# \_\_\_\_\_ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ \_ ИССЛЕДОВАНИЯ \_

УДК 541.49:544.163.3:544.175

# ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ В ЦЕПОЧЕЧНОЙ СТРУКТУРЕ [Fe(salen)(2-Me-Him)],

© 2019 г. Т. А. Иванова<sup>1</sup>, О. А. Туранова<sup>1, \*</sup>, И. Ф. Гильмутдинов<sup>2</sup>, Л. В. Мингалиева<sup>1</sup>, И. В. Овчинников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Сибирский тракт, 10/7, Казань, 420029 Россия <sup>2</sup>Казанский федеральный университет, Институт физики, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия \*e-mail: lightur@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2018 г. После доработки 04.09.2018 г. Принята к публикации 16.09.2018 г.

Синтезировано соединение Fe(III) состава [Fe(III)(salen)(2-Me-Him)]<sub>n</sub>, где H<sub>2</sub>salen = N,N'-этиленбис(салицилальдимин), 2-Me-Him = мостиковый лиганд 2-метилимидазолат-ион. На основании данных магнитного резонанса и измерений магнитной восприимчивости установлено существование в соединении линейных и зигзагообразных антиферромагнитных цепочек. Показано, что в зигзагообразных антиферромагнитных цепочках возникает слабый ферромагнетизм за счет обменных антисимметричных взаимодействий. Особенности температурной зависимости намагниченности свидетельствуют о переходе магнитной системы в состояние спинового стекла при температурах <30 К.

*Ключевые слова:* магнитный резонанс, магнитная восприимчивость, антиферромагнитные цепочки, слабый ферромагнетизм

DOI: 10.1134/S0044457X19040111

## введение

Координационные соединения Fe(III), содержащие тетрадентатный лиганд salen, активно изучаются из-за их специфических физических и биологических свойств [1-4]. Большой интерес вызывают полиядерные структуры на их основе, проявляющие широкий спектр магнитных свойств в различных температурных диапазонах [5, 6]. Тетрадентатные лиганды salen имеют четкую тенденцию к формированию линейных или зигзагообразных цепей, так как обычно образуют плоскую конфигурацию N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в октаэдрической координационной геометрии комплексов Fe(III), оставляя аксиальные положения свободными для связи бидентатными мостиковыми лигандами. Эта тенленция была реализована в работах [7, 8]. где в качестве мостиковых лигандов использованы ацетат (ас) и дицианамид (dca). Образование одномерных цепочек подтверждено рентгеноструктурным анализом. Наибольший интерес представляют азотсодержащие мостиковые лиганды, поскольку  $N_4O_2$  координация ионов Fe(III) является более выгодной для проявления спин-переменных свойств [9].

В работе [10] синтезирована новая серия полимерных комплексов [Fe(salen)L)]<sub>n</sub> из  $\mu$ -оксокомплекса [{Fe(salen)}<sub>2</sub>O] и N-донорных анионных гетероциклических мостиковых лигандов (HL = = 1Н-имидазол, 5-метил-1Н-тетразол, 1Н-бензимидазол, 1Н-1,2,4 триазол, 1Н-бензтриазол). Полученные соединения охарактеризованы методами магнитной восприимчивости и мессбауэровской спектроскопии, для последнего соединения представлены данные рентгеноструктурного анализа, подтверждающие формирование одномерных цепочек. Во всех соединениях наблюдался максимум температурной зависимости магнитной восприимчивости в диапазоне 9-14 К, что характерно для одномерной однородной цепи с антиферромагнитным изотропным обменом. При использовании в качестве мостикового лиганда 5-амино-1Н-тетразол-иона при температуре ниже 3.3 К обнаружено ферромагнитное упорядочение, которое, по мнению авторов, может объясняться наличием межцепочечных водородных связей, образуемых аминогруппой лиганда. Это обстоятельство указывает на возможность изменения магнитных свойств (salen)-содержащих цепочек путем введения в мостиковый лиганд HL заместителей, тем самым влияя на обменные взаимодействия как внутри цепочек, так и между ними. Представляло интерес изучить



Рис. 1. Схематическое изображение фрагмента цепочки [Fe(salen)(2-Me-Him)]<sub>n</sub>.

специфику проявления обменных взаимодействий между ионами Fe(III) в подобных соединениях, используя метод магнитно-резонансной (**MP**) спектроскопии наряду с измерениями магнитной восприимчивости. С целью изучения влияния структуры мостикового лиганда на магнитные свойства цепочек [Fe(salen)L]<sub>n</sub> (рис. 1) в данной работе получен полиядерный координационный полимер с HL = 2-метил-1H-имидазол.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза аналогична описанной ранее [10, 11]. Все используемые растворители были заранее очищены методом перегонки.

[Fe(salen)<sub>2</sub>O]. К раствору лиганда  $H_2$ salen (0.113 г, 0.42 ммоль) в этаноле добавляли раствор Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (0.242 г, 0.60 ммоль) в том же растворителе. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре и оставляли на 4 сут. Осадок коричневого цвета отфильтровывали, промывали этанолом, сушили на воздухе. Выход 70%.

	С	Н	Ν
Вычислено, %:	58.18;	4.24;	8.48.
$C_{32}H_{28}N_4O_5Fe_2$			
Найдено, %:	58.10, 58.15;	4.24, 4.29;	8.55, 8.59

**[Fe(salen)(2-Me-Him)]**<sub>*n*</sub>. Смесь [Fe(salen)<sub>2</sub>O] (0.05 г, 0.08 ммоль) и 2-Me-Him (0164 г, 2.0 ммоль) кипятили в *н*-бутаноле в течение 2 ч, затем отгоняли 1/3 часть растворителя. Осадок светло-коричневого цвета, выпавший при охлаждении, отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром, высушивали на воздухе. Выход 80%.

	С	Н	Ν
Вычислено, %:	59.41;	4.95;	13.86.
$C_{20}H_{20}N_4O_2Fe$			
Найдено, %:	58.32, 58.38;	4.90, 4.99;	13.92, 13.98.

Для создания цепочечной структуры (рис. 1) в качестве бидентатного лиганда использовали 2-метилимидазол, в составе молекулы которого имеются атомы азота пиридинового и пиррольного типов. В зависимости от условий реакции он может проявлять как основные, так и кислотные свойства. Так как для отщепления кислотного пиррольного протона необходимы жесткие условия, реакцию проводили кипячением при температуре выше 115°C.

Элементный анализ выполнен на анализаторе EuroVectorCHNS-OElemental Analyser EA3000. Спектры MP регистрировали на спектрометре EMX plus с температурной приставкой ER4131VT. Температурную и полевую зависимости намагниченности измеряли на оборудовании Федерального центра коллективного пользования ФХИ КФУ – магнетометре системы PPMS-9.



**Рис. 2.** Температурная зависимость спектров магнитного резонанса [Fe(salen)(2-Me-Him)]<sub>*n*</sub>; v = 9.47 ГГц.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры магнитного резонансного поглощения, записанные в форме первой производной по полю, представляют собой сложную кривую, которую можно представить как сумму двух перекрывающихся спектров 1 и 2 (рис. 2). Спектр 1 имеет стандартную форму первой производной с эффективными параметрами  $g_{eff} \approx 2.0$  и  $\Delta H_{eff} \approx$ ≈ 1100 Э (ширина от пика до пика). Для спектра 2 характерны ненулевое значение поглощения в нулевом магнитном поле и отрицательное поглощение во всем диапазоне изменения магнитного поля (вплоть до 10000 Э) с минимумом при ~1400 Э. Спектр может быть представлен как линия поглощения в виде первой производной, сдвинутая в сторону слабых полей на величину порядка 3000 Э относительно сигнала 1, так что положительный пик производной не регистрируется. Такая интерпретация подтверждена измерениями в Qдиапазоне, где сигнал 2 имеет стандартную форму первой производной (рис. 3). Его смещение относительно сигнала 1 составляет порядка 5000 Э (оценивалось как разность величин магнитного поля, соответствующих geff – фактору сигналов 1 и 2) при эффективной ширине сигнала  $\sim 7000$  Э, что позволило детектировать линию поглощения



**Рис. 3.** Спектры магнитного резонанса [Fe(salen)(2-Me-Him)]<sub>*n*</sub>; v = 34.22 ГГц.

полностью. Отметим, что в замороженном растворе комплексов  $[Fe(salen)(2-Me-Him)]_n$  в хлороформе сигнал **2** отсутствует.

Как видно из рис. 2, при изменении температуры наблюдается различное соотношение интенсивностей сигналов 1 и 2. В интервале 5-30 К в спектре присутствует только сигнал 2, причем его интенсивность практически не зависит от температуры (в пределах ошибок эксперимента). В интервале 30-300 К, где оба сигнала перекрываются, постоянство интенсивности сигнала 2 не столь очевидно. Однако спектры *Q*-диапазона свидетельствуют о постоянстве интенсивности сигнала 2 также для диапазона температур 100-300 К (рис. 3). Поэтому можно утверждать, что интенсивность сигнала 2 не меняется во всем интервале температур 5-300 К. В диапазоне 30-300 К в спектрах сосуществуют сигналы 1 и 2. Чтобы корректно описать температурную зависимость интегральной интенсивности сигнала 1, мы провели разложение спектров на две составляющие в предположении постоянной интенсивности сигнала 2 и оценили интегральную интенсивность сигнала 1, выделенного из суммарной кривой. Приведенная на рис. 4 температурная зависимость интегральной интенсивности имеет широкий максимум при  $T_{\text{max}} = 100 \text{ K}$ , что в сочетании со спектроскопическими параметрами сигнала 1 позволяет интерпретировать его как обменную линию от цепочки антиферромагнитно связанных центров. Положение максимума температурной зависимости интегральной интенсивности соответствует величине обменного взаимодействия  $J_1 = 17 \text{ см}^{-1}$  в модели Фишера, описывающей магнитную восприимчивость бесконечной спиновой цепочки с учетом реального спина 5/2 [12]:



**Рис. 4.** Температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала **1** [Fe(salen)(2-Me-Him)]<sub>n</sub>.

$$\chi = \frac{NS(S+1)g^2\mu_{\rm B}^2}{3kT} \frac{1+u(x)}{1-u(x)},$$
(1)

где  $u(x) = \coth(x) - 1/x$ ; x = -JS(S+1)/kT величина изотропного гейзенберговского обмена *J* в спин-гамильтониане  $H = J \sum_{nm} S_i S_j$  определяется как положительная для антиферромагнитной связи.

Температурная зависимость величины  $\chi_{mol} T$  в пересчете на один ион Fe(III) показана на рис. 5. Она удовлетворительно описывается в предположении, что магнитная восприимчивость  $\chi_{mol}$  наряду с вкладом от антиферромагнитных цепочек,

ответственных за сигналы 1 и 2, включает не зависящий от температуры вклад  $\chi_0$ :

$$\chi_{\rm mol} = \chi_{\rm chain1} + \chi_{\rm chain2} + \chi_0, \qquad (2)$$

где магнитная восприимчивость цепочек 1 и 2 описана уравнением (1) с величинами гейзенберговского обмена  $J_1 = 17 \text{ см}^{-1}$  и  $J_2 = 1.6 \text{ см}^{-1}$  соответственно и величина температурно-независимого вклада  $\chi_0 = -0.053 \text{ см}^3/$ моль.

При измерениях полевой зависимости намагниченности обнаружен гистерезис магнитных свойств. В интервале температур 30–300 К петля гистерезиса наблюдается при малых значениях магнитного поля на фоне общего увеличения намагниченности с увеличением магнитного поля. Ее параметры (остаточная намагниченность ~1.5 ×  $\times 10^{-4}$  см<sup>3</sup>, коэрцитивная сила ~40 Э) практически не зависят от температуры (рис. 6). Это указывает на наличие не зависящего от температуры слабого ферромагнетизма наряду с доминирующими антиферромагнитными свойствами [13].

Мы не считаем возможным объяснить наблюдаемую при малых значениях магнитного поля петлю гистерезиса наличием примесных ферромагнитных включений. Против такой возможности свидетельствует как хорошее соответствие данных элементного анализа и результатов измерений магнитных свойств, полученных на соединениях из нескольких проведенных в разное время синтезов, так и отсутствие в спектрах МР характерной для ферромагнитных частиц температурной зависимости сигнала [14].

С понижением температуры остаточная намагниченность и коэрцитивная сила петли гистерезиса резко увеличиваются и достигают при 5 К



**Рис. 5.** Температурная зависимость величины  $\chi_{mol}T$ . Пунктиром показана экспериментальная зависимость, сплошные линии – результаты расчета в соответствии с уравнением (2).

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 64 № 4 2019



Рис. 6. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля. На вставке – полевая зависимость намагниченности в области слабых полей.

 $\sim 0.0023$  см<sup>3</sup> и  $\sim 540$  Э соответственно, что связано. видимо, с проявлением при низких температурах дополнительных ферромагнитных взаимодействий, о возникновении которых при низких температурах свидетельствует также различный ход температурной зависимости статической намагниченности  $M_{dc}$  (*T*), наблюдаемый в образце при его охлаждении в магнитном поле 1000 Э (FC) и в нулевом магнитном поле (ZFC): намагниченность в режиме FC монотонно увеличивается с понижением температуры, тогда как намагниченность в режиме ZFC имеет максимум при температуре 13.5 К (рис. 7). Измерения динамической намагниченности показали, что максимум температурной зависимости действительной части намагниченности  $M'_{\rm ac}(T)$  сдвигается в сторону более высоких температур при повышении частоты (рис. 8).

Анализ полученных экспериментальных результатов показал, что нестандартная форма спектра МР, аналогичная сигналу 2 на рис. 2 (Х-диапазон), наблюдалась ранее в магнитных наночастицах, внедренных в немагнитную матрицу [15], а также в поликристаллических соединениях  $(La_{1-x}Sr_x)_2 Zn IrO_6 [13]$ . Интенсивное резонансное поглощение с большой шириной линии, сдвинутое в сторону слабых магнитных полей, авторы интерпретировали в [15] как результат совместного воздействия внешнего  $H_0$  и внутреннего *H*<sub>int</sub> магнитного поля. Условие резонанса для магнитных частиц записывалось как  $h\nu = g\mu_B (H_0 - H_{int})$ . Поскольку объектами исследования были суперпарамагнитные частицы, обладающие большой величиной магнитного момента, авторы считали, что внутреннее магнитное поле создается в основном за счет дипольдипольных взаимодействий соседних наночастиц и агрегатов, а также размагничивающим полем наночастиц. Проведенные в [16] оценки сдвига линии МР взаимодействующих магнитных центров показали, что диполь-дипольные взаимодействия слабо влияют на положение линии в магнитном поле, в то время как обменные связи оказывают существенно большее влияние на резонансное поле, уменьшая его. В [13] линия, аналогичная по форме наблюдаемому нами сигналу 2, детектировалась в довольно узком температурном диапазоне (10-20 К) и называлась авторами "резонансом в нулевом поле". Ее происхождение, особенности формы и температурной зависимости не обсуждались. В нашем случае наблю-



**Рис. 7.** Температурная зависимость намагниченности при охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC) и в поле 1000  $\Im$  (FC) в режиме *dc*-измерений.

418



Рис. 8. Температурная зависимость реальной части намагниченности на разных частотах в режиме ас-измерений.

даемый в спектрах MP сдвиг сигнала 2 в сторону слабых магнитных полей связан, по-видимому, с обменными взаимодействиями в образце, не достаточными по величине для упорядочения магнитных моментов, но создающими внутреннее магнитное поле  $H_{int}$ .

Исходя из особенностей строения и положения мостикового лиганда 2-метилимидазолатиона, образующего обменный канал между ионами Fe(III), следует ожидать зигзагообразную конфигурацию цепочки и отсутствие центра инверсии в образующих ее парамагнитных центрах. В этом случае возникает антисимметричное обменное взаимодействие Дзялошинского-Мории, которое приводит к спонтанной ферромагнитной намагниченности в одномерных антиферромагнитных структурах [13, 17]. Существование в антиферромагнетиках небольшой спонтанной ферромагнитной намагниченности, обусловленной неколлинеарностью магнитных моментов подрешеток, обычно называют слабым ферромагнетизмом [18, 19]. Именно со слабым ферромагнетизмом мы связываем наблюдаемый сдвиг сигнала 2 в сторону слабых магнитных полей. В нашем случае присутствие сигнала 1 свидетельствует о существовании в образце и линейных цепочек с антиферромагнитным взаимодействием по оси цепочки. Мы полагаем, что отсутствие сигнала 2 в замороженном растворе комплексов [Fe(salen)(2-Me-Him)]<sub>n</sub> в хлороформе свидетельствует об изменении конфигурации зигзагообразной цепочки при вхождении в комплекс молекулы растворителя.

Как видно из рис. 5, удовлетворительное описание температурной зависимости магнитной восприимчивости получено при введении не зависящего от температуры вклада  $\chi_0$ , величина которого значительно превышает обычно наблюдаемые в координационных соединениях диамагнитные и температурно-независимые парамагнитные вклады [20]. Этот экспериментальный факт согласуется с возможностью существования слабого ферромагнетизма в зигзагообразных цепочках антиферромагнитно связанных спинов.

На существование в образце слабого ферромагнетизма указывает также гистерезис магнитных свойств, обнаруженный при измерениях позависимости намагниченности M(H). левой В диапазоне температур 30–300 К наблюдение магнитной петли гистерезиса в малых полях сочеталось с близким к линейному увеличением намагниченности в высоких полях (рис. 6). Как отмечалось в [13, 14], эта особенность характерна для антиферромагнитных цепочек со скошенными магнитными моментами. Постоянство параметров петли гистерезиса в этом интервале температур коррелирует с отмеченным ранее свойством сигнала 2 в спектре МР сохранять свою форму и интенсивность при изменении температуры и с необходимостью введения существенного температурно-независимого вклада  $\chi_0$  для описания магнитной восприимчивости образца. Отметим, что существование в антиферромагнитных цепочках слабого ферромагнетизма за счет антисимметричного обменного взаимодействия непротиворечиво объясняет перечисленные особенности магнитных свойств.

В диапазоне более низких температур (<30 K) изменяются параметры петли гистерезиса намагниченности: увеличиваются ее коэрцитивная сила и остаточная намагниченность. Кроме того, в этом температурном диапазоне имеет место зависимость намагниченности не только от температуры, но и от условий охлажления образна (рис. 7): при охлаждении образца от температуры T = 300 K вотсутствие магнитного поля ZFC имеет излом при температуре T = 13.5 K, а при охлаждении в поле H = 1000 Э (верхняя кривая) (FC) излом отсутствует. Такое поведение намагниченности наблюдается как в образцах, состоящих из суперпарамагнитных частиц [21], так и в спиновых стеклах [22]. В обоих случаях точку перегиба определяют как температуру блокировки, ниже которой тепловые колебания магнитных частии заморожены и проявляется гистерезис магнитных свойств. Отмеченное выше изменение параметров петли гистерезиса при низких температурах можно объяснить наложением дополнительной петли гистерезиса, возникшей вследствие блокировки магнитных моментов.

Отличительной чертой системы магнитных частиц в состоянии спинового стекла является сдвиг максимума температурной зависимости реальной части магнитной восприимчивости при изменении частоты в режиме измерения динамической восприимчивости [23]. Поскольку положение максимума параметра  $M_{\rm ac}(T)$  зависит от частоты (рис. 8), можно заключить, что исследуемый образец при охлаждении ниже температуры блокировки переходит в состояние спинового стекла.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность полученных экспериментальных результатов свидетельствует о сосуществовании в исследованном соединении [Fe(salen)(2-Me-Him)]<sub>n</sub> линейных и зигзагообразных антиферромагнитных цепочек конечной длины (олигомеров). Специфическим свойством зигзагообразных цепочек является также слабый ферромагнетизм, обусловленный неколлинеарностью образующих цепочку магнитных моментов. Температурная зависимость динамической намагниченности указывает на переход магнитной системы в состояние спинового стекла при температурах ниже 30 К. Реализации состояния спинового стекла способствует беспорядочное распределение олигомеров разной длины в объеме образца.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Harding D.J., Harding P., Phonsri W. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 313. P. 38. doi 10.1016/j.ccr.2016.01.006

- 2. *Левин О.В.* // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2016. Т. 19. № 22. С. 5
- Kavitha P., Karuppasamy P. // J. Adv. Chem. Sci. 2016. V. 2. № 2. P. 255.
- Hilt G., WalterC., Bolze P. // Adv. Synth. Catal. 2006.
   V. 348. № 10–11. P. 1241. doi 10.1002/adsc.200606107
- 5. *Ross T.M., Neville S.M., Innes D.S. et al.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. № 1. P. 149. doi 10.1039/b913234a
- Liu P.P., Wang C.Y., Zhang M. et al. // Polyhedron 2017.
   V. 129. P. 133. doi 10.1016/j.poly.2017.03.019
- Liu G., Arif A.M., Bruenger F.W. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1999. V. 287. № 1. P. 109. doi 10.1016/S0020-1693(98)00399-5
- Shi Q., Cao R., Li X. et al. // New J. Chem. 2002. V. 26. № 10. P. 1397. doi 10.1039/B200907B
- 9. *Koningsbruggen P.J., Maeda J., Oshio H. //* Top. Curr. Chem. 2004. V. 233. P. 259. doi 10.1007/b95409
- 10. *Herchel R., Sindelar Z., Travnicek Z. et al.* // Dalton Trans. 2009. V. 44. P. 9870. doi 10.1039/b912676g
- You Z.-L., Tang L.-L., Zhu H.-L. // Acta Crystallogr. E. 2005. V. 61. P. 36. doi 10.1107/S1600536804031368
- 12. *Fisher M.* // Am. J. Phys. 1964. V. 32. № 5. P. 343. doi 10.1119/1.1970340
- Zhu W.K., Lu C.K., Tong W. et al. // Phys. Rev. B. 2015.
   V. 91. № 14. P. 144408. doi 10.1103/Phys-RevB.91.144408
- 14. *Misra S.K., Andronenko S.I., Thurber A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 363. № 1. P. 82.
- 15. Guskos N., Anagnostakis E.A., Guskos A. // J. Achievements Materials Manufacturing Engineering (JAMME). 2007. V. 24. № 1. P. 26.
- Verdes C.G., Ruiz-Diaz B., Thompson S.M. et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 11. P. 7475. doi 10.1063/1.1363607
- 17. Manna K., Sarkar R., Fuchs S. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. № 14. P. 144437.
- Карлин Р. Магнетохимия / Пер. с англ. под ред. Зеленцова В.В. М.: Мир, 1989. [Carlin R.L. Magnetochemistry. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1986.]
- 19. *Гуревич А.Г.* Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973.
- Bain G.A., Berry J.F. // J. Chem. Educ. 2008. V. 85. № 4. P. 532. doi 10.1021/ed085p532
- Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B. et al. // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 6. Р. 489. doi 10.1070/RC2005v074n06ABEH000897 [Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б. и др. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539.]
- Petrakovskii G.A., Aleksandrov K.S., Bezmaternikh L.N. et al. // Phys. Rev. B 2001. V. 63. № 18. P. 184425. doi 10.1103 //PhysRevB.63.184425
- 23. Manna K., Samal D., Elizabeth S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 13985. doi 10.1021/jp201206a