov V. I., Zaanen J. // *Phys. Rev. B*, 1995, vol. 52, № 8, pp. R5467–R5470. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.R5467
31. Huda M. N., Walsh A., Yan Y., Wei S.-H., Al-Jasim M. M. // *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 107, p. 123712. DOI: 10.1063/1.3432736
32. Курганский С. И., Переславцева Н. С. // *ФТТ*, 2002, т. 44, № 4, с. 678–682. DOI: 10.1134/1.1470562
33. Курганский С. И., Переславцева Н. С. // *ФТТ*, 2000, т. 42, № 8, с. 1499–1504. DOI: 10.1134/1.1307068
34. Переславцева Н. С., Курганский С. И. // *ФТТ*, 1999, т. 41, № 11, с. 2075–2080. DOI: 10.1134/1.1131124
35. Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S. // *Physica Status Solidi (b)*, 2000, vol. 218, № 2, pp. 431–439. DOI: 10.1002/1521-3951(200004)218:2<431::AID-PSSB431>3.0.CO;2-5
36. Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S., Levitskaya E. V., Yurakov Yu. A., Rudneva I. G., Domashevskaya E. P. // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, vol. 14, № 27, pp. 6833–6839. DOI: 10.1088/0953-8984/14/27/307
37. Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S., Levitskaya E. V., Yurakov Yu. A. // *Physica Status Solidi (b)*, 2002, vol. 233, № 2, pp. 306–311. DOI: 10.1002/1521-3951(200209)233:2<306::AID-PSSB306>3.0.CO;2-U
38. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77, № 18, pp. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
39. Pauling L., Hendricks S. B. // *Journal of the American Chemical Society*, 1925, vol. 47, № 3, pp. 781–790. DOI: 10.1021/ja01680a027
40. Droubay T., Rosso K. M., Heald S. M., McCreedy D. E., Wang C. M., Chambers S. A. // *Physical Review B*, 2007, vol. 75, № 10, p. 104412. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.104412
41. Li S., Morasch J., Klein, A., Chirila C., Pintilie L., Jia L., Albe K. // *Physical Review B*, 2013, vol. 88, № 4, p. 045428. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.045428

## COMPUTER SIMULATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF HEMATITE

© 2018 M. A. Sukmanova, S. I. Kurganskii

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia  
e-mail: sukmanova@phys.vsu.ru

Received 12.02.2018

**Abstract.** The results of *ab initio* computer modeling of the electronic structure of bulk rhomboedral hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) are presented. The spectra of total and local partial densities and bandstructures for both spin directions have been calculated using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method together with conventional and modified density-functional approaches at LSDA, GGA, LSDA + U and GGA + U levels. Using conventional LSDA and GGA functional we obtain following results. The magnetic moments of the Fe atoms and the band gap are too small. Also, the character of the gap contradicts the accepted charge-transfer character. Analysis of the density of states confirms the strong hybridization between Fe 3*d* and O 2*p* states at the top of the valence band. The DFT + U calculations were performed in order to take into account the strong on-site Coulomb interaction between 3*d*-electrons of Fe atoms. Introducing a Hubbard like term in the density functional results in strongly improved values for magnetic moments, band gap as well as in better agreement of the calculated density of states with experimental PES spectra. We found that with increasing parameter *U* (at LSDA and GGA levels alike) the size of the band gap and the local magnetic moments of Fe increase. Best overall agreements with respect to experimental values of the band gap, magnetic moments and to experimental photoemission spectra of hematite, is achieved for *U* = 5 eV. Also, an important result of this study is the fundamental change in the semiconducting gap from a *d-d* exchange gap to an O 2*p*–Fe 3*d* charge-transfer gap, together with change of the highest occupied valence states from strongly hybridized O 2*p*–Fe 3*d* to almost pure O 2*p* character.

**Keywords:** computer modeling, density functional theory, density of states, band structure, hematite.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/482>



## ACKNOWLEDGEMENTS

*Calculations were carried out at the computing facilities of the Data Processing Center (DPC) of Voronezh State University.*

## REFERENCES

1. Liger E., Charlet L., Cappellen P. Van. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, vol. 63, no. 19, pp. 2939–2955. DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00265-3
2. Herrera F., Lopez A., Mascolo G., Albers P., Kiwi J. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, vol. 29, no. 2, pp. 147–162. DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00198-3
3. Shekha O., Ranke W., Schüle A., Kolios G., Schlögl R. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, vol. 42, no. 46, pp. 5760–5763.
4. Patzke G. R., Zhou Y., Kontic R., Conrad F. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, vol. 50, no. 4, pp. 826–859.
5. Choi W. S., Koo H. Y., Zhongbin Z., Li Y., Kim D.-Y. *Advanced Functional Materials*, 2007, vol. 17, no. 11, pp. 1743–1749. DOI: 10.1002/adfm.200601002
6. Gou X., Wang G., Park J., Liu H., Yang J. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, no. 12, p. 125606. DOI: 10.1088/0957-4484/19/12/125606
7. Wu C., Yin P., Zhu X., OuYang C., Xie Y. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, no. 36, pp. 17806–17812. DOI: 10.1021/jp0633906
8. Zeng S., Tang K., Li T., Liang Z., Wang D., Wang Y., Zhou W. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, no. 28, pp. 10217–10225. DOI: 10.1021/jp0768773
9. Wu Z., Yu K., Zhang S., Xie Y. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, no. 30, pp. 11307–11313. DOI: 10.1021/jp803582d
10. Christensen P. R., Morris R. V., Lane M. D., Bandfield J. L., Malin M. C. *J. Geophys. Res.*, 2001, vol. 106, no. 10, pp. 23873–23885. DOI: 10.1029/2000JE001415
11. Fleischer L., Agresti D. G., Klingelhöfer G., Morris R. V. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2010, vol. 115, no. E7. DOI: 10.1029/2010JE003621
12. Beermann N., Vayssieres L., Lindquist S.-E., Hagfeldt A. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, vol. 147, no. 7, pp. 2456–2461. DOI: 10.1149/1.1393553
13. Mor G. K., Prakasam H. E., Varghese O. K., Shankar K., Grimes C. A. *Nano letters*, 2007, vol. 7, no. 8, pp. 2356–2364. DOI: 10.1021/nl0710046
14. Lopes T., Andrade L., Ribeiro H. A., Mendes A. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, no. 20, pp. 11601–11608. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.001
15. Mochizuki S. *Phys. Status Solidi A*, 1977, vol. 41, no. 2, pp. 591–594. DOI: 10.1002/pssa.2210410232
16. Glasscock J. A., Barnes P. R. F., Plumb I. C., Bendavid A., Martin P. J. *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, no. 8, pp. 1716–1724. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.05.020
17. Wang D., Wang Q., Wang T. *Nanotechnology*, 2011, vol. 22, no. 13, p. 135604. DOI: 10.1088/0957-4484/22/13/135604
18. Xu P., Zeng G. M., Huang D. L., Feng C. L., Hu S., Zhao M. H., Lei C. *Science of the Total Environment*, 2012, vol. 424, pp. 1–10. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.02.023
19. Chirita M., Grozescu I., Taubert L., Radulescu H., Princz E., Stefanovits-Bányai É., Caramalau C., Bulgariu L., Macoveanu M., Muntean C. *Chem. Bull.*, 2009, vol. 54, no. 1.
20. Wu C., Yin P., Zhu X., OuYang C., Xie Y. // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, no. 36, pp. 17806–17812. DOI: 10.1021/jp0633906
21. Fujimori A., Saeki M., Kimizuka N., Taniguchi M., Suga S. *Physical Review B*, 1986, vol. 34, no. 10, p. 7318. DOI: 10.1103/PhysRevB.34.7318
22. Lad R. J., Henrich V. E. *Physical Review B*, 1989, vol. 39, no. 18, p. 13478. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.13478
23. Ciccacci F., Braicovich L., Puppini E., Vescovo E. *Physical Review B*, 1991, vol. 44, no. 19, p. 10444. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.10444
24. Drdlger G., Czolbe W., Leiro J. A. *Physical Review B*, 1992, vol. 45, no. 15, p. 8283. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.8283
25. Mott N. F., Peierls R. *Proceedings of the Physical Society*, 1937, vol. 49, no. 4S, p. 72.
26. Catti M., Valerio G., Dovesi R. *Physical Review B*, 1995, vol. 51, no. 12, p. 7441. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.7441
27. Finger L. W., Hazen R. M. *Journal of Applied Physics*, 1980, vol. 51, no. 10, pp. 5362–5367. DOI: 10.1063/1.327451
28. Kokalj A. *Comp. Mater. Sci.*, 2003, vol. 28, p. 155. DOI: 10.1016/S0927-0256(03)00104-6
29. Sato Y., Akimoto S. *Journal of Applied Physics*, 1979, vol. 50, no. 8, pp. 5285–5291. DOI: 10.1063/1.326625
30. Liechtenstein A. I., Anisimov V. I., Zaanen J. *Phys. Rev. B*, 1995, vol. 52, no. 8, pp. R5467–R5470. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.R5467
31. Huda M. N., Walsh A., Yan Y., Wei S.-H., Al-Jassim M. M. *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 107, p. 123712. DOI: 10.1063/1.3432736
32. Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S. *Physics of the Solid State*, 2002, vol. 44, no. 4, pp. 704–708. DOI: 10.1134/1.1470562
33. Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S. *Physics of the Solid State*, 2000, vol. 42, no. 8, pp. 1542–1547. DOI: 10.1134/1.1307068
34. Pereslavl'tseva N. S., Kurganskii S. I. *Physics of the Solid State*, 1999, vol. 41, no. 11, pp. 1906–1910. DOI: 10.1134/1.1131124
35. Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S. *Physica Status Solidi (b)*, 2000, vol. 218, no. 2, pp. 431–439. DOI: 10.1002/1521-3951(200004)218:2<431::AID-PSSB431>3.0.CO;2-5

36. Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S., Levitskaya E. V., Yurakov Yu. A., Rudneva I. G., Domashevskaya E. P. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, vol. 14, no. 27, pp. 6833–6839. DOI: 10.1088/0953-8984/14/27/307
37. Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S., Levitskaya E. V., Yurakov Yu. A. *Physica Status Solidi (b)*, 2002, vol. 233, no. 2, pp. 306–311. DOI: 10.1002/1521-3951(200209)233:2<306::AID-PSSB306>3.0.CO;2-U
38. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
39. Pauling L., Hendricks S. B. *Journal of The American Chemical Society*, 1925, vol. 47, no. 3, pp. 781–790. DOI: 10.1021/ja01680a027
40. Droubay, T., Rosso, K. M., Heald, S. M., McCreedy D. E., Wang, C. M., Chambers S. A. *Physical Review B*, 2007, vol. 75, no. 10, p. 104412. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.104412
41. Li S., Morasch, J., Klein A., Chirila C., Pintilie L., Jia L., Albe K. *Physical Review B*, 2013, vol. 88, no. 4, p. 045428. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.045428

---

*Сукманова Мария Александровна* – студентка магистратуры, кафедра физики твердого тела, Воронежский государственный университет; тел.: +7(900) 9519613, e-mail: sukmanova@phys.vsu.ru

*Курганский Сергей Иванович* – д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: kurganskii@phys.vsu.ru

*Mariya A. Sukmanova* – graduate student, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(900) 9519613 e-mail: sukmanova@phys.vsu.ru

*Sergey I. Kurganskii* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: kurganskii@phys.vsu.ru