

04,05,10

Электронная структура, динамика решетки и магнитоэлектрические свойства двойного перовскита $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$

© В.И. Зиненко, М.С. Павловский, А.С. Шинкоренко

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: zvi@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 17 марта 2016 г.)

Приводятся результаты *ab initio* расчетов электронной структуры, колебательных свойств и магнитоэлектрического эффекта в кристалле $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ со структурой двойного перовскита. Расчет динамики решетки показал наличие нестабильных мод в фоновом спектре высокосимметричной кубической фазы с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$. Конденсация двух наиболее нестабильных мод, принадлежащих центру и граничной точке X зоны Бриллюэна, приводит к возникновению неполярной стабильной фазы с пространственной группой симметрии $P2_1/n$. Расчет с учетом спиновой поляризации показал, что основное магнитное состояние является антиферромагнитным E^* -типа с удвоением магнитной ячейки и с конфигурацией магнитных моментов ионов меди типа два спина вверх, два спина вниз вдоль кристаллографического направления $[010]$. Такое упорядочение магнитных моментов приводит к полярной пространственной группе и появлению поляризации. Оценка величины поляризации дает значение $71 \mu\text{C}/\text{m}^2$.

Работа поддержана грантом РФФИ № 15-02-00340-а и грантом Президента РФ „Ведущие научные школы“.

Расчеты проводились с использованием компьютерных ресурсов НИЦ „Курчатовский институт“ (ui2.computing.kiae.ru).

1. Введение

Двойные перовскиты с общей формулой $AA'BB'O_6$ исследуются в течение нескольких десятилетий из-за разнообразия их физических свойств, которые зависят как от химического состава катионов A , A' , B и B' , так и от различных типов и степени упорядочения катионов в структуре. В настоящее время существует большое число экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию соединений, принадлежащих к семейству двойных перовскитов [1–5]. Соединения, полностью разупорядоченные по катионам A , A' и B , B' , обладают структурой перовскита и в неискаженной фазе имеют пространственную группу симметрии $Pm\bar{3}m$. Соединения $AA'BB'O_6$ и $A_2BB'O_6$, упорядоченные по катионам вдоль направления $[111]$, также обладают кубической симметрией с пространственными группами $F\bar{4}3m$ и $Fm\bar{3}m$ соответственно. В большинстве двойных перовскитов (за редким исключением) вне зависимости от степени упорядочения катионов в кубической фазе имеются неустойчивости, связанные с модами колебаний решетки, собственные векторы которых соответствуют „поворотам“ октаэдров BO_6 . В последнее время внимание исследователей привлекают окислы со структурой двойного перовскита, содержащие в своем составе элементы переходных или редкоземельных металлов. В некоторых из этих соединений наряду с искажениями кристаллической решетки, связанными с „поворотом“ октаэдра BO_6 , существуют конкурирующие взаимодействия между магнитными ионами. Такие взаимодействия могут приводить к упорядоченным магнитным структу-

рам, в которых теряется центр инверсии и соответственно в результате магнитного упорядочения возникает спонтанная поляризация.

Соединение $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ (LCTO) известно уже более двадцати лет [6,7], однако сведения о его физических свойствах немногочисленны. Структурные исследования показывают, что структура кристалла представляет собой искаженную форму кубического двойного перовскита с пространственной группой симметрии $Pbnm$ и с двумя молекулами в элементарной ячейке [6–8]. При этом позиции B и B' заняты ионами Cu и Ti с равной вероятностью, т.е., согласно результатам [6–8], кристалл остается разупорядоченным по этим катионам вплоть до низких температур. В результате исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости LCTO [8] показано, что соединение испытывает фазовый переход в антиферромагнитное состояние с парамагнитной температурой Кюри -38 K , однако тип антиферромагнитного состояния в этой работе не приводится. Сведений о свойствах LCTO, упорядоченного по катионам Cu и Ti , нами в литературе не обнаружено, хотя изучение свойств упорядоченного кристалла, которые могут существенным образом отличаться от свойств разупорядоченного кристалла, представляет интерес.

В настоящей работе приводятся результаты *ab initio* расчета электронной структуры, динамики кристаллической решетки, магнитных свойств и магнитоэлектрического эффекта кристалла LCTO, упорядоченного в направлении, соответствующем направлению $[111]$ в структуре перовскита.

Таблица 1. Параметры решетки и относительные координаты атомов LCTO в рассматриваемых фазах, полученные в результате расчета (в скобках указаны экспериментальные данные для разупорядоченного LCTO в фазе с пространственной группой симметрии $Pbnm$ [6])

Группа симметрии	Атом	Позиция Уайкова	x/a	y/b	z/c	Параметры решетки
$Fm\bar{3}m$	La	8c	0.25000	0.25000	0.25000	$a = 7.86928 \text{ \AA}$
	Cu	4a	0.00000	0.00000	0.00000	
	Ti	4b	0.50000	0.50000	0.50000	
	O	24e	0.25481	0.00000	0.00000	
$P2_1/n$	La	4e	-0.00909 (-0.00970)	-0.05429 (-0.03870)	0.24966 (0.25000)	$a = 5.64082 \text{ \AA}$ ($a = 5.5702 \text{ \AA}$)
	Cu	2c	0.50000	0.00000	0.50000	$b = 5.85075 \text{ \AA}$
	Ti	2d	0.50000	0.00000	0.00000	$(b = 5.6262 \text{ \AA})$
	O1	4e	0.08474 (0.07593)	0.52654 (0.51703)	0.24737 (0.25000)	$c = 7.70505 \text{ \AA}$ ($c = 7.8396 \text{ \AA}$)
	O2	4e	0.68813 (0.71161)	0.71408 (0.71088)	0.04539 (0.04000)	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$
	O3	4e	0.21442	0.81541	-0.04414	$\gamma = 90^\circ$

2. Метод расчета

Расчеты проведены в рамках теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционных функционалов Пердью–Бурка–Эрнцера с обобщенной градиентной аппроксимацией (PBE-GGA), реализованных в пакете VASP („The Vienna Ab initio Simulation Package“) [9,10]. В расчете был использован метод GGA + U в приближении Дударева [11], где значение U для ионов меди и титана бралось равным 4 eV. Расчеты были проведены как без учета, так и с учетом спиновой поляризации. Для расчета магнитного основного состояния и обменных констант в низкосимметричной фазе использовались суперъячейки, содержащие 40 атомов. Сетка Монкхорста–Пака выбиралась равной $6 \times 6 \times 6$. Оптимизация параметров решетки и координат ионов проводилась до тех пор, пока остаточные силы, действующие на ионы, не становились меньше 0.02 eV/Å. Обменные константы гамильтониана Гейзенберга были рассчитаны по разности энергий между упорядоченными магнитными конфигурациями.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные и колебательные свойства. Расчеты структурных и колебательных свойств проведены без учета спиновой поляризации. Высокосимметричная фаза LCTO с „шахматным“ упорядочением катионов Cu и Ti обладает кубической симметрией с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ и с одной молекулой в элементарной ячейке (рис. 1). Оптимизированные значения параметра решетки и координат атомов в кубической фазе представлены в табл. 1.

Вычисленные значения частот колебаний кристаллической решетки в центре зоны Бриллюэна и их клас-

сификация по неприводимым представлениям указаны в табл. 2. Как видно из этой таблицы, в центре зоны Бриллюэна исследуемого соединения присутствуют две нестабильные моды колебания F_{1u} и F_{1g} . Наиболее неустойчивой является трехкратно вырожденная мода F_{1g} , в собственных векторах которой смещаются только ионы кислорода. Эти смещения соответствуют „поворотам“ октаэдра TiO_6 (a^-, b^-, c^- в обозначениях Глэзера [12]). Мода F_{1u} является полярной модой и связана с сегнетоэлектрической неустойчивостью кубической фазы. Следует подчеркнуть, что наряду с неустойчивостями в центре зоны Бриллюэна в кристалле имеются однократные мягкие моды колебаний в граничных точках X, Y и Z типа X_5, Y_5 и Z_5 соответственно. Частота

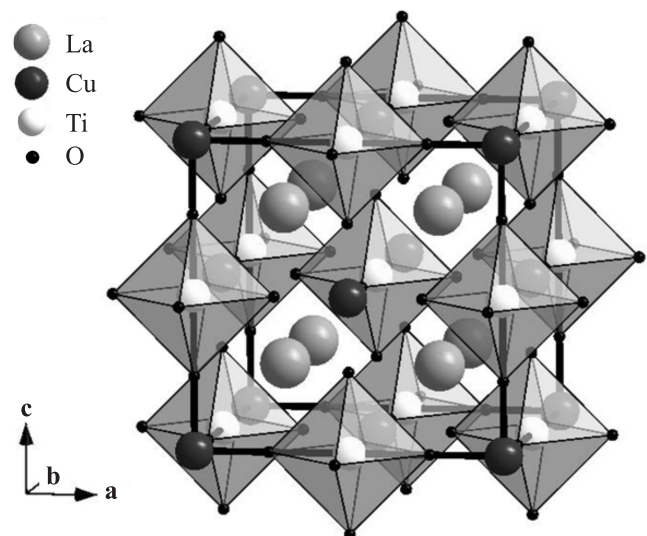


Рис. 1. Структура LCTO с „шахматным“ упорядочением катионов Cu и Ti, пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$.

Таблица 2. Вычисленные частоты колебаний (cm^{-1}) кристаллической решетки LCTO в центре зоны Бриллюэна в исследуемых фазах (разложение полного колебательного представления имеет вид $\Gamma = A_{1g} + E_g + F_{1g} + 2F_{2g} + 5F_{1u} + F_{2u}$, куда входят акустические колебания F_{1u} , для кубической фазы; $\Gamma = 12A_g + 12B_g + 18A_u + 18B_u$, куда входят акустические колебания $A_u + 2B_u$, для моноклинной фазы)

Кубическая фаза ($Fm\bar{3}m$)						Моноклинная фаза ($P2_1/n$)			
A_{1g}	E_g	F_{1g}	F_{2g}	F_{1u}	F_{2u}	A_g	B_g	A_u	B_u
772	404	235i	360	643	131	635	617	514	518
			57	363		458	479	495	508
				237		411	454	469	460
				70i		401	406	456	428
						322	344	406	384
						320	331	356	352
						292	275	330	349
						244	202	309	309
						194	177	271	283
						140	167	249	259
						120	134	200	211
						98	99	189	177
								174	159
								153	149
								150	132
								91	99
								86	

каждой такой моды (225 cm^{-1}) близка по величине к частоте моды F_{1g} , и их собственные векторы также соответствуют „повороту“ октаэдра TiO_6 (a^+, b^+, c^+ в обозначениях Глэзера [12]). В большинстве двойных перовскитов $A_2BB'O_6$ с трехвалентным ионом в позиции А среди возможных фаз с искажениями, связанными с собственными векторами мод F_{1g} , X_5 , Y_5 , Z_5 , наиболее выгодной по энергии является низкосимметричная фаза с искажением (a^-, a^-, c^+). Для соединений, неупорядоченных и упорядоченных по катионам BB' , такое искажение приводит к пространственным группам $Pbnm$ и $P2_1/n$ соответственно. Для исследуемого в настоящей работе соединения задавались малые смещения ионов кислорода по собственным векторам мод F_{1g} и X_5 ($u = 0.01$) относительно позиций в кубической фазе с последующей релаксацией структуры. Полученные в результате оптимизированные параметры ячейки и координаты атомов для LCTO в фазе $P2_1/n$ представлены в табл. 1. Искажения в структуре связаны в основном с „поворотами“ октаэдра TiO_6 на приблизительно равные значения углов „поворота“ ($\sim 11^\circ$) для a^- и c^+ . Отметим, что это значение угла „поворота“ неплохо согласуется со значением угла „поворота“ ($\sim 9^\circ$), вычисленным из экспериментально определенных координат атомов LCTO в фазе $Pbnm$ с полным разупорядочением ионов меди и титана (табл. 1). Вычисленные частоты предельных колебаний решетки LCTO в фазе $P2_1/n$ представлены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, в моноклинной фазе все предельные моды колебаний стабильны, т.е. сегнетоэлектрическая неустойчивость,

присутствующая в кубической фазе, существенно подавляется антиферродисторсионными искажениями решетки (частота наиболее низкой по величине полярной моды в фазе $P2_1/n$ равна 86 cm^{-1}).

3.2. Электронная структура. Электронная структура $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ вычислена как с учетом, так и без учета спиновой поляризации. Результаты представлены на рис. 2–5. На рис. 2 показана вычисленная без учета спиновой поляризации зонная структура вдоль симмет-

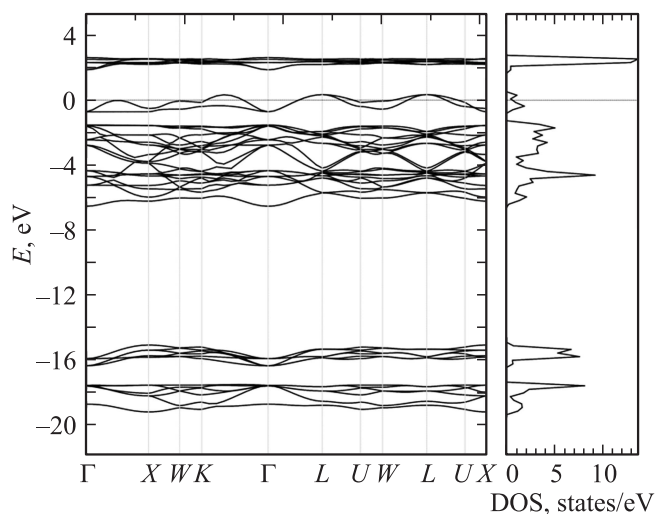


Рис. 2. Электронная зонная структура и плотность состояний (DOS) кристалла LCTO в кубической фазе с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$.

ричных направлений зоны Бриллюэна кубической фазы $Fm\bar{3}m$. Там же показана полная плотность электронных состояний. На рис. 3 показано разложение парциальных плотностей состояний для La, Cu, Ti и O по орбитальным моментам. Как видно из этих рисунков, две зоны, образованные p -электронами кислорода и d -электронами титана и меди, в валентной зоне находятся вблизи и частично заполняют уровень Ферми. Результат расчета зонной структуры в моноклинной фазе с удвоенной элементарной ячейкой без учета спиновой поляризации качественно не отличается от приведенного на рис. 2 и здесь не приводится. На рис. 4 показан результат расчета зонной структуры LCTO с учетом спиновой поляризации в моноклинной фазе $P2_1/n$ для ячейки, содержащей четыре молекулы LCTO (такая ячейка соответствует

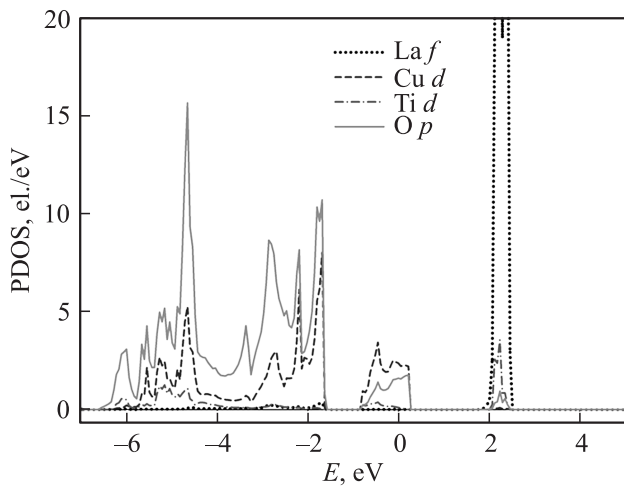


Рис. 3. Разложение парциальных плотностей состояний (PDOS) для La, Cu, Ti и O по орбитальным моментам в фазе $Fm\bar{3}m$ LCTO.

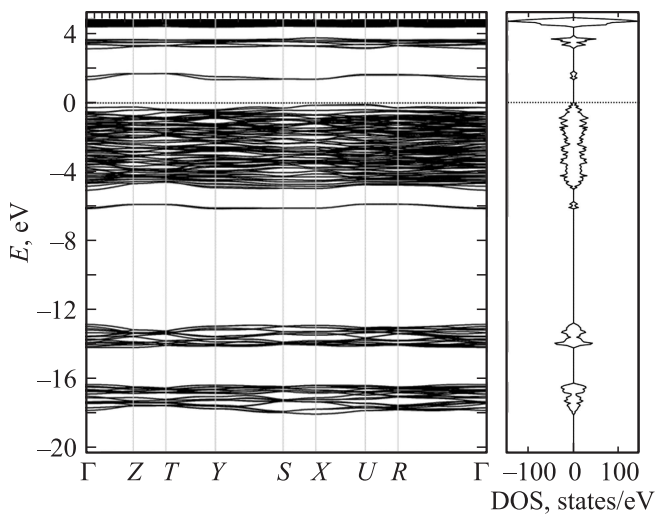


Рис. 4. Электронная зонная структура и плотность состояний кристалла LCTO в магнитоупорядоченном состоянии с удвоенной моноклинной ячейкой.

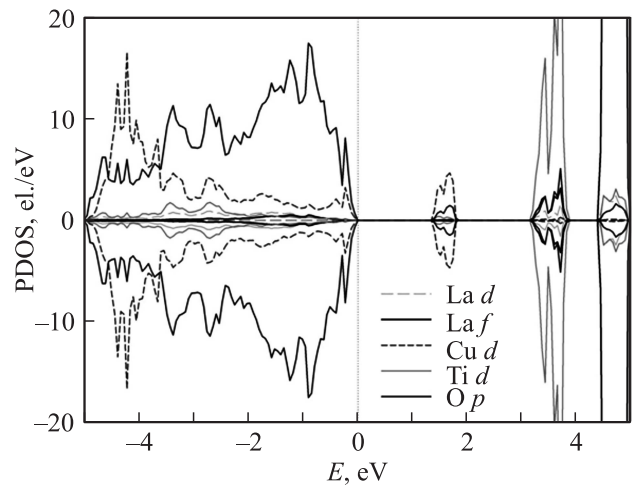


Рис. 5. Разложение парциальных плотностей состояний для La, Cu, Ti и O по орбитальным моментам в магнитоупорядоченном состоянии с удвоенной моноклинной ячейкой.

основному магнитному состоянию рассматриваемого соединения с упорядочением магнитных моментов ионов меди два на два, см. далее). На этом же рисунке приведена полная плотность электронных состояний, а разложение парциальных плотностей состояний для La, Cu, Ti и O по орбитальным моментам в моноклинной фазе показано на рис. 5. Из этих рисунков видно, что LCTO в упорядоченной по магнитным моментам меди структуре является диэлектриком с шириной запрещенной зоны около 1.5 eV. Валентная зона вблизи уровня Ферми преимущественно занята d -электронами меди и титана и p -электронами кислорода. Большие пики в зоне проводимости связаны с незанятыми f -состояниями лантана и d -состояниями титана.

3.3. Магнитная структура и магнитоэлектрический эффект. Ион двухвалентной меди является магнитным со спином $s = 1/2$. С целью определения основного магнитного состояния и параметров обменного взаимодействия в LCTO был проведен расчет полных энергий кристалла с учетом спиновой поляризации для различных магнитных упорядоченных структур. Оценка обменных констант взаимодействия была проведена в рамках классической модели Гейзенберга

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j, \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем парам различных узлов магнитной решетки, J_{ij} — константы обменного взаимодействия, \hat{S}_i и \hat{S}_j — операторы спина на узлах i и j соответственно. Магнитные катионы меди в кубической фазе упорядочены по ГЦК-решетке и, следовательно, каждый атом имеет двенадцать ближайших соседей. В моноклинной фазе эти двенадцать соседей разбиваются на три группы. При этом каждый атом имеет по два соседа вдоль коротких осей \mathbf{a} и \mathbf{b} моно-

Таблица 3. Выражения для энергий рассматриваемых магнитных структур через обменные константы гамильтониана Гейзенберга и величины энергий этих конфигураций относительно энергии ферромагнитного состояния

Структура	Выражение для энергии	$\Delta E = E_i - E_F, \text{meV}$
F	$-J_1 - J_2 - 4J_3$	0
AF1	$-J_1 - J_2 + 4J_3$	1.4
AF2	$-J_1 + J_2$	-0.4
AF3	$J_1 - J_2$	-2.9

клинной ячейки и восемь соседей, расположенных на серединах пространственных диагоналей элементарных ячеек. В связи с этим для определения обменных констант система ионов меди разбивалась на четыре подрешетки. В рамках расчета с учетом спиновой поляризации были вычислены энергии четырех магнитных структур: F — ферромагнитной; AF1 — структуры с ферромагнитным упорядочением в плоскости (**a**, **b**) и антиферромагнитным упорядочением между плоскостями, перпендикулярными длинной оси моноклинной ячейки; AF2 — структуры с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов меди в плоскости (**b**, **c**) и антиферромагнитным упорядочением типа два спина вверх, два спина вниз ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) по плоскостям вдоль оси **a** с удвоением элементарной ячейки вдоль этой оси; AF3 — структуры с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов меди в плоскости (**a**, **c**) и анти-

ферромагнитным упорядочением типа $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ вдоль оси **b** с удвоением элементарной ячейки вдоль этой оси. Эти магнитные структуры схематически показаны на рис. 6.

В табл. 3 приведены выражения для энергий рассматриваемых магнитных конфигураций через обменные константы гамильтониана (1) и величины энергий этих конфигураций относительно энергии ферромагнитного состояния. Из табл. 3 видно, что наиболее энергетически выгодным в LCTO является состояние AF3. Вычисленные значения обменных констант составили $J_1 = -1.8 \text{ meV}$, $J_2 = -0.55 \text{ meV}$, $J_3 = 0.175 \text{ meV}$. Оценка парамагнитной температуры Кюри с использованием этих обменных констант дает значение -27.2 K , что неплохо согласуется с экспериментальным значением -38 K , полученным для разупорядоченного по катионам титана и меди LCTO [8]. Вычисленный магнитный момент меди равен $0.7 \mu_B$, что также удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением $0.9 \mu_B$ [7].

Необходимо отметить, что антиферромагнитные структуры типа $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ были обнаружены как экспериментально, так и в результате *ab initio* расчетов в некоторых соединениях с искаженными структурами перовскита (например, HoMnO_3 [13]) и двойного перовскита (например, $\text{Lu}_2\text{CoMnO}_6$ [14]), содержащих переходные и/или редкоземельные ионы. Особенностью упорядочения типа $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ в искаженных структурах перовскита (с пространственной группой $Pbnm$) и двойного перовскита (с пространственной группой $P2_1/n$) является то, что при таком магнитном упорядочении теряется центр инверсии и, следовательно, возникает спонтанная поляризация.

Таблица 4. Изменения относительных координат ионов кристалла, номинальные заряды ионов (e — заряд электрона) и спонтанная поляризация кристалла LCTO с пространственной группой симметрии Pn при антиферромагнитном упорядочении типа AF3

Атом	Позиция Уайкова	Заряд, e	$\Delta x \cdot 10^4/a$	$\Delta y \cdot 10^4/b$	$\Delta z \cdot 10^4/c$	$P_x, \mu\text{C}/\text{m}^2$	$P_y, \mu\text{C}/\text{m}^2$	$P_z, \mu\text{C}/\text{m}^2$
La1	2a	+3	-0.1701	1.4533	0.1773			
La2	2a	+3	-0.1761	1.4535	0.1788			
La3	2a	+3	0.1861	1.0989	-0.1540			
La4	2a	+3	0.1809	1.0985	-0.1539			
Cu1	2a	+2	-0.0097	0.3553	-0.0702			
Cu2	2a	+2	-0.0094	0.3559	-0.0701			
Ti1	2a	+4	-0.0667	-0.1579	-0.0951			
Ti2	2a	+4	-0.0736	-0.1584	-0.0963			
O1	2a	-2	0.4038	-0.2185	-1.2983			
O2	2a	-2	0.4076	-0.2190	-1.2971			
O3	2a	-2	-0.3663	-0.0848	1.3025	-29	0	-71
O4	2a	-2	-0.3718	-0.0840	1.3022			
O5	2a	-2	-1.0273	1.2317	0.2593			
O6	2a	-2	-1.0352	1.2309	0.2588			
O7	2a	-2	-0.7425	-2.0209	-0.1130			
O8	2a	-2	-0.7506	-2.0204	-0.1132			
O9	2a	-2	1.1089	-1.2447	-0.0566			
O10	2a	-2	1.0992	-1.2457	-0.0572			
O11	2a	-2	0.7108	1.8896	0.0488			
O12	2a	-2	0.7021	1.8907	0.0476			

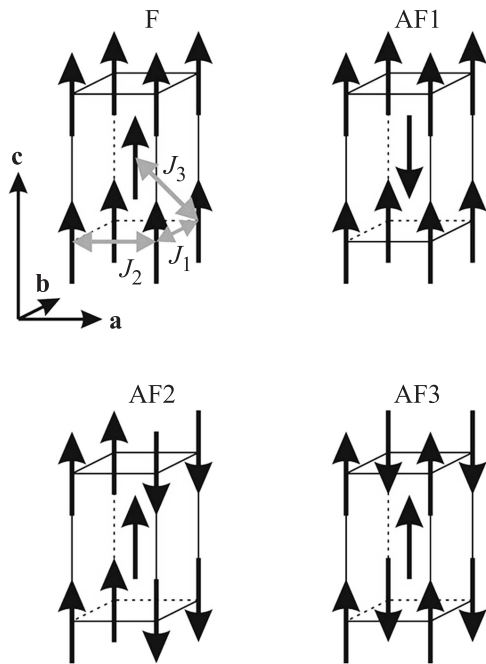


Рис. 6. Схематическое изображение рассматриваемых в настоящей работе магнитных структур кристалла LCTO.

В исследуемом в настоящей работе соединении LCTO упорядочение типа $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ магнитных моментов меди вдоль вектора решетки \mathbf{b} моноклинной ячейки приводит к полярной пространственной группе Pn и возникновению спонтанной поляризации в плоскости (\mathbf{b}, \mathbf{c}) . Для оценки величины спонтанной поляризации в кристалле LCTO в фазе Pn использовались набор равновесных координат, полученный при релаксации структуры без учета спиновой поляризации, и набор равновесных координат, полученный при релаксации структуры с учетом упорядочения магнитных моментов меди $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ (параметры элементарной ячейки в обоих расчетах соответствовали равновесным параметрам удвоенной по параметру \mathbf{b} моноклинной ячейки в расчете с учетом спиновой поляризации). Спонтанная поляризация вычислялась по формуле

$$P_i = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N Z_j u_j^i, \quad (2)$$

где $i = x, y, z$; V — объем ячейки; N — число атомов в ячейке; Z_j — номинальный заряд иона с номером j ; u_j^i — смещение иона с номером j . Полученные величины смещений ионов и величины компонент поляризации приведены в табл. 4.

4. Заключение

В рамках теории функционала плотности, реализованной в пакете VASP, было проведено исследование электронных, динамических и магнитоэлектрических свойств

двойного перовскита $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ с „шахматным“ упорядочением катионов меди и титана. Результаты расчета электронной структуры с учетом спиновой поляризации свидетельствуют о том, что данное соединение является диэлектриком. В спектре колебаний решетки высокосимметричной кубической фазы присутствуют нестабильные полярные и антиферродисторсионные моды колебаний. Конденсация наиболее нестабильных антиферродисторсионных мод приводит к возникновению неполярной моноклинной фазы с пространственной группой симметрии $P2_1/n$. Расчет энергий различных магнитных конфигураций в низкосимметричной фазе показал, что в основном магнитном состоянии магнитные моменты меди имеют антиферромагнитное упорядочение типа $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ с удвоением параметра \mathbf{b} моноклинной ячейки. При таком упорядочении симметрия кристалла понижается и возникает спонтанная поляризация. Оценка величины спонтанной поляризации дает значение $71 \mu\text{C}/\text{m}^2$.

Список литературы

- [1] D. Serrate, J.M. De Teresa, M.R. Ibarra. J. Phys.: Condens. Matter **19**, 023201 (2007).
- [2] D.G. Franco, R.E. Carbonio, G. Nieva. IEEE Trans. Magn. **49**, 4594 (2013).
- [3] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Delin. Appl. Phys. Lett. **86**, 032513 (2005).
- [4] D. Stoeffler, C. Etz. J. Phys.: Condens. Matter **18**, 11291 (2006).
- [5] S. Gong, P. Chen, B.G. Liu. J. Magn. Magn. Mater. **349**, 74 (2014).
- [6] M.R. Palacin, J. Bassas, J. Rodriguez-Carvajal, P. Gomez-Romero. J. Mater. Chem. **3**, 1171 (1993).
- [7] W.Z. Yang, M.M. Mao, X.Q. Liu, X.M. Chen. J. Appl. Phys. **107**, 124102 (2010).
- [8] K. Singh, N. Kumar, B. Singh, S.D. Kaushik, N.K. Gaur, S. Bhattacharya, S. Rayaprol, C. Simon. J. Supercond. Nov. Magn. **24**, 1829 (2011).
- [9] G. Kresse, J. Furthmuller. Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [10] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [11] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton. Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
- [12] A.M. Glazer. Acta Cryst. B **28**, 3384 (1972).
- [13] A. Munoz, M.T. Casais, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, J.L. Martinez, M.T. Fernandez-Diaz. Inorg. Chem. **40**, 1020 (2001).
- [14] C. Xin, Y. Sui, Y. Wang, Y. Wang, X. Wang, Z. Liu, B. Lib, X. Liu. RSC Adv. **5**, 43432 (2015).