

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФОСФИДА FeP

Ю. А. Тетерин^{a,b}, А. В. Соболев^{a*}, И. А. Пресняков^a, К. И. Маслаков^a, А. Ю. Тетерин^b,
И. В. Морозов^a, И. О. Чернявский^a, К. Е. Иванов^b, А. В. Шевельков^a

^a Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия

^b Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 июня 2016 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) детально изучена структура спектров внешних и внутренних электронов атомов железа ($2p$, $3p$, $3s$, $3d$) и фосфора ($3s$, $3p$) в монофосфиде FeP. На основании анализа энергий связи электронов, а также параметров, характеризующих структуру экспериментальных спектров, сделан вывод, что в FeP катионы Fe^{3+} (d^5) стабилизируются в состоянии с промежуточным значением суммарного спина ($1S$, $S = 3/2$). Установлен диапазон значений внутриатомных параметров ($10Dq$, J_H), в котором учет высокой степени ковалентности связей Fe–P может приводить к стабилизации кластеров $(\text{FeP}_6)^{15-}$ в $1S$ -состоянии.

DOI: 10.7868/S0044451017020079

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию, на первый взгляд, простого фосфида FeP во многом связан с его необычной геликоидальной магнитной структурой, в которой магнитные моменты железа образуют двойную несоразмерную магнитную спираль вдоль направления c орторомбической кристаллической решетки [1]. Детали строения такой структуры и механизмы ее образования до сих пор являются предметом дискуссий [1–3]. Кроме того, фосфид FeP является прекурсором в синтезе многих классов железосодержащих сверхпроводников [4, 5], в которых часть атомов фосфора заменена на мышьяк. Полноценный анализ электронной структуры этих широко исследуемых в настоящее время сложных соединений невозможен без привлечения детальной информации о микроструктуре и магнитных свойствах исходных пниктидов железа. Недавно проведенное нами мессбауэровское исследование ядер ^{57}Fe в фосфиде FeP показало [6, 7], что аномально низкая для катионов Fe^{3+} величина сверхтонкого магнитного поля $H_{hf}(11\text{ К}) \approx 36$ кЭ на ядрах ^{57}Fe ,

а также его высокая пространственная анизотропия $\Delta H_{aniz}(11\text{ К}) \approx 30$ кЭ [6, 7] могут быть связаны со стабилизацией катионов железа в низкоспиновом (LS , $S \approx 1/2$) состоянии ($t_{2g}^5 e_g^0$) с ненулевым анизотропным орбитальным моментом ($\langle L \rangle \neq 0$). Несмотря на то что в рамках предложенной в работах [6, 7] модели, предполагающей образование низкоспиновых катионов Fe^{3+} , удается хорошо описать мессбауэровские спектры в широком диапазоне температур [7], данное предположение требует дополнительного экспериментального подтверждения и теоретического обоснования.

Отличительной особенностью пниктидов переходных металлов в сравнении, например, с их оксидами является очень высокая степень ковалентности химической связи между катионной и анионной подрешетками. В качестве основной причины этого можно назвать близость энергий валентных уровней переходного металла (d -орбитали) и пниктогена (s -, p -орбитали). Высокая степень ковалентности подразумевает локализацию связывающих электронов в области между ядрами взаимодействующих атомов, объясняя их небольшие эффективные заряды в образующихся соединениях. Анализ электронной структуры подобных ковалентных кристаллов затруднен из-за ограниченности в использовании та-

* E-mail: salex12@rambler.ru; alex@radio.chem.msu.ru

ких технически простых и очень наглядных моделей, как теория кристаллического поля (ТКП), в основе которой лежит предположение о полном разделении зарядов между катионом металла и его анионным окружением. Рассматриваемый в настоящей работе фосфид FeP является примером ковалентного бинарного пниктида. Как будет показано в настоящей работе, ТКП предсказывает расходящееся с экспериментом высокое значение магнитного момента катионов Fe^{3+} в октаэдрическом окружении анионов фосфора. Понимание свойств этого фосфида и родственных ему бинарных пниктидов переходных металлов требует усовершенствования теоретических подходов анализа их электронной структуры и привлечения новых эффективных для исследования этой структуры методов диагностики.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является одним из наиболее чувствительных методов для изучения не только зарядового состояния, но также и спиновых конфигураций и локального кристаллического окружения катионов железа. При исследовании этим методом валентного состояния атомов переходных металлов в их соединениях, как правило, используются два основных подхода [8]. В первом из них учитывается число электронов, участвующих в образовании химических связей [9, 10]. Изменения в заселенностях валентных орбиталей атомов сказывается на энергиях связей внутренних электронов, проявляясь в спектрах в виде химических сдвигов соответствующих линий. Помимо величин энергий связи внутренних электронов, в качестве экспериментально определяемых параметров используются интенсивности (I) линий в спектрах, пропорциональные относительно содержанию атомов в данном валентном состоянии. Во втором подходе экспериментально определяется число локализованных d -электронов, непосредственно не участвующих в химических связях [8, 11, 12]. В этом случае анализируются параметры, характеризующие структуру спектров валентных и внутренних электронов, которая в основном связана с мультиплетным расщеплением, многоэлектронным возбуждением и индуцированием заряда на диамагнитные центры.

В настоящее время в литературе имеется очень ограниченная информация об использовании метода РФЭС для исследования FeP [9, 13], что, по видимому, связано с неустойчивостью данного фосфида на воздухе. Наши предварительные исследования показали, что даже при соблюдении всех мер предосторожности при приготовлении образцов и проведении измерений на их поверхности наблюда-

ются примесные кислородсодержащие соединения, что может усложнить интерпретацию получаемых спектров. Тем не менее, в ряде случаев, основываясь на известных литературных данных, удается идентифицировать подобные «поверхностные» примесные фазы. Это позволяет провести расшифровку структуры экспериментальных спектров РФЭС основного соединения в широком диапазоне энергий связи. В представленной работе данная методика анализа спектров РФЭС применена для исследования валентного состояния катионов железа в структуре фосфида FeP. На основании полученных данных удалось не только подтвердить предположение [6, 7] о низкоспиновом состоянии катионов железа, но также и предложить качественную модель, объясняющую возможные причины стабилизации катионов Fe^{3+} в нехарактерных для них электронных состояниях с низким спином.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез образцов FeP проводился путем отжига прекурсоров Fe и P (белый) при $T = 600$ К в ампуле без доступа воздуха в течение 12 ч. На конечной стадии осуществлялась закалка образцов на воздухе. Рентгенографическое исследование полученного вещества проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Cu K_{α} -излучение, Ni-фильтр). Рентгенофазовый анализ конечных продуктов синтеза показал наличие единственной фазы FeP с параметрами орторомбической элементарной ячейки (пространственная группа $Pnma$) $a = 5.203(1)$ Å, $b = 3.108(1)$ Å, $c = 5.802(1)$ Å, практически полностью совпадающими с литературными данными [3]. Ранее [6, 7], однофазность полученных нами образцов фосфида FeP была независимо подтверждена мессбауэровскими спектрами на ядрах ^{57}Fe , представляющими собой (выше температуры магнитного упорядочения) единственный квадрупольный дублет с параметрами, соответствующими катионам Fe^{3+} в искаженном октаэдрическом окружении из анионов фосфора.

Измерение спектров РФЭС образца FeP проводилось в вакууме ($5 \cdot 10^{-7}$ Па) при комнатной температуре на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd., Great Britain) с монохроматизированным рентгеновским K_{α} излучением Al (1486.6 эВ) и низкоэнергетической пушкой для компенсации зарядки образца. Измельченный порошок исследуемого образца наносился на поверхность двухсторонней адгезионной ленты и придавливался.

В результате образовывался плотный, относительно толстый слой, что исключало появление линий материала подложки в спектре изучаемого образца. Нахождение образца в камере спектрометра в течение суток не приводило к заметному изменению вида спектров.

Как показали наши исследования, экспериментальные спектры РФЭС FeP содержали интенсивные компоненты примесной фазы FePO_4 [14], образующейся на поверхности частиц исследуемого фосфида. Поскольку линии железа и фосфора в спектрах FePO_4 сильно сдвинуты (примерно на 4 эВ) по энергии относительно соответствующих линий в фосфиде FeP, то наличие примесной фазы фосфата не мешало анализу спектра внутренних уровней основной фазы FeP. Тем не менее для получения более детальной информации необходимо было удалить примеси с поверхности образца FeP. Для этого поверхность исследуемого образца была подвергнута травлению ионами аргона. Перед тем, как провести травление, измельченный в агатовой ступке FeP был впрессован (2 МПа) в индий, помещенный в круглое углубление (диаметром 7 мм и глубиной 0.15 мм) на прямоугольной алюминиевой подложке ($12 \times 10 \times 1.5 \text{ мм}^3$) так, что образовался толстый слой FeP с зеркальной поверхностью. Травление поверхности образца размером $2 \times 2 \text{ мм}^2$ проводилось пучком ионов Ar^+ под углом 45° к нормали подложки при напряжении $U = 2 \text{ кВ}$ и токе $I = 1 \text{ мкА}$. Контроль над уменьшением на поверхности примесной фазы FePO_4 осуществлялся по падению интенсивности высокоэнергетической линии в спектре $2p$ -электронов фосфора. В результате травления в течение 80 с на поверхности осталось около 15% исходного количества FePO_4 , что уже не могло внести существенных изменений в основные характеристики спектров внутренних электронов исследуемой фазы FeP (рис. 1).

Область анализа поверхности составляла около $300 \times 700 \text{ мкм}^2$. Разрешение спектрометра, измеренное как ширина на полувысоте линии Au $4f_{7/2}$ -электронов, равно 0.7 эВ. Величины энергий связи электронов E_b [эВ] приведены относительно энергии $1s$ -электронов насыщенных углеводородов на поверхности образца, принятой равной 285.0 эВ. Спектр РФЭС таких $1s$ -электронов углерода на поверхности изученного образца наблюдается в виде малоинтенсивной линии при $E_b(1s) = 285.0 \text{ эВ}$. Ошибка при измерении величин энергий связи и ширины линий электронов равна $\pm 0.1 \text{ эВ}$, а при измерении относительных интенсивностей — $\pm 10\%$. Для сравнения с литературными данными величины ши-

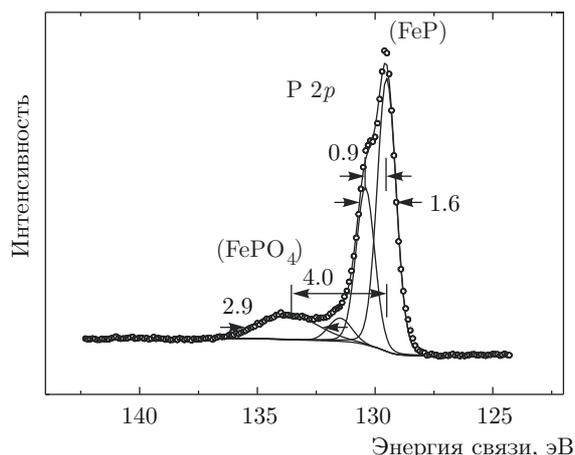


Рис. 1. Спектр РФЭС $2p$ -электронов фосфора в FeP (также представлена линия, отвечающая примесной фазе FePO_4)

рин Γ [эВ] линий на их полувысоте приведены по отношению к величине $\Gamma(1s) = 1.3 \text{ эВ}$ для углерода [8]. Спектральный фон, обусловленный упруго рассеянными электронами для спектров РФЭС, вычитался по методу Ширли [15].

Элементный количественный анализ поверхности образцов, глубина которой составляет несколько нанометров (примерно 5 нм [16]), основан на том, что интенсивность спектральных линий РЭФС пропорциональна концентрации ионов (n_i) в исследуемом образце. Подобный анализ проводился с использованием соотношения: $n_i/n_j = (S_i/S_j)(k_j/k_i)$, где n_i/n_j — относительная концентрация изучаемых атомов, S_i/S_j — относительная интенсивность (площадь) линий электронов внутренних оболочек этих атомов, k_j/k_i — экспериментальный относительный коэффициент чувствительности. Для таких коэффициентов по отношению к углероду использовались следующие значения: 1.00 (C $1s$); 2.81 (O $1s$); 0.12 (O $2s$); 1.75 (P $2p$); 1.24 (P $2s$); 10.64 (Fe $2p$); 0.80 (Fe $3s$); 1.33 (Fe $3p$).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Данные спектров РФЭС

Спектр РФЭС валентных электронов фосфида FeP, охватывающий диапазон от 0 до 16.5 эВ, содержит максимумы при энергиях 0.8, 2.1, 3.6, 6.6 и 12.2 эВ (рис. 2). Величина ширины валентной зоны хорошо согласуется со значением 16.5 эВ, ранее найденным на основании данных рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС) железа и фосфора для FeP [13]. Также наблюдается удовлетво-

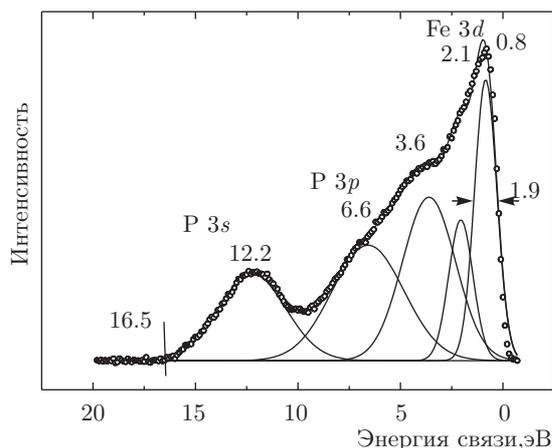


Рис. 2. Спектры РФЭС низкоэнергетических $3d$ -электронов железа, $3p$ -, $3s$ -электронов фосфора в FeP

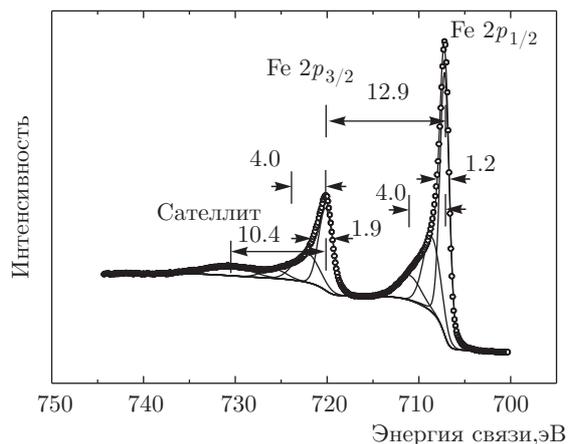


Рис. 3. Спектр РФЭС $2p$ -электронов железа в FeP

рительное согласие положений максимумов валентных электронов, определенных нами с помощью РФЭС и другими авторами с помощью метода РЭС [13]. Из сравнения с эмиссионным $L_{2,3}$ -спектром P ($2p \leftarrow 3s$), который, по сути, является «отражением» плотности состояний $3s$ -электронов железа в фосфиде FeP, следует, что наблюдаемый в спектре РФЭС максимум при энергии 12.2 эВ в основном связан с $3s$ -электронами фосфора. Эти же электроны вносят небольшой вклад и в интенсивность максимумов при 0.8, 2.1 и 3.6 эВ. Из сравнения с K_{β} -спектром P ($1s \leftarrow 3p$) следует, что максимумы при 3.6 и 6.6 эВ в значительной степени относятся к $3p$ -электронам фосфора. Наконец, из L_{α} -спектра РЭС для перехода $2p_{3/2} \leftarrow 3d$ для железа можно сделать вывод, что наблюдаемые нами максимумы при 0.8 и 2.1 эВ соответствуют $3d$ -электронам катионов железа. Экспериментальное значение полуширины линии железа L_{α} -спектра ($\Gamma \sim 4.0$ эВ) качественно согласуется с соответствующим значением для спектров РФЭС, равным сумме полуширин линий $\Gamma(2p_{3/2}) = 1.2$ эВ и $\Gamma(3d) \approx 2.0$ эВ (рис. 3).

Максимальная плотность состояний $3d$ -электронов железа в фосфиде FeP находится вблизи уровня Ферми при значениях $E_b(3d) \approx 1.4$ эВ с $\Gamma(3d) \approx 2.0$ эВ, которые оказываются очень близкими к соответствующим параметрам для $3d$ -электронов металлического железа (таблица). Данный результат может быть связан с достаточно высокой степенью делокализации $3d$ -электронов в фосфиде FeP, который проявляет металлический тип проводимости [17]. Важно, однако, подчеркнуть, что в FeP нет прямых взаимодействий Fe–Fe, обеспечивающих образование широкой зоны проводимости в слож-

ных халькогенидах и пниктидах, богатых железом [18]. В FeP взаимодействия между атомами железа осуществляются за счет «косвенных» связей Fe–P–Fe. При этом ширина образующейся валентной $3d$ -зоны, помимо геометрических параметров цепочек Fe–P–Fe, будет зависеть от степени ковалентности связей Fe–P [18]. Ранее в литературе было показано, что сильное ковалентное перекрыwanie d -орбиталей железа и p -орбиталей непереходных элементов третьего или четвертого периодов приводит к сильной дисперсии $3d$ -уровней, в результате чего возможно как образование широкой валентной зоны, так и открытие щели вблизи уровня Ферми [19, 20]. В случае FeP высокая ковалентность связей Fe–P обеспечивает значительную степень делокализации $3d$ -электронов железа, однако, образующаяся в результате этого $3d$ -зона будет иметь очень малую ширину и характеризуется высокой плотностью состояний, следовательно, низкой подвижностью электронов, что отличает FeP от «классических» металлов, к которым относится, например, металлическое железо.

Используя экспериментальное значение отношения интенсивностей линий для $3d$ - и $3p$ -электронов железа (рис. 2), с учетом сечений фотоэффекта $\sigma(3p^6) = 22.6$ и $\sigma(3d^1)n = 0.39n$ кбарн (таблица) (где n — число d -электронов), была выполнена оценка числа $3d$ -электронов железа в FeP. Установлено, что линия $3d$ -электронов при 0.8 эВ соответствует $n_1 = 4.0$ электронам, а линии при 2.1 эВ можно приписать $n_2 = 2.1$. Таким образом, на каждый катион железа в FeP приходится около четырех слабосвязанных $3d$ -электрона, что меньше пяти электронов для $Fe^{3+}(3d^5)$ для случая, если бы связи Fe–P имели преимущественно ионный характер ($Fe^{3+}P^{3-}$), но

Таблица. Энергии связи электронов E_b и сечения фотоионизации σ при энергии возбуждения 1486.6 эВ [21]

| Fe, nlj | E_b^* , эВ | | | σ , кбарн/атом |
|----------------------|-----------------|-------------------|------------------------|-----------------------|
| | FeP | Fe _{met} | Fe _{theor} ** | |
| Fe 4s | | | -3.13 | 0.34*** |
| Fe 3d _{5/2} | ~ 1.4(~ 2.0)*** | 1.3(3.3) | 1.30 | 0.39*** |
| Fe 3d _{3/2} | | | 2.05 | 0.38*** |
| Fe 3p _{3/2} | 53.6(2.9) | 53.1(2.1) | 57.44 | 14.9 |
| Fe 3p _{1/2} | | | 63.57 | 7.7 |
| Fe 3s | 91.9(3.0) | 91.6(3.1) | 99.81 | 10.1 |
| | 95.1(3.6) | 95.0(5.8) | | |
| Fe 2p _{3/2} | 707.2(1.2) | 707.2 (1.6) | 711.37 | 146 |
| Fe 2p _{1/2} | 720.1(1.2) | 720.4 (2.1) | 725.24 | 75.8 |
| Fe 2s | | ~ 839(~ 18) | 851.72 | 62.4 |
| P 2s | 187.3(1.9) | | | 16.1 |
| P 2p _{3/2} | 129.5(0.9) | | | 10.7 |
| P 3s | 12.2(3.8) | | | 1.52 |

Примечание. * Величины приведены относительно $E_b(1s) = 285.0$ эВ для углерода; ** результаты расчета [26] уменьшены на 9.88 эВ так, чтобы энергия уровня 3d_{5/2} для железа равнялась 1.30 эВ; *** величины σ приведены для одного 3d-электрона железа [21]. В скобках приведены величины полуширины линий по отношению к $\Gamma(1s) = 1.3$ эВ для углерода.

близко к этому случаю. Отметим, что этот результат согласуется с ранее опубликованными данными месбауэровских измерений на ядрах ⁵⁷Fe [6, 7].

Спектр 2p-электронов железа представляет собой асимметричный дублет с энергией связи $E_b(2p) = 707.2$ эВ и спин-орбитальным расщеплением $\Delta E_{sl}(2p) = 12.9$ эВ (рис. 3). Отношение площадей линий дублета $I(2p_{3/2})/I(2p_{1/2}) \approx 2.0$ для железа сравнимо с соответствующим теоретическим значением 1.93 [18]. Наблюдаемые для обеих линий дублета небольшие «плечи» в области высоких энергий при $\Delta E_b \approx 4.0$ эВ относятся к примесной фазе FePO₄. Кроме того, при 730.5 эВ наблюдается слабоинтенсивный максимум (рис. 3), который может быть связан с сателлитом встряски (shake up) как основной (FeP), так и примесной (FePO₄) фазы. Поскольку в спектре 2p-электронов железа фосфида FeP линии имеют малую ширину $\Gamma(2p_{3/2}) = 1.2$ эВ, а также в явном виде отсутствуют интенсивные сателлиты встряски, можно сделать вывод о том, что катионы Fe³⁺ находятся в состояниях с низким ($t_{2g}^5 e_g^0$, $S = 1/2$) или промежуточным ($t_{2g}^4 e_g^1$, $S = 3/2$) значениями суммарного спина. Отметим, что в Fe₂O₃ ионы Fe³⁺ находятся в состоянии ($t_{2g}^3 e_g^2$) с

высоким спином ($t_{2g}^3 e_g^2$, $S = 5/2$), в результате чего в спектре 2p-электронов железа наблюдается уширение до $\Gamma(2p_{3/2}) \approx 4.0$ эВ основных линий, связанное в большой степени с мультиплетным расщеплением, и интенсивные сателлиты встряски со стороны больших энергий связи при $\Delta E_{sat} \sim 8$ эВ [10]. Важно также отметить, что наблюдаемую нами структуру спектра 2p-электронов железа нельзя объяснить проявлением так называемого «динамического эффекта» [8], поскольку, как видно на рис. 3, между энергией 2p-уровня железа и уровнем Ферми отсутствуют подходящие уровни, необходимые для образования «двухдырочного» состояния с энергией, сравнимой с величиной $E_b(2p)$ для железа.

Наблюдаемая в спектре линия при $E_b = 53.6$ эВ (рис. 4) относится к 3p-электронам железа в фосфиде FeP. Со стороны же большей энергии связи примерно на 4 эВ от этой линии при энергии около 57.6 эВ находится слабоинтенсивная линия от примесной фазы FePO₄, с которой также связан небольшой по интенсивности сателлит встряски в области энергии 64.2 эВ (рис. 4). По той же самой причине, что и для 2p-электронов железа наблюдаемый сложный (асимметрич-

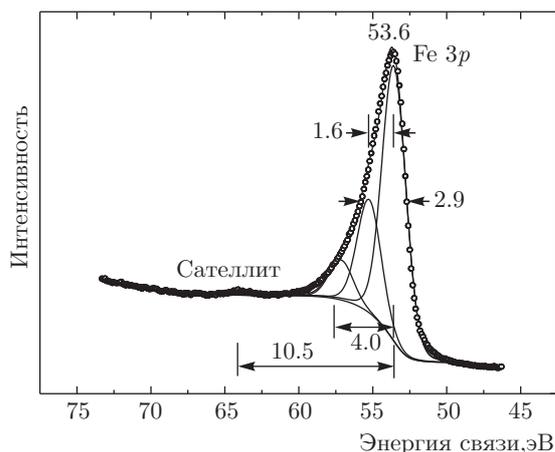


Рис. 4. Спектр РФЭС 3p-электронов железа в FeP

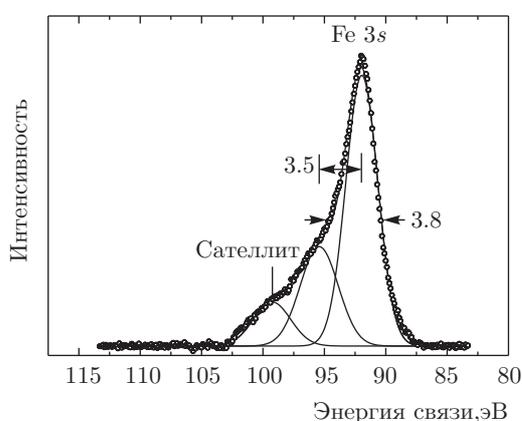


Рис. 5. Спектр РФЭС 3s-электронов железа в FeP

ный) профиль спектра 3p-электронов не связан с динамическим эффектом. Другим возможным объяснением подобной асимметрии спектра могло бы быть спин-орбитальное расщепление. Однако в этом случае следовало бы ожидать дублета $3p_{3/2}$ - и $3p_{1/2}$ -электронов железа с отношением интенсивностей $I(3p_{3/2})/I(3p_{1/2}) = 2/1$ [21] и спин-орбитальным расщеплением $\Delta E_{sl} = 6.13$ эВ [24], что явно не согласуется со структурой экспериментального спектра (рис. 4). Таким образом, наиболее вероятной причиной наблюдаемого нами профиля спектров 3p-электронов железа является мультиплетное расщепление, вызванное обменным взаимодействием 3p-электронов с неспаренными 3d-электронами железа.

Спектр 3s-электронов железа также имеет довольно сложную структуру (рис. 5), которую, в принципе, можно было бы связать с динамическим эффектом, многоэлектронным возбуждением или

же проявлением мультиплетного расщепления [8]. В результате динамического эффекта, вызванного гигантскими переходами Костера – Кронига [8], возникает конечное состояние железа, которое может быть описано в виде суперпозиции двух близких друг к другу по энергии электронных конфигураций: ионизированного состояния железа $3s^1 3p^6 3d^n$ и более высокого по энергии «двухдырочного» состояния $3s^2 3p^4 3d^{n+1}$ [8]. Вклад второй конфигурации может быть заметным, поскольку соотношение между энергиями связи $E_b(3s) \approx 94.4$ эВ и $E_b(3p) \approx 57.8$ эВ не слишком близко к условию $E_b(3s) \approx 2E_b(3p)$, а динамический эффект имеет резонансную природу. Как уже было отмечено, нельзя также исключить возможность многоэлектронного возбуждения, проявляющегося в виде небольших сателлитов встряски, которые, однако, в случае FeP имеют небольшие интенсивности.

Несмотря на определенную вероятность проявления динамического эффекта или многоэлектронного возбуждения, анализ формы спектра 3s-электронов железа основной фазы FeP позволяет предположить, что основная причина уширения $\Gamma(3s) = 3.8$ эВ и асимметрии профиля спектра (рис. 5) связана, главным образом, с мультиплетным расщеплением [22–24]. При фотоэмиссии электрона с 3s-оболочки железа катиона $Fe^{3+}(3s^2 3p^6 3d^5)$ из-за обменного взаимодействия между неспаренными электронами железа 3s- и 3d-оболочек возникают два конечных состояния с полными спинами $S_1 = (S + 1/2)$ и $S_2 = (S - 1/2)$, где S — начальный суммарный спин 3d⁵-электронов железа. Разность энергий этих состояний $\Delta E_{ms} = E_1 - E_2$ характеризует величину мультиплетного расщепления линии 3s-электронов железа в спектре РФЭС и согласно рассмотрению Ван Флека [23] равно:

$$\Delta E_{ms} = [(2S + 1)/(2l + 1)] G_{(3s3d)}^l = [(n + 1)/5] G_{(3s3d)}^l, \quad (1)$$

где $G_{(3s3d)}^l$ — внутриатомный обменный интеграл Слейтера, l — орбитальное квантовое число (для d-электронов $l = 2$), $n = 2S$ — число неспаренных электронов. При этом отношение интенсивностей компонент дублета равно отношению мультиплетностей конечных состояний:

$$I_1/I_2 = (2S_1 + 1)/(2S_2 + 1) = (S_{Fe} + 1)/S_{Fe} = (n + 2)/n. \quad (2)$$

Несмотря на то что эти выражения являются приближенными и не могут служить для строгого расчета величины мультиплетного расщепления

[12], они все же позволяют оценить число неспаренных $3d$ -электронов в исследуемом соединении. Так, согласно выражению (2), экспериментальному значению отношения $I_1/I_2 = 2.2$ соответствует $n \approx 2$, т. е. состояние катионов Fe^{3+} (d^5) с явно низким значением спина. Согласно ранее проведенным исследованиям, для начала ряда соединений $3d$ -металлов, не содержащих неспаренных d -электронов, спектры $3s$ -электронов состоят из одиночных симметричных и относительно узких ($\Gamma \sim 2.5$ эВ) линий [25]. При увеличении же числа неспаренных $3d$ -электронов наблюдалось увеличение асимметрии линии $3s$ -электронов, а ее общая ширина ($\Gamma + \Delta\Gamma$) увеличивалась ($\Delta\Gamma \approx \Delta E_{ms}$), в среднем, на один электронвольт при добавлении одного неспаренного $3d$ -электрона [25]. Аналогичное увеличение ширины линии наблюдалось в спектрах $4s$ -электронов Lp в ряду соединений лантанидов LnF_3 , в которых происходит увеличение числа $4f$ -электронов Lp от La до Gd [8]. Основываясь на этой полуэмпирической зависимости, можно заключить, что наблюдаемое в случае FeP уширение линии $3s$ -электронов железа на величину $\Delta\Gamma \approx 0.7$ эВ и ее асимметрия связаны с мультиплетным расщеплением $\Delta E_{ms} \approx 3.5$ эВ (рис. 6), обусловленным локализацией на катионе железа приблизительно двух (или более) неспаренных $3d$ -электронов. Дополнительная линия S в спектре $3s$ -электронов железа, видимо, в основном связана с динамическим эффектом (рис. 5). Воспользовавшись выражением (1), можно оценить, что величина обменного интеграла Слейтера равна $G^I_{(3s3d)} \approx 5.83$ эВ, которая, однако, значительно меньше соответствующей теоретически рассчитанной величины данного параметра [23]. Для выяснения причин такого различия в величинах рассчитанного и экспериментального значений обменного интеграла требуется проведение дальнейших исследований.

3.2. Химическая связь и спиновое состояние катионов Fe^{3+} в FeP

Основываясь на представленных в настоящей работе результатах РФЭС, а также ранее полученных данных мессбауэровских исследований фосфида FeP [6, 7], можно утверждать, что катионы Fe^{3+} в этом соединении находятся в состоянии со спиновой мультиплетностью, существенно меньшей, чем для высокоспинового состояния (HS) с суммарным спином $S = 5/2$. Важно отметить, что согласно теории кристаллического поля в предположении ионных связей между металлом и окружающими его лиган-

дами, состояние октаэдрически координированных катионов Fe^{3+} ($t_{2g}^4 e_g^1$) с промежуточным значением спина (IS, $S = 3/2$) всегда является энергетически менее выгодным, чем высокоспиновое ($t_{2g}^3 e_g^2$, $S = 5/2$) или низкоспиновое состояние с электронной конфигурацией $t_{2g}^5 e_g^0$ (LS, $S = 1/2$) [27]. При этом следует отметить, что приближение преимущественно ионной связи не является строго верным для соединения FeP из-за существенного перекрытия орбиталей. Однако и низкоспиновое состояние является крайне редким для катионов Fe^{3+} из-за их высокой внутриатомной обменной энергии $\Delta_{ex} = -10J_H$ (где J_H — обменный интеграл) или энергии спаривания при переходе HS \rightarrow LS: $P_{HS/LS} = 6J_H$. Компенсировать эту энергию можно, только поместив катионы железа в окружение лигандов, создающих сильное кристаллическое поле ($10Dq$), например, с октаэдрической симметрией. Однако, анионы P^{3-} не являются лигандами «сильного поля» [28], поэтому для кластера (FeP_6) следует ожидать соотношения $10Dq \ll P_{HS/LS}$, при котором стабилизируется лишь HS-состояние. Другая возможность стабилизации LS-состояния может реализоваться для сильно искаженных анионных полиэдров, окружающих катионы железа, например, при тетрагональном искажении октаэдрических полиэдров $O_h \rightarrow D_{4h}$ [29]. Однако в структуре фосфида FeP полиэдры (FeP_6) хотя и являются искаженными, но в существенно меньшей степени, чем это необходимо для стабилизации LS-состояния. Таким образом, ни один из рассмотренных факторов не может в случае FeP приводить к стабилизации катионов железа в состоянии с низкоспиновой мультиплетностью.

В ряде теоретических работ [30, 31] было показано, что стабилизация переходных металлов в необычных для них спиновых состояниях становится возможной при учете электронного переноса между катионом металла и окружающими его анионами (ковалентность химических связей). Подробно этот вопрос обсуждался для катионов Co^{3+} в оксидах со структурой типа перовскита [30, 31]. В рамках pd -модели, использующей точную диагонализацию многоэлектронного гамильтониана для кластера CoO_6^{9-} , было показано, что для некоторой комбинации значений параметров $\{10Dq, J_H$ и $\Delta_{eff}\}$ (где Δ_{eff} — энергия зарядового переноса $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$) перенос электронов от анионов O^{2-} к катиону Co^{3+} приводит к стабилизации состояния IS [30, 31]. Для катионов Fe^{3+} подобные эффекты обсуждались в работе [32], посвященной исследованию методом рентгеновской адсорбционной спектроско-

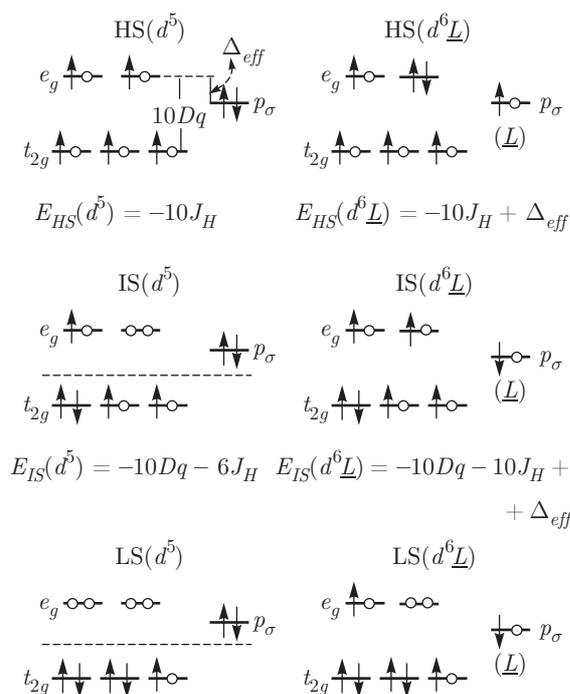


Рис. 6. Диаграммы одноэлектронных уровней энергии для состояний HS, IS и LS в октаэдрических кластерах $(\text{FeP}_6)^{15-}$ для двух крайних случаев ионной связи: $\{\text{Fe}^{3+}(d^5) - (6\text{P})^{18-}\}$ и $\{\text{Fe}^{2+}(d^6\bar{L}) - (6\text{P})^{17-}\}$ (где \bar{L} — электронные дырки на анионах фосфора, $10Dq$ — энергия расщепления кристаллическим полем, Δ_{eff} — эффективная энергия зарядового переноса между подрешетками фосфора и железа)

пии сульфидов Na_4FeS_4 и KFeS_2 , в которых катионы Fe^{3+} занимают позиции в искаженном тетраэдрическом окружении анионов серы. Модельные расчеты показали, что даже частичный зарядовый перенос $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в существенной степени влияет на стабилизацию того или иного спинового состояния кластеров $(\text{FeS}_4)^{5-}$ [32].

В рамках настоящей работы были проведены аналогичные полуэмпирические расчеты, учитывающие зарядовый перенос $\text{P}^{3-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ для кластеров FeP_6^{15-} в структуре FeP. На рис. 6 представлены диаграммы заполнения одноэлектронных уровней энергии для состояний HS, IS и LS неискаженных октаэдрических кластеров FeP_6^{15-} для двух «крайних» случаев ионной связи $\{\text{Fe}^{3+}(d^5) - (6\text{P})^{18-}\}$ и $\{\text{Fe}^{2+}(d^6\bar{L}) - (6\text{P})^{17-}\}$. В первом случае катион Fe^{3+} находится в окружении шести анионов P^{3-} , а второй случай соответствует полному переносу на катион железа одного электрона из подрешетки фосфора, с образованием в ней так называемых «дырочных» состояний (\bar{L}) [31]. На диаграммах (рис. 6) также приведены энергии соответствую-

ющих спиновых состояний ($E_{HS/IS/LS}$) как функции параметров $10Dq$, J_H и Δ_{eff} (где Δ_{eff} — разница энергий e_g -орбиталей катионов Fe^{3+} и групповых $3p_\sigma$ -орбиталей анионов P^{3-}). Какая из двух «ионных» конфигураций — без переноса или с переносом заряда — является наилучшей для описания основного состояния кластера FeP_6^{15-} в рамках ионной модели, зависит от их относительных энергий. Как уже было отмечено, если не учитывать перенос заряда $\text{P}^{3-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, то устойчивыми могут быть только состояния HS ($10Dq < 3J_H$) или LS ($10Dq > 3J_H$). Для фосфид-анионов P^{3-} , входящих в состав кристаллической решетки FeP, следует ожидать усиления создаваемого ими в области расположения катионов Fe^{3+} «кристаллического поля» за счет более эффективного участия в π -связях Fe–P пустых $3d_\pi$ -орбиталей анионов P^{3-} (дативные взаимодействия $\pi(t_{2g(\text{Fe})}^3) \rightarrow \pi^*(t_{2g(\text{P})}^0)$ [27]). Энергия вакантных $t_{2g(\text{P})}$ -орбиталей будет понижаться, а значит, дативные взаимодействия будут усиливаться за счет действия на анионы фосфора положительного потенциала, создаваемого окружающими их катионами железа. Однако маловероятно, что подобные взаимодействия сделают анионы P^{3-} лигандами сильного поля. Поэтому для кластера FeP_6^{15-} следует ожидать только HS-состояния, что находится в явном противоречии с результатами настоящей работы. В случае же учета конфигураций с переносом заряда (рис. 6), даже для небольшого расщепления кристаллическим полем $10Dq$ возможна стабилизация кластера FeP_6^{15-} в состоянии IS, в котором катион железа имеет электронную конфигурацию $\text{Fe}^{2+}(d^6\bar{L})$ с локальным суммарным спином $S = 2$, а окружающие его анионы фосфора — электронную «дырку» со спином $S = 1/2$, направленным противоположно локальному спину железа (в случае идеального октаэдрического окружения железа электронная дырка с равной вероятностью делокализована по шести анионам фосфора). На рис. 7а представлены области устойчивости различных спиновых состояний кластера FeP_6^{15-} в зависимости от приведенных значений $10Dq/J_H$ и Δ_{eff}/J_H . Из сравнения этих значений следует, что в широком диапазоне значений $\Delta_{eff}/J_H < 3$ и $\Delta_{eff}/J_H < 10Dq/J_H < 10$ наиболее устойчивым является состояние IS с локальной конфигурацией железа $d^6\bar{L}$.

Следует подчеркнуть, что представленные аргументы не могут претендовать на точную количественную интерпретацию экспериментальных данных, хотя бы потому что в нашем распоряжении нет точных значений фундаментальных параметров

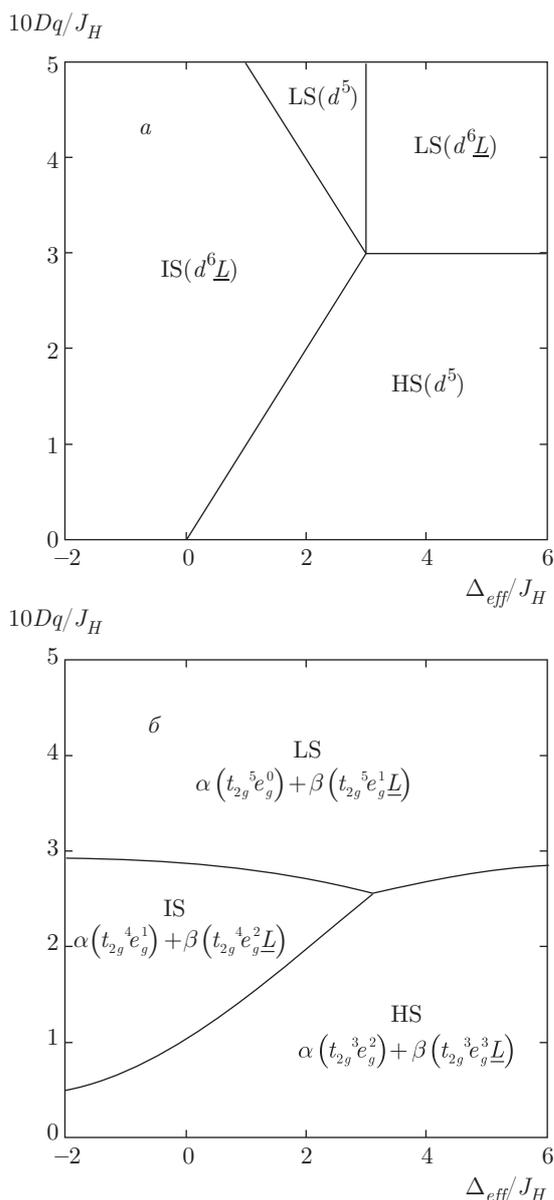


Рис. 7. Диаграммы, демонстрирующие области устойчивости спиновых состояний HS, IS и LS в октаэдрических кластерах $(FeP_6)^{15-}$ при отсутствии (а) и при учете (б) гибридизации конфигураций (d^5) и $(d^6\bar{L})$

$(10Dq, J_H, \Delta_{eff})$, определяющих устойчивость того или иного спинового состояния. Кроме того, рассмотренные конфигурации относятся к двум предельным случаям ионной связи между катионами железа и анионами фосфора. Реальное же состояние комплекса FeP_6^{15-} , в котором связи Fe–P имеют ковалентный характер, должно описываться многоэлектронной волновой функцией (ψ_g), являющейся линейной комбинацией рассмотренных состояний [30–32]:

$$\psi_g = \alpha|d^5\rangle + \beta|d^6\bar{L}\rangle + \dots, \quad (3)$$

в которой квадраты коэффициентов α и β ($\alpha^2 + \beta^2 + \dots = 1$) определяют вероятность реализации того или иного состояния (в расширенных вариантах расчетов могут учитываться и другие состояния, например, $d^7\bar{L}^2$). Для того чтобы на качественном уровне продемонстрировать, как учет взаимодействия конфигураций будет сказываться на устойчивости различных спиновых состояний кластера FeP_6^{15-} , мы провели упрощенные модельные расчеты, учитывающие электронный перенос лишь с участием наиболее прочных σ -связей, т.е. перекрывание $e_g\{=d_{x^2-y^2}, d_{z^2}\}$ -орбиталей железа с подходящими по симметрии групповыми орбиталями фосфора. Кроме того, учитывалось взаимодействие только между состояниями с одинаковой спиновой мультиплетностью $(2S + 1)$. В этом случае энергия основного состояния комплекса получается в результате приведения к диагональному виду матричной формы гамильтониана [32]

$$\begin{pmatrix} \langle d^5 | \hat{H} | d^5 \rangle_{2S+1} & -T_\sigma \\ -T_\sigma & \langle d^6\bar{L} | \hat{H} | d^6\bar{L} \rangle_{2S+1} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

в котором недиагональные матричные элементы $T_\sigma \equiv \langle d^5 | \hat{H} | d^6\bar{L} \rangle$ выражаются через двухцентровые парные интегралы Слейтера – Костера $T_\sigma = \sqrt{3} V_{pd\sigma}$ [33]. С учетом средней длины связей Fe–P в кластерах FeP_6^{15-} , $d_{Fe-P} \approx 2.308 \text{ \AA}$ [3] ($V_{pd\sigma} \propto 1/(d_{Fe-P})^{3.5}$), в расчетах использовалось значение резонансного интеграла $V_{pd\sigma} = -1.35 \text{ эВ}$ [32], а также характерное для катионов Fe^{3+} значение обменного интеграла $J_H = 0.83 \text{ эВ}$ [34]. В результате проведенных расчетов были построены диаграммы устойчивости спиновых состояний LS, IS и HS кластера FeP_6^{15-} в зависимости от приведенных параметров $10Dq/J_H$, Δ_{eff}/J_H (при $V_{pd\sigma}/J_H = 1.22$) (рис. 7б). Сравнение двух диаграмм на рис. 7 показывает, что учет ковалентности связей Fe–P приводит к некоторому изменению профилей полей устойчивостей соответствующих спиновых состояний и смещению границ между ними. Тем не менее главный результат остается неизменным — учет межконfigurационного взаимодействия приводит к стабилизации (при некоторых комбинациях значений параметров внутриатомных и межатомных взаимодействий) спиновых состояний катионов железа с существенно более низким спином (каким $S \approx 3/2$), чем предсказывает теория кристаллического поля для кластеров $\{Fe^{3+}(P^{3-})_6\}^{18-}$. Воспользовавшись соотношением (5), связывающим коэффициенты (α, β) в функции (3) с параметрами $(J_H, V_{pd\sigma}$ и $\Delta_{eff})$, характеризующими степень ковалентности связей Fe–P [35]:

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{(4J_H - \Delta_{eff}) + \sqrt{(4J_H - \Delta_{eff})^2 + 12V_{pd\sigma}^2}}{2\sqrt{3}V_{pd\sigma}}, \quad (5)$$

мы оценили относительные вклады (α^2 и β^2) конфигураций d^5 и $d^6\bar{L}$, обеспечивающие основное состояние кластера FeP_6^{15-} со спином $S = 3/2$ (IS) (рис. 7б). Полученные для интервала $\{-1 \leq \Delta_{eff} \leq 0\}$ средние значения $\alpha^2 \approx 0.16$ и $\beta^2 \approx 0.84$, даже с учетом сделанных приближений, демонстрируют очень высокую степень зарядового переноса между анионной и катионной подрешетками ($\text{P}^{3-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$).

Следует отметить, что согласно представленному выше полуколичественному анализу, наиболее вероятным, с учетом характерных для катионов Fe^{3+} и окружающих их лигандов P^{3-} значений параметров $J_H = 0.8-1.2$ эВ, $10Dq = 0.7-0.9$ эВ и $\Delta_{eff} < 0$, является состояние кластера FeP_6^{15-} с промежуточным значением суммарного спина ($S = 3/2$). В соответствие же с полученными в настоящей работе данными РФЭС, катионы железа имеют лишь два неспаренных $3d$ -электрона ($S = 1$). Наконец, в ранее проведенных нами мессбауэровских исследованиях FeP было постулировано, что катионы железа стабилизируются в низкоспиновом состоянии ($S = 1/2$) [6, 7]. Эти, казалось бы, противоречащие друг другу результаты объединяет то, что все они указывают на пониженное значение спинов катионов Fe^{3+} в матрице FeP , расхождения же касаются величины этого понижения по сравнению с состоянием HS ($S = 5/2$). При анализе мессбауэровских данных отмечалось, что помимо низкой величины сверхтонкого магнитного поля H_{hf} на ядрах ^{57}Fe наблюдается его заметная пространственная анизотропия [6, 7]. Этот результат указывает на значительный вклад в величину H_{hf} «незамороженного» кристаллическим полем орбитального момента $\langle L \rangle \neq 0$ низкоспиновых катионов Fe^{3+} ($t_{2g}^5 e_g^0$) с $S = 1/2$ (рис. 6). Однако и для обсуждаемого в настоящей работе состояния IS кластера FeP_6^{15-} с локальной конфигурацией ($t_{2g}^4 e_g^2 \bar{L}$) для катионов Fe^{2+} (рис. 6) следует также ожидать большого орбитального момента, поскольку обе эти конфигурации являются эквивалентными в «дырочном» представлении [24]. Поскольку орбитальный и спиновый вклады имеют противоположные знаки, их совместный учет может приводить к уменьшению суммарного магнитного момента катионов железа, что, в свою очередь, может объяснять малую величину сверхтонкого поля $H_{hf}(11 \text{ K}) \approx 36$ кЭ в фосфиде FeP [6]. Иными словами, с точки зрения мессбауэровских спектров, локальные электронные состояния $t_{2g}^5 e_g^0$ и $t_{2g}^4 e_g^2 \bar{L}$ катионов железа в кластерах FeP_6^{15-} могут

оказаться неразличимыми. Кроме того, высокая степень ковалентности химических связей Fe-P может влиять не только на спиновое состояние железа, но и на степень делокализации $3d$ -электронов, образующих узкие d -зоны со спиновой поляризацией, отличной от той, которая предсказывается в рамках простой ионной модели.

Активное участие анионной подрешетки в формировании электронной структуры катионов переходных металлов (в частности образование в ней «дырочных» (\bar{L}) электронных состояний) может быть одним из объяснений обсуждаемой в литературе малой «чувствительности» сверхтонких параметров ядер ^{57}Fe к составу пниктидов железа [36]. Речь идет о некоторых семействах сверхпроводящих пниктидов железа, например, $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [37], $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2(\text{As,P})_2$ [38] и др., для которых изменение состава (x) не вызывает каких-либо видимых изменений в изомерном сдвиге мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe . Данный сверхтонкий параметр, который, в принципе, отвечает за валентное состояние железа, также остается практически неизменным даже при переходе пниктидов в сверхпроводящее состояние. Следуя логике настоящей работы, изменения составов анионной ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{F}^-$) или катионной ($\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{K}^+$) подрешеток, требующих компенсации изменения заряда, в первую очередь, может затрагивать анионную подрешетку ($\text{O}^-(\bar{L}) \leftrightarrow \text{O}^{2-}$) и в минимальной степени сказываться на электронном состоянии железа. Поскольку изомерный сдвиг мессбауэровских спектров отвечает за степень экранирования $3d$ -электронами катиона железа ns -электронной плотности на его ядре ^{57}Fe , можно ожидать, что незначительные изменения в окружающей железо анионной подрешетке практически никак не скажутся на величине изомерного сдвига.

В приведенных расчетах мы пренебрегали вкладом в волновую функцию (3) более высоких по энергии конфигураций (в частности, $d^7\bar{L}^2$), а также гибридизацией между состояниями с различной мультиплетностью. Тем не менее, как отмечалось в литературе [35], даже небольшой вклад подобных состояний может в существенной степени повлиять на результирующее спиновое состояние катионов переходных металлов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен детальный анализ спектров РФЭС валентных и внутренних электронов ионов Fe^{3+}

в фосфиде FeP. Спектр $2p$ -электронов железа ($E_b(2p_{3/2}) = 707.2$ эВ) представляет собой дублет с очень узкими линиями ($\Gamma(2p_{3/2}) = 1.2$ эВ) и расщеплением ($\Delta E_{sl}(2p) = 12.9$ эВ), обусловленным спин-орбитальным взаимодействием $2p$ -электронов. Спектр $3s$ -электронов железа состоит из асимметричной неразрешенной линии с шириной $\Gamma(3s) = 3.8$ эВ, что связано с небольшим мультиплетным расщеплением. Относительно небольшая ширина линий $2p$ -электронов железа и анализ величин расщепления $\Delta E_{ms} \approx 3.5$ эВ и отношения интенсивностей компонент $I_1/I_2 = 2.2$ спектра $3s$ -электронов железа указывает на стабилизацию катионов Fe^{3+} в состоянии с пониженным значением суммарного спина. Полуэмпирические расчеты, учитывающие межконфигурационное взаимодействие $d^5/d^6\bar{L}$, показывают, что в некотором диапазоне значений внутриатомных параметров ($10Dq$, J_H) учет высокой степени ковалентности связей Fe-P приводит к стабилизации кластеров FeP_6^{15-} в состоянии с промежуточным значением спина (IS , $S = 3/2$).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФ (грант № 14-13-00089) (измерения спектров РФЭС и обработка данных) и РФФИ (грант № 15-03-99628) (приготовление образцов). Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств программы развития Московского университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. T. Cho, I. J. Park, I. B. Shim, C. S. Kim, and S. J. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **60**, 1049 (2012).
2. Häggström and A. Narayanasamy, *J. Magn. Magn. Mater.* **30**, 249 (1982).
3. R. E. Bailey and J. F. Duncan, *Inorg. Chem.* **6**, 1444 (1967).
4. J. Munevar, H. Micklitz, M. Alzamoka et al., *Sol. St. Commun.* **187**, 18 (2014).
5. S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto et al., *Phys. Rev. B* **81**, 184519 (2010).
6. I. A. Presniakov, A. V. Sobolev, I. O. Chernyavskii, D. A. Pankratov, and I. V. Morozov, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics* **79**, 984 (2015).
7. A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, A. A. Gippius, I. V. Chernyavskii, M. Schaedler, N. Büttgen, S. A. Ibragimov, I. V. Morozov, and A. V. Shevelkov, *J. Alloys Comp.* **675**, 277 (2016).
8. Ю. А. Тетерин, А. Ю. Тетерин, *Успехи химии* **71**, 403 (2002).
9. В. И. Неведов, *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*, Химия, Москва (1984).
10. А. Ю. Тетерин, К. И. Маслаков, Ю. А. Тетерин, С. Н. Калмыков, К. Е. Иванов, Л. Дж. Вукчевич, А. Б. Хасанова, Н. С. Щербина, *Журнал неорг. химии* **51**, 2056 (2006).
11. Ю. А. Тетерин, А. С. Баев, Ю. П. Диков, А. И. Горшков, *ДАН СССР* **263**, 610 (1982).
12. A. G. Kochur, T. M. Ivanova, A. V. Shchukarev, R. V. Linko, A. A. Sidorov, M. A. Kiskin, V. M. Novotortsev, and I. L. Eremenko, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **180**, 21 (2010).
13. E. P. Domashevskaya, V. A. Terekhov, Ya. A. Ugai, V. I. Nefedov, N. P. Sergushin, and M. N. Firsov, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **16**, 441 (1979).
14. Y. Wang and P. M. A. Sherwood, *Surf. Sci. Spectra* **9**, 99 (2002).
15. D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
16. В. В. Немошкаленко, В. Г. Алешин, *Электронная спектроскопия кристаллов*, Наукова думка, Киев (1976).
17. K. Motizuki, H. Ido, T. Itoh, and M. Morifuji, *Electronic Structure and Magnetism of 3d-Transition Metal Pnictides*, Springer (2007).
18. V. Yu. Verchenko, A. A. Tsirlin, A. V. Sobolev, I. S. Presniakov, and A. V. Shevelkov, *Inorg. Chem.* **54**, 8598 (2015).
19. S. Takagi, H. Yasuoka, S. Ogawa, H. J. Wernick, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**(8), 2539 (1981).
20. A. A. Gippius, V. Yu. Verchenko, A. V. Tkachev, N. E. Gervits, C. S. Lue, A. A. Tsirlin, N. Büttgen, W. Krätschmer, M. Baenitz, M. Shatruk, and A. V. Shevelkov, *Phys. Rev. B* **89**, 104426 (2014).
21. I. M. Band, Yu. I. Kharitonov, and M. B. Trzhaskovskaya, *Atom Data Nucl. Data Tables* **23**, 443 (1979).
22. C. S. Fadley and D. A. Shirley, *Phys. Rev. A* **2**, 1109 (1970).
23. J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **45**, 405 (1934).
24. C. S. Fadley, D. A. Shirley, A. J. Freeman, P. S. Bagus, and J. V. Mallow, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1397 (1969).
25. R. Zimmermann, P. Steiner, R. Claessen, F. Reinert, S. Hufner, P. Blaha, and P. Dufek, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 1657 (1999).

26. K. N. Huang, M. Aojogi, M. N. Chen, B. Graseman, and H. Mark, *Atom. Data Nucl. Data Tables* **18**, 243 (1976).
27. B. N. Figgis and M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and its Applications*, Wiley-VCH (2000)
28. I. de Maat-Gersdorf, *Spectroscopic Analysis of Erbium-Doped Silicon and Ytterbium-Doped Indium Phosphide*, PhD thesis, University of Amsterdam-UvA (2001).
29. G. Demazeau, M. Pouchard, B. Buffat, and P. Hagenmuller, *J. Phys. Colloques* **45**, C8-345 (1984).
30. С. Г. Овчинников, Ю. С. Орлов, **131**, 485 (2007).
31. M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev et al., *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
32. M. Atanasov, R. H. Potze, and G. A. Sawatzky, *J. Sol. St. Chem.* **119**, 380 (1995).
33. J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
34. D. I. Khomskii, *Transition Metal Compounds*, Universität zu Köln (2014).
35. Z. Hu, M. S. Golden, J. Fink et al., *Phys. Rev. B* **61**, 3739 (2000).
36. M. G. Kozin and I. L. Romashkina, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences* **74**, 330 (2010).
37. H. H. Klauss, H. Luetkens, R. Klingeler et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 077005 (2008).
38. M. Rotter, M. Tegel, I. Schellenberg et al., *New J. Phys.* **11**, 025014 (2009).