Письма в ЖЭТФ, том 122, вып. 3, с. 171 – 177

Резонансное неупругое рассеяние рентгеновских лучей на Fe $L_{2,3}$-краях поглощения оксидов $SrFeO_x$ ($x = 2.46$ и 2.82)

В. Р. Галахов[+ 1)], *К. Кюппер*[* 2)]

[+] *Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия*

[*] *University of Osnabrück, Department of Physics and Center of Physics and Chemistry of New Materials, 49076 Osnabrück, Germany*

Поступила в редакцию 16 апреля 2025 г.
После переработки 29 июня 2025 г.
Принята к публикации 7 июля 2025 г.

Спектры резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (RIXS) на Fe $L_{2,3}$-краях поглощения применены для изучения электронной структуры $SrFeO_{2.46}$ и $SrFeO_{2.82}$. RIXS-спектры $SrFeO_{2.82}$, по сравнению со спектрами $SrFeO_{2.46}$, характеризуются менее интенсивными пиками упругой рекомбинации и менее выраженными неупругими спектральными особенностями, что связано с с меньшей степенью локализации $d^4 + d^5\underline{L}$ состояний по сравнению с d^5-состояниями. Особенности неупругого рассеяния RIXS-спектров отнесены к возбуждениям d–d. При более высоких энергиях возбуждения, где возбужденная в континуум флуоресценция становится доминирующей, спектры рентгеновской эмиссии хорошо согласуются с результатами измерения фотоэлектронных спектров валентных полос как $SrFeO_{2.46}$, так и $SrFeO_{2.82}$. Показано, что для интерпретации RIXS-спектров феррита $SrFeO_{2.46}$ с трехвалентными ионами железа, находящимися как в октаэдрах, так и в тетраэдрах из ионов кислорода, можно использовать диаграммы Танабе–Сугано.

DOI: 10.31857/S0370274X25080091, EDN: WKLLLC

Введение. Оксиды $SrFeO_{3-\delta}$ ($0 \le \delta \le 0.5$) способны изменять свои физические и химические свойства в зависимости от кислородной нестехиометрии и, соответственно, валентного состояния ионов железа. Эти качества определяют транспортные, электронные, магнитные и оптические свойства, что важно для применения этих материалов в электрохимических устройствах в качестве электродов топливных элементов или газовых датчиков [1–4].

Соединение $SrFeO_{2.5}$ ($Sr_2Fe_2O_5$) является антиферромагнитным изолятором с номинально Fe^{3+}-ионами [5]. Этот феррит имеет структуру браунмиллерита, т. е. имеет место чередование октаэдров FeO_6 и тетраэдров FeO_4 [6–8], и характеризуется смешанной ионной и электронной проводимостью с шириной запрещенной полосы, установленной из измерения температурной зависимости электросопротивления, около 2 эВ [9], а из оптических измерений – 0.94 эВ [10].

В оксиде $SrFeO_{2.875}$ ($Sr_8Fe_8O_{23}$) – тетрагональная структура, содержащая чередующиеся октаэдры FeO_6 и квадратные пирамиды FeO_5 [8]. Ионы железа, имеющие смешанное валентное состояние 3.75+, находятся в трех позициях: в позициях Fe1 и Fe3 находятся ионы Fe^{4+}, а в позициях Fe2 – ионы $Fe^{3.5+}$ [11]. Формально четырехвалентные ионы Fe^{4+} описываются суммой $3d^4$ и $3d^5\underline{L}$ электронных конфигураций [12]. Здесь $\underline{L}$ обозначает дырку, возникшую вследствие переноса заряда из O $2p$-состояний в Fe $3d$-состояния. Состояние окисления 3.5+ означает, что происходит обмен электронами между ионами Fe^{3+} и Fe^{4+} [13, 14]. Согласно работам [12–16], ионы Fe^{4+} находятся в высокоспиновом состоянии. $Sr_8Fe_8O_{23}$ антиферромагнитно упорядочивается при температуре около 70 K [17]. Выше 70 K материал демонстрирует почти металлическую проводимость, причем при 70 K сопротивление увеличивается почти на порядок. При той же температуре возникает большой отрицательный эффект магнетосопротивления [17]. При температурах выше, чем 130 K, материал находится полностью в парамагнитной фазе. Высокая электропроводность в парамагнитной фазе возникает из-за делокализованной электронной системы с более высокой электронной плотностью в узлах Fe2 ($Fe^{3.5+}$) и более низкой электронной плотностью в узлах Fe1 и Fe3 с ионами формально Fe^{4+} [11].

Ранее мы опубликовали результаты исследования оксидов железа $SrFeO_x$ ($x = 2.46$, 2.52, 2.68 и 2.82) с помощью рентгеновских фотоэлектронных, абсорбционных и эмиссионных спектров [18]. Установлено, что допирующие дырки, возникшие вслед-

1) e-mail: galakhov@gmail.com
2) K. Kuepper.

ствие кислородной нестехиометрии, находятся как в Fe $3d$-, так и в O $2p$-состояниях. В данной работе мы представляем исследование двух образцов, $SrFeO_{2.46}$ и $SrFeO_{2.82}$, с помощью резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (*resonant inelastic X-ray scattering* – RIXS) на Fe $L_{2,3}$-краях поглощения. В данном исследовании мы хотим ответить на два вопроса: 1) как проявляются в спектрах RIXS эффекты локализации электронов для оксидов с ионами железа различной валентности; 2) можно ли применить диаграммы Танабе–Сугано для объяснения структуры спектров RIXS в области Fe L-поглощения?

Известно, что результаты, получаемые из спектров RIXS, подобны спектрам оптического поглощения. В работе [19] отмечены преимущества метода RIXS: низкая чувствительность к поверхности, возможность изучения состояний избранного сорта элементов, усиление сечения неупругого рассеяния вблизи резонанса. Недостатком метода RIXS является невысокое энергетическое разрешение. Интерпретацию оптических спектров часто проводят с помощью диаграмм Танабе–Сугано [20].

Достаточно близким к соединению $Sr_2Fe_2O_5$ является железо-иттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$, в котором Fe^{3+} ионы занимают октаэдрические и тетраэдрические позиции в соотношении $2:3$. Диаграммы Танабе–Сугано для анализа оптических спектров поглощения $Y_3Fe_5O_{12}$ использованы в работах [21–24]. Что касается рентгеновской области длин волн, то в работе [25] RIXS-спектры, измеренные вблизи Ni M-порога NiO, интерпретированы с помощью диаграмм Танабе–Сугано. В настоящей работе мы применим диаграммы Танабе–Сугано для интерпретации RIXS-спектров на Fe $L_{2,3}$-краях поглощения $SrFeO_{2.46}$.

Эксперимент. Синтез и аттестация $SrFeO_{2.46}$ и $SrFeO_{2.82}$ описаны в работах [9, 18]. Неопределенность в кислородном индексе в химической формуле $SrFeO_x$ равна примерно ± 0.02. Рентгеновские фотоэлектронные измерения этих оксидов также представлены ранее в нашей работе [18].

Рентгеновские абсорбционные (XAS) Fe $L_{2,3}$- и эмиссионные (XES) Fe $L\alpha,\beta$-спектры зарегистрированы на спектральной станции мягкого рентгеновского излучения ондуляторного канала 8.0.1 источника синхротронного излучения ALS (Advanced Light Source) Национальной лаборатории Лоуренса в Беркли [26]. Поверхность керамических образцов была механически очищена *in situ* алмазным напильником непосредственно перед переносом образцов в основную экспериментальную камеру. Рентгеновские абсорбционные Fe $L_{2,3}$-спектры измерены в режиме полного выхода электронов с инструментальным разрешением 0.3 эВ.

Рентгеновские эмиссионные (XES) Fe $L\alpha,\beta$-спектры (электронный переход $3d \rightarrow 2p$) получены с использованием дифракционной решетки 1500 линий/мм и радиусом 10 м. Общее разрешение (ширина линии пучка плюс разрешение спектрометра) составляло 0.8 эВ, определенное по ширине Fe $L_{2,3}$-линии упругой рекомбинации на половине ее высоты. Энергии возбуждения нерезонансных спектров рентгеновского излучения Fe $L\alpha,\beta$ были установлены на 800 эВ. Фотоны с энергией 500–800 эВ подавались на конечную станцию с помощью монохроматора – сферической дифракционной решетки, имеющей 925 штрихов/мм. Спектры скорректированы на число входящих фотонов, определяемых фототоком на высокопрозрачной чистой золотой сетке.

Линейно поляризованное излучение с поляризацией в горизонтальной плоскости падало на образец, поверхность которого находилась в вертикальной плоскости. Излучение измеряли вдоль электрического вектора падающего электромагнитного излучения в горизонтальной плоскости, т.е. под углом рассеяния 90°. Такая геометрия минимизирует диффузное упругое рассеяние от поверхности, поскольку угол Брюстера в диапазоне мягкого рентгеновского излучения обычно близок к 45°, так что отражательная способность для света близка к нулю. Угол между направлением синхротронного пучка и нормали к поверхности образца был равен 30°.

Результаты. Рентгеновские абсорбционные Fe $L_{2,3}$-спектры $SrFeO_{2.46}$ и $SrFeO_{2.82}$, нормализованные на максимальную интенсивность, показаны на рис. 1. Эти спектры возникают в результате дипольного процесса $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ и образуют дублет L_3–L_2 вследствие спин-орбитального расщепления. На спектрах отмечены энергии $a-h$. Эти энергии фотонов далее будут использованы для возбуждения рентгеновских эмиссионных спектров. Благодаря влиянию кристаллического поля лигандов, характеризуемого величиной $10Dq$ (энергетическое расстояние между состояниями t_{2g} и e_g), каждая из L_3- и L_2-полос расщеплена на два пика: особенности b и d для L_3-полосы, g и h — для L_2-полосы. Отметим, что расстояние между этими компонентами расщепления не равно величине $10Dq$ из-за влияния на спектры корреляционных эффектов [27].

Низкоэнергетическая особенность a и особенности при энергии 719.5 эВ L_2-спектров феррита $SrFeO_{2.46}$ объясняются наличием примесных Fe^{2+}-

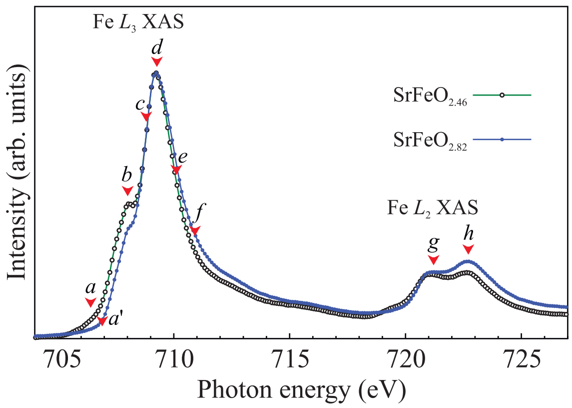

Рис. 1. (Цветной онлайн) Рентгеновские абсорбционные Fe $L_{2,3}$-спектры $SrFeO_{2.46}$ и $SrFeO_{2.82}$. Метки на спектрах XAS соответствуют энергиям возбуждения, использованных для получения $L\alpha, \beta$-спектров рентгеновской эмиссии.

состояний [28, 29]. Эта особенность проявляется в абсорбционных спектрах, измеренных в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода электронов. В спектрах оксида $SrFeO_{2.82}$ сигнал от двухвалентных ионов железа не проявляется. Символ a' отмечает лишь энергию фотонов, используемую для возбуждения эмиссионных спектров.

Различия в интенсивностях особенностей спектров – следствие разных ионов в этих соединениях: Fe^{3+} в $SrFeO_{2.46}$ и $Fe^{3+} + Fe^{4+}$ в $SrFeO_{2.82}$, что согласуется с работами [12, 30–32]. Положения максимумов L-спектров двух соединений, отличающихся валентными состояниями ионов железа, в пределах погрешности 0.1 эВ одинаковы, что соответствует данным работы [33]. Плечо при 713 эВ может быть обусловлено процессом зарядового переноса, возникающим в результате гибридизации атомов железа с атомами кислорода [34].

На рисунке 2 показаны рентгеновские эмиссионные Fe $L\alpha, \beta$-спектры $SrFeO_{2.46}$ и $SrFeO_{2.82}$. Спектры зарегистрированы вблизи Fe L_3- и L_2-краев поглощения при выбранных энергиях возбуждения, обозначенных буквами a–h. Спектры нормальной эмиссии (кривые i на левой и правой панелях рис. 2) получены при энергии возбуждения 800 эВ. Спектры нормированы на величину тока в накопительном кольце и время измерения и приведены к интенсивностям спектров нормальной эмиссии для $SrFeO_{2.46}$ и $SrFeO_{2.82}$, которые приняты одинаковыми.

В рентгеновских эмиссионных Fe $L\alpha, \beta$-спектрах, полученных при разных энергиях возбуждения, можно выделить три группы спектральных особенностей. Энергетическое положение особенностей первой группы не изменяется при изменении энергии возбуждения. Положения пиков этой группы на рис. 2 отмечены штриховыми линиями. Эти линии соответствуют особенностям фотоэлектронных спектров валентной полосы, воспроизведенными из нашей работы [18], и хорошо видны для спектров e–i, т.е. спектров, возбужденных сравнительно высокоэнергетическими фотонами. Принимая во внимание, что Fe $L\alpha$-спектр формируется переходом $3d \rightarrow 2p_{3/2}$, можно связать эти особенности с валентной Fe $3d$-полосой. Спектры рентгеновской эмиссии объединены с фотоэлектронными спектрами с использованием энергий связи Fe $2p_{3/2}$-электронов (709.0 эВ для $SrFeO_{2.46}$ и 709.2 эВ для $SrFeO_{2.82}$ [18]).

Особенности второй группы, отмеченные направленными вниз стрелками, – это так называемые *упругие* пики рекомбинации. Положения упругих пиков соответствуют энергиям возбуждения. Эти пики очень интенсивны при энергии, соответствующей L_3-резонансу, их интенсивности далее уменьшаются с увеличением энергии возбуждения из-за уменьшения сечения поглощения. Упругие пики более интенсивны для $SrFeO_{2.46}$, чем для $SrFeO_{2.82}$, особенно при энергиях возбуждения ниже или на Fe L_3-пороге (спектры a–d).

Особенности последней группы в спектрах b–f для L_3-области и спектрах g–h для L_2-области отмечены прямоугольниками. Энергетическое положение этих особенностей зависит от энергии возбуждающего излучения. Эти особенности следует отнести к неупругим возбуждениям. Меньшая интенсивность упругих и неупругих пиков в спектрах $SrFeO_{2.82}$ по сравнению с $SrFeO_{2.46}$, по-видимому, является следствием меньшей степени локализации $d^4 + d^5\underline{L}$-электронов по сравнению с $3d^5$-электронами. В системах с высокой степенью локализации $3d$-электронов, где упругое рассеяние явно выражено, особенности резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (RIXS) могут быть идентифицированы как отслеживание энергии возбуждения. Этот эффект не наблюдается для делокализованных состояний, например, для Co $3d$-электронов в $LaCoO_3$ [35].

На рисунке 3 представлены спектры резонансного неупругого рассеяния рентгеновских лучей (RIXS) $SrFeO_{2.46}$ и $SrFeO_{2.82}$ в шкале энергетических потерь, определяемой как *“энергия фотона на входе минус энергия фотона на выходе”*. Положения упругих линий (характеристики второй группы спектральных особенностей) взяты за нуль.

Объемно-чувствительные рентгеновские эмиссионные Fe $L\alpha, \beta$-спектры для образцов $SrFeO_{2.46}$ и $SrFeO_{2.82}$, возбужденные соответственно фотонами

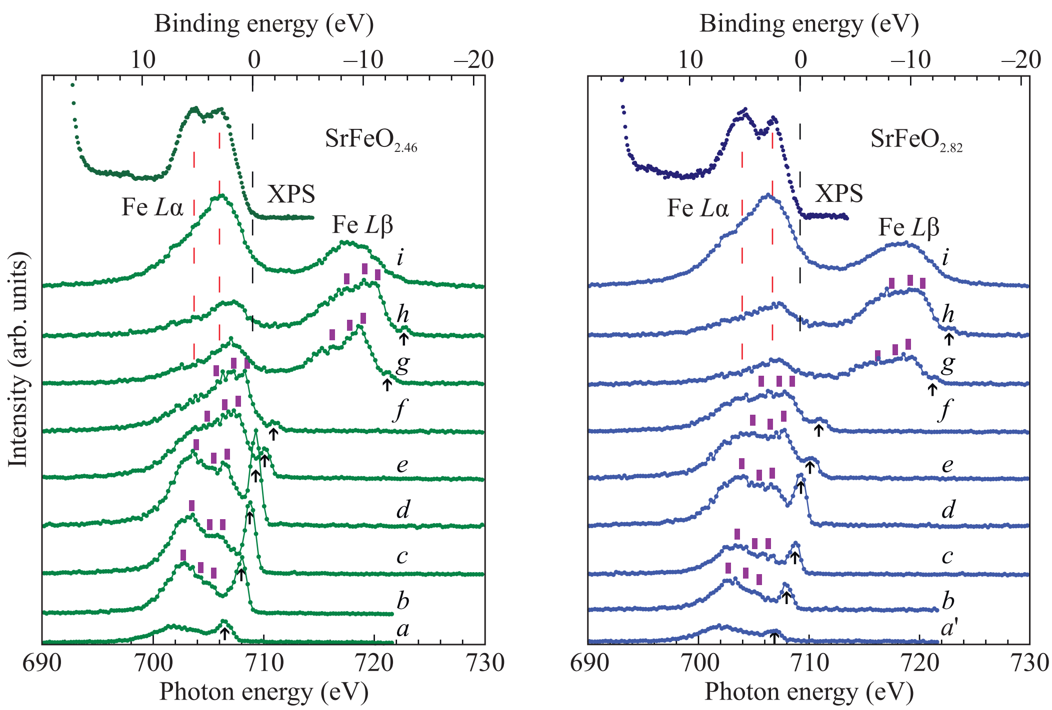

Рис. 2. (Цветной онлайн) Рентгеновские эмиссионные Fe $L\alpha, \beta$-спектры и фотоэлектронные спектры валентных полос $SrFeO_{2.46}$ и $SrFeO_{2.82}$. "Нули" в шкалах энергии связи соответствуют энергиям связи электронов Fe $2p_{3/2}$-уровней (709.0 эВ и 709.2 эВ для $SrFeO_{2.46}$ и $SrFeO_{2.82}$ соответственно), оцененным по фотоэлектронным спектрам этих соединений [18])

энергий a и a', как показано на рис. 2 и 3, не имеют существенных различий, которые можно было бы приписать наличию Co^{2+}-примесей.

Сравним RIXS-спектры $SrFeO_{2.46}$ и α-Fe_2O_3 – соединения с октаэдрической координацией ионов Fe^{3+}. RIXS-спектры α-Fe_2O_3 представлены в работах [36, 37]. Особенности RIXS-спектров хорошо соответствуют спектрам оптического поглощения α-Fe_2O_3 [38]. В RIXS-спектрах α-Fe_2O_3 пики при энергиях 2.1, 3.3 и 5.6 эВ отнесены к d–d переходам соответственно $^6A_1 \to {}^4A_1$, $6t_{1u} \to 2t_{2g}$ и $6t_{1u} \to e_g$. Следует отметить, что между энергетическими позициями пиков RIXS-спектров α-Fe_2O_3 и $SrFeO_{2.46}$ нет полного соответствия, что, возможно, связано с наличием тетраэдрически окруженных ионов Fe^{3+} в $SrFeO_{2.46}$.

Чтобы понять природу пиков RIXS, мы сравнили на рис. 4 экспериментальные спектры $SrFeO_{2.46}$ с диаграммами Танабе–Сугано [20] для октаэдрически и тетраэдрически окруженных ионов Fe^{3+}. Диаграммы Танабе–Сугано для конфигурации d^5 были взяты из [39]. Использованы те же параметры Рака B, что и для $Y_3Fe_5O_{12}$ (0.087 и 0.112 эВ соответственно для октаэдрических и тетраэдрических позиций ионов Fe^{3+} [21]). Диаграммы построены в зависимости от параметров $10Dq$ от нуля (атомное приближение) до максимальных значений (0.7 и -0.4 эВ для октаэдрических и тетраэдрических позиций ионов Fe^{3+} в $Sr_2Fe_2O_5$ [40]).

Согласно диаграмме, представленной на рис. 4, максимум A RIXS-спектра $SrFeO_{2.46}$ для октаэдрически координированных ионов Fe^{3+} образован переходами $^6A_{1g} \to {}^4T_{1g}(G), {}^4T_{2g}(G), {}^4A_{1g}/{}^4E_g(G)$, условно выделенных на рис. 4 в группу o_1. Состояния $^4A_{1g}$ и ^4E_g имеют одинаковую энергию.

Пик B для тетраэдрически координированных ионов можно отнести к переходам $^6A_1 \to {}^4T_1(G), {}^4T_2(G), {}^4A_1/{}^4E(G)$ Fe^{3+} (группа t_1 на рис. 4), $^6A_1 \to {}^4T_1(P), {}^4T_2(D), {}^4A_1/{}^4E(D)$ (группа t_2), а также для октаэдрически координированных Fe^{3+}-ионов к переходам $^6A_{1g} \to$ $\to {}^4T_{1g}({}^4P)$, $^4T_{2g}(D), {}^4E_g(D)$ (группа o_2), $^6A_{1g} \to T_{2g}(I), {}^2A_{2g}(I), {}^2T_{1g}(I), {}^2T_{2g}(I), {}^2E_g(I), {}^2A_{1g}(I)$ (группа o_3) и $^6A_{1g} \to {}^2T_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^4A_{2g}(E), {}^4T_{1g}(E)$, $^4T_{2g}(E), {}^2A_{2g}(H)$ (группа o_4).

Доминирующий вклад в спектральную особенность C обусловлен ионами Fe^{3+} в тетраэдрической координации: $^2T_2(I)$, $^2A_2(I)$, $^2T_1(I)$, $^2E(I)$, $^2A_1(I)$ (группа t_3), $^2T_2$, ^2E, $^2T_1(E)$, $^4A_2(E)$, $^4T_2(E)$, $^4T_1(E)$, $^2A_2(H)$, $^2T_2(H)$ (группа t_4), $^2T_1(H)$, $^2E(H)$, $^2T_1(H)$, $^2T_2(H)$, $^2A_1$ (группа t_5). В область C дают некото-

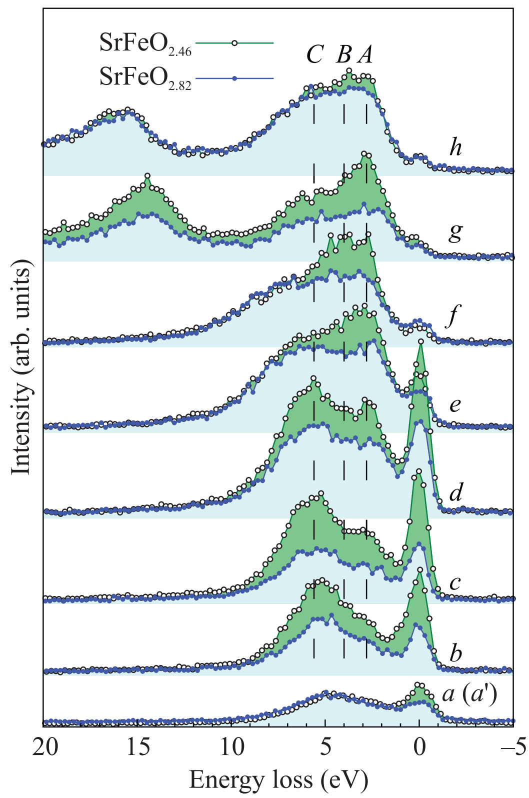

Рис. 3. (Цветной онлайн) Рентгеновские эмиссионные Fe $L\alpha,\beta$-спектры $SrFeO_{2.46}$ и $SrFeO_{2.82}$, представленные в шкале энергетических потерь относительно пика упругого рассеяния, энергия которого принята за нуль

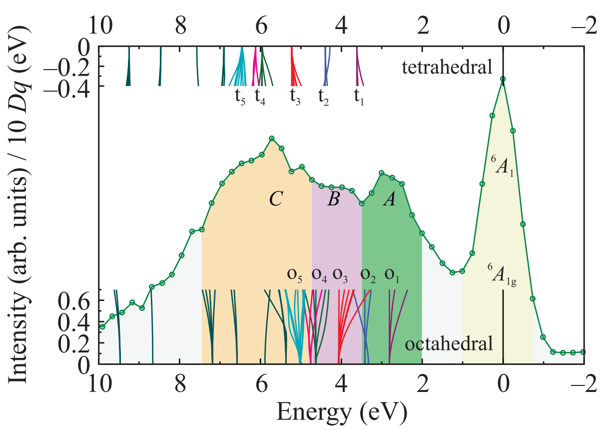

Рис. 4. (Цветной онлайн) RIXS-спектр $SrFeO_{2.46}$, полученный при энергии возбуждения 709.3 эВ (спектр d) и диаграммы Танабе–Сугано для Fe^{3+}-ионов в тетраэдрическом (вверху) и октаэдрическом (внизу) окружениях

рый вклад ионы Fe^{3+} в октаэдрической координации: $^2T_{1g}(H)$, $^2E_g(H)$, $^2T_{1g}(H)$, $^2T_{2g}(H)$, $^2A_{1g}$, $^2T_{2g}$, ^2E_g, $^2T_{1g}$ (группа o_5).

Таким образом, наши результаты показывают, что спектры RIXS $SrFeO_{2.46}$ можно хорошо описать как переходы d–d.

Выводы. Спектры резонансного неупругого рентгеновского рассеяния вблизи Fe $L_{2,3}$-краев поглощения (RIXS) применены к исследованию электронной структуры $SrFeO_{2.46}$ и $SrFeO_{2.82}$. Рентгеновские абсорбционные Fe L-спектры и RIXS-спектры меняются с изменением валентного состояния ионов железа от Fe^{3+} в $SrFeO_{2.46}$ до Fe^{3+} + Fe^{4+} в $SrFeO_{2.82}$. Особенности неупругого рассеяния спектров отнесены к возбуждениям d–d. RIXS-спектры $SrFeO_{2.82}$, по сравнению со спектрами $SrFeO_{2.46}$, из-за наличия четырехвалентных ионов железа характеризуются значительно менее интенсивными пиками упругой рекомбинации и менее выраженными неупругими спектральными особенностями, что связано с меньшей степенью локализации электронов в $d^4 + d^5\underline{L}$ состояниях по сравнению с d^5-состояниями. При более высоких энергиях возбуждения, где возбужденная флуоресценция непрерывного спектра становится доминирующей, спектры рентгеновской эмиссии хорошо согласуются со спектрами валентной полосы обоих соединений. Для анализа особенностей неупругого рассеяния в RIXS-спектрах $SrFeO_{2.46}$ применены диаграммы Танабе–Сугано.

Мы благодарим академика РАН В. Л. Кожевникова и д-ра И. А. Леонидова (Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург) за предоставление образцов $SrFeO_x$, а Ванли Ян (Wanli Yang, Advanced Light Source Lawrence Berkeley National Laboratory) — за помощь в проведении синхротронных измерений.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для Института физики металлов Уральского отделения Российской академии наук. Для измерений спектров поглощения и эмиссии с помощью синхротронного излучения использовали ресурсы BL8.0.1.1 Advanced Light Source, который является пользовательским объектом Управления науки DOE по контракту # DE-AC02-05CH11231.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. A. G. Andersen, T. Hayakawa, K. Suzuki, M. Shimizu, and K. Takehira, Catal. Lett. **27**, 221 (1994).
2. H. L. Tuller, Solid State Ion. **94**, 63 (1997).
3. Y. Wang, J. Chen, and X. Wu, Mater. Lett. **49**, 361 (2001).

4. E. Sediva and J. L. M. Rupp, J. Mater. Chem. A **11**, 26752 (2023).
5. P. K. Gallagher, J. B. McChesney, and D. N. E. Buchanan, J. Chem. Phys. **41**, 2429 (1964).
6. C. Greaves, A. J. Jacobson, B. C. Tofield, and B. E. G. Fender, Acta Cryst. B **31**, 641 (1975).
7. M. Harder and H. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **464**, 169 (1980).
8. J. P. Hodges, S. Short, J. D. Jorgensen, B. D. X. Xiong, S. M. Mini, and C. W. Kimball, J. Solid State Chem. **151**, 190 (2000).
9. V. L. Kozhevnikov, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, E. B. Mitberg, and K. P. Poeppelmeier, J. Solid State Chem. **158**, 320 (2000).
10. F. Saib, M. Mekiri, B. Bellal, M. Chibane, and M. Trari, Russ. J. Phys. Chem. A **91**, 1562 (2017).
11. P. Adler, A. Lebon, V. Damljanović, C. Ulrich, C. Bernhard, A. V. Boris, A. Maljuk, C. T. Lin, and B. Keimer, Phys. Rev. B **73**, 094451 (2006).
12. M. Abbate, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, A. Fujimori, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, G. A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. B **46**, 4511 (1992).
13. Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama, and Y. Bando, Solid State Chem. **63**, 237 (1986).
14. M. Takano, T. Okita, N. Nakayama, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, and J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. **73**, 140 (1988).
15. L. Fournès, Y. Potin, J. C. Grenier, G. Demazeau, and M. Pouchard, Solid State Commun. **62**, 239 (1987).
16. M. Abbate, G. Zampieri, J. Okamoto, A. Fujimori, S. Kawasaki, and M. Takano, Phys. Rev. B **65**, 165120 (2002).
17. A. Lebon, P. Adler, C. Bernhard, A. V. Boris, A. V. Pimenov, A. Maljuk, C. T. Lin, C. Ulrich, and B. Keimer, Phys. Rev. Lett. **92**, 037202 (2004).
18. V. R. Galakhov, E. Z. Kurmaev, K. Kuepper, M. Neumann, J. A. McLead, A. Moewes, I. A. Leonidov, and V. L. Kozhevnikov, J. Phys. Chem. C **114**, 5154 (2010).
19. S. M. Butorin, J. Electron Spectr. Relat. Phen. **110–111**, 213 (2000).
20. Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 753 (1954).
21. D. L. Wood and J. P. Remeika, J. Appl. Phys. **38**, 1038 (1967).
22. S. H. Wemple, S. L. Blank, J. A. Seman, and W. A. Biolsi, Phys. Rev. B **9**, 2134 (1974).
23. G. B. Scott, D. E. Lacklison, and J. L. Page, Phys. Rev. B **10**, 971 (1974).
24. A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin, and I. A. Trojan, Письма в ЖЭТФ **82**, 682 (2005) [A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin, and I. A. Trojan, JETP Lett. **82**, 603 (2005)].
25. S. G. Chuizbăian, G. Ghiringhelli, C. Dallera, M. Grioni, P. Amann, X. Wang, L. Braicovich, and L. Patthey, Phys. Rev. Lett. **95**, 197402 (2005).
26. J. J. Jia, T. A. Callcott, J. Yurkas, A. W. Ellis, F. J. Himpsel, M. G. Samant, J. Stöhr, D. L. Ederer, J. A. Carlisle, E. A. Hudson, L. J. Terminello, D. K. Shuh, and R. C. C. Perera, Rev. Sci. Instrum. **66**, 1394 (1995).
27. J. P. Crocombette, M. Pollak, F. Jollet, N. Thromat, and M. Gautier-Soyer, Phys. Rev. B **52**, 3143 (1995).
28. J. H. Kim, S. C. Wi, S. Yoon, B. J. Suh, J.-S. Kang, S. W. Han, K. H. Kim, A. Sekiyama, S. Kasai, S. Suga, C. Hwang, C. G. Olson, B. J. Park, and B. W. Lee, J. Korean Phys. Soc. **151**, 416 (2003).
29. K. Kuepper, I. Balasz, H. Hesse, A. Winiarski, K. C. Prince, M. Matteucci, D. Wett, R. Szargan, E. Burzo, and M. Neumann, Phys. Status Solidi **201**, 3252 (2004).
30. P. S. Miedema and F. M. de Groot, J. Electron. Spectr. Relat. Phen. **187**, 32 (2013).
31. V. V. Mesilov, V. R. Galakhov, B. A. Gizhevskii, N. I. Lobachevskaya, M. Raekers, C. Taubitz, A. R. Cioroianu, and M. Neumann, J. Electron. Spectr. Relat. Phen. **185**, 598 (2012).
32. В. В. Месилов, В. Р. Галахов, Б. А. Гижевский, В. С. Гавико, Н. А. Овечкина, and A. Buling, ФТТ **56**, 282 (2014) [V. V. Mesilov, V. R. Galakhov, B. A. Gizhevskii, V. S. Gaviko, N. A. Ovechkina, and A. Buling, Phys. Solid State **56**, 282 (2014)].
33. A. Feldhoff, J. Martynczuk, M. Arnold, M. Myndyk, I. Bergmann, V. Šepelák, W. Gruner, U. Vogt, A. Hähnel, and J. Woltersdorf, J. Solid State Chem. **182**, 2961 (2009).
34. J. Miyawaki, S. Suga, H. Fujiwara, M. Urasaki, H. Ikeno, H. Niwa, H. Kiuchi, and Y. Harada, Phys. Rev. B **96**, 214420 (2017).
35. M. Magnuson, S. M. Butorin, C. Såthe, J. Nordgren, and P. Ravindran, Europhys. Lett. **68**, 289 (2004).
36. L.-C. Duda, J. Nordgren, G. Dräger, S. Bocharov, and T. Kirchner, J. Electron Spectr. Relat. Phen., **110**, 275 (2000).
37. W. L. Yang, A. P. Sorini, C.-C. Chen, B. Moritz, W.-S. Lee, F. Vernay, P. Olalde-Velasco, J. D. Denlinger, B. Delley, J.-H. Chu, J. G. Analyti, I. R. Fisher, Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, Z. X. Zhao, J. van den Brink, Z. Hussain, Z.-X. Shen, and T. P. Devereaux, Phys. Rev. B **80**, 014508 (2009).
38. L. Marusak, R. Messier, and W. B. White, J. Phys. Chem. Solids **41**, 981 (1980).
39. R. J. Lancashire, *Interpretation of the spectra of first-row transition metal complexes* (1999); http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/Tanabe-Sugano/TSintro.html
40. P. Q. Liu, *PhD thesis*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Université Bordeaux 1, Bordeaux, France (2013).