

04,16

## Влияние режима охлаждения на структуру энтропийно-стабилизированных оксидов (MgNiCoCuZn)O

© С.Б. Вахрушев<sup>1</sup>, А.А. Набережнов<sup>1,¶</sup>, С.В. Сумников<sup>2</sup>, Varatharaja Nallathambi<sup>3,4</sup>, Lalith Kumar Bhaskar<sup>3,4</sup>, Ravi Kumar<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

<sup>3</sup> Laboratory for High Performance Ceramics, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Indian Institute of Technology Madras (IIT Madras), Chennai, 600036, India

<sup>4</sup> Ceramic Technologies Group, Centre of Excellence in Materials and Manufacturing for Futuristic Mobility, Indian Institute of Technology, Madras (IIT Madras), Chennai 600036, India

¶ E-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 10 июля 2023 г.

В окончательной редакции 10 июля 2023 г.

Принята к публикации 12 июля 2023 г.

На времяпрелетном нейтронном фурье-дифрактометре высокого разрешения исследовано влияние различных режимов охлаждения на эволюцию кристаллической структуры энтропийно-стабилизированных оксидов (MgNiCoCuZn)O. Установлено, что охлаждение в печи со скоростью 1, 2 и 5 K/min приводит не только к выделению части оксида меди в отдельную фазу, но и к наноструктурированию как основной матрицы, так и CuO. Определены характерные размеры образующихся наночастиц. Показано, что ожидаемых ромбоэдрических или тетрагональных искажений из-за возможного эффекта Яна-Теллера в данных образцах не наблюдается.

**Ключевые слова:** энтропийно-стабилизированные оксиды, дифракция нейтронов, кристаллическая структура, профильный анализ.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56151.145

### 1. Введение

Концепция создания принципиально новых функциональных материалов, впоследствии названных высокоэнтропийными сплавами (high-entropy alloys — HEA), была разработана в конце 20—начале 21 в. в работах [1,2] и изначально применялась к многокомпонентным металлическим сплавам, содержащим 5 и более основных металлов, содержание которых в сплаве было в пределах от 5 до 35%. С использованием этого подхода был создан ряд сплавов с весьма перспективными для практических применений свойствами [2,3], а существующие подходы к описанию свойств и характеристик HEA, как и перспективы развития данного направления, хорошо представлены в обзоре [4]. Успех данной концепции стимулировал расширение класса объектов для создания других высокоэнтропийных материалов, и следующим шагом был синтез структур на основе смеси оксидов MgO, CoO, NiO, CuO и ZnO: они в дальнейшем получили название энтропийно-стабилизированных оксидов (entropy-stabilized oxides — ESO, часто используется и аббревиатура HEO — high-entropy oxides) [5]. Было показано, что только при эквимолярном составе данной смеси (MgCoNiCuZn)O формируется однофазный твердый

раствор со структурой каменной соли и со случайным распределением катионов. Здесь следует отметить, что никаких твердых растворов между любыми исходными оксидами в данной смеси не существует. Также авторы утверждали, что именно конфигурационный беспорядок приводит к стабилизации фазового состояния этого твердого раствора. Позднее эта точка зрения насчет единственности этого механизма стабилизации была несколько скорректирована в работе [6], в которой было показано, что следует обратить внимание и на величины взаимной растворимости оксидов при синтезе материалов типа ESO. Подход, разработанный для создания ESO, оказался очень плодотворным, и позднее были созданы подобные материалы на основе карбидов [7], сульфидов [8], нитридов [9] и диборидов [10]. Что касается соединений класса ESO, то их макроскопические физические свойства детально исследуются в последние годы, а сами материалы уже находят широкое применение. Так, например, в работе [11] установлено, что в материалах на основе ESO диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  имеет значение порядка 1000 (и более) в интервале частот от 100 Hz до 2.3 MHz, при этом величина  $\epsilon$  остается практически частотно-независимой, а диэлектрические потери не превышают 0.01. В работе [12] была показана

Таблица 1. Характеристики образцов

Номер	Обозначение	Описание образца	Примечание
S1	ESO 5C	Однофазный стабилизированный (MgNiCoCuZn)O, естественное охлаждение („закалка“) на воздухе	
S2	ESO SC-5	Получен при охлаждении до комнатной температуры в печи со скоростью 5°C/min	Содержит 5.4 wt.% CuO
S3	ESO SC-2	Получен при охлаждении до комнатной температуры в печи со скоростью 2°C/min	Содержит 8.2 wt.% CuO
S4	ESO SC-1	Получен при охлаждении до комнатной температуры в печи со скоростью 1°C/min	Содержит 12.3 wt.% CuO
S5	ESO 4C	Однофазный (MgNiCoZn)O	Без CuO

большая эффективность использования этих материалов при высоких температурах в качестве катализатора для окисления CO. Мембраны из ESO [13] оказались высокоэффективны при очистке воды от красителей. Керамики из высоко-энтропийных оксидов могут иметь (например, при допировании литием) высокую супер-ионную проводимость [14], обладают способностью к термохимическому разложению воды [15], перспективны для использования в качестве термоэлектрических материалов [16]. Было также установлено, что наиболее сильное влияние на макроскопические свойства и структуру ESO оказывает изменение содержания CuO в исходном материале при синтезе [17]. Кроме того, детальные рентген-дифракционные исследования образцов  $(\text{MnCoNiZn})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x = 0.16, 0.18, 0.2, 0.22, 0.24, 0.26, 0.28$ ) при различных режимах нагрева и охлаждения показали, что наблюдается существенная эволюция самой кристаллической структуры этих материалов при сохранении, в целом, кубической симметрии. Было высказано предположение [17,18], что наблюдаемые аномалии могут быть вызваны локальными искажениями кислородной подрешетки за счет эффекта Яна-Теллера, характерного для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , находящихся в октаэдрическом окружении. Эти искажения должны быть или тетрагональными или ромбоэдрическими, и тогда должны были бы появиться соответствующие расщепления брэгговских пиков на дифрактограммах. В то же время напрямую таких расщеплений авторы работы не наблюдали, хотя результаты данных ЭПР указывают на то, что некоторые искажения октаэдров  $\text{CuO}_6$  существуют [17]. Возможно, что это связано с недостаточным разрешением использованного дифрактометра.

Целью настоящей работы был поиск возможных искажений кристаллической структуры, а также получение информации о влиянии разных режимов охлаждения образцов ESO на их структуру из анализа дифрактограмм рассеяния нейтронов, полученных на Фурье-дифрактометре высокого разрешения HRFD (ОИЯИ, ЛНФ, Дубна) [19,20].

## 2. Образцы и методика эксперимента

Образцы были изготовлены в Indian Institute of Technology Madras (ИИТ Madras), технология синтеза методом горения растворов (solution combustion synthesis — SCS) изложена в статье [21]. Для проведения измерений использовались 5 типов образцов S1–S5 (табл. 1). Образцы S1–S4 были получены по одной технологии и отличались только режимом охлаждения, образец S5 был изготовлен по такой же технологии, но не содержал CuO. Исходная (после синтеза) керамика для приготовления образцов S1–S4, как следует из результатов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии — EDS [21], имела следующий состав (в at.%): O — 45.4 (3.5), Mg — 11.4 (1.4), Ni — 10.9 (0.8), Co — 11.1 (0.7), Cu — 10.8 (0.9), Zn — 10.3 (0.8). Состав образца S5 соответствует условию эквимоллярности. При охлаждении образцов S2–S4 происходило выделение части оксида меди (Табл. 1), и образцы становились двухфазными: на рентгеновских дифрактограммах помимо основной фазы, соответствующей структуре каменной соли (пр. группа  $Fm\bar{3}m$ ), наблюдались отчетливые пики, соответствующие фазе тенорита ( $\text{CuO}$ ) [21]. Образец S5, не содержащий ионов меди, использовался как референтный, так как в нем не следует ожидать искажений структуры, связанных с эффектом Яна-Теллера.

Далее из полученных керамик были изготовлены порошковые образцы, которые и использовались при проведении нейтрон-дифракционных исследований при комнатной температуре на времяпролетном фурье-дифрактометре высокого разрешения HRFD. Время измерения каждого образца составляло 8 часов. Рабочий диапазон по межплоскостным расстояниям был от  $d = 0.6 \text{ \AA}$  до  $2.4 \text{ \AA}$ , разрешение дифрактометра  $\text{FWHM}/d$  (здесь  $\text{FWHM}$  — полная ширина упругого пика на полувысоте,  $d$  — межплоскостное расстояние) было от 0.0021 при  $d = 0.6 \text{ \AA}$  до 0.0017 при  $d = 2.4 \text{ \AA}$ . Калибровка дифрактометра проводилась на стандартном образце  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Дифрактограммы обрабатывались с использованием метода Ритвельда (пакет FullProf).

Таблица 2. Параметры ячейки для всех образцов ESO и величины ширин

Образец	Параметр ячейки $a$ , Å	$\sigma$ (200), Å	$\sigma$ (220), Å	$\sigma$ (222), Å
S1 ESO 5C	4.2378(2)	0.00273(3)	0.00165(2)	0.00120(2)
S2 ESO SC-5	4.2350(3)	0.00545(5)	0.00296(4)	0.00178(2)
S3 ESO SC-2	4.2347(2)	0.00430(5)	0.00234(3)	0.00155(2)
S4 ESO SC-1	4.2344(4)	0.00484(5)	0.00272(3)	0.00183(2)
S5 ESO 4C	4.2341(1)	0.00164(1)	0.00118(1)	0.000986(6)
Значение $\sigma_0$ , ожидаемое из функции разрешения дифрактометра		0.00152(1)	0.00117(1)	0.000978(3)

(стандартных отклонений  $\sigma$ ) для упругих пиков (200), (220) и (222).

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограмма (точки) и результаты подгонки для образца S5. Положения пиков хорошо соответствуют структуре каменной соли (пр. группа Fm-3m), каких-либо дополнительных пиков обнаружено не было. Ширина пиков практически полностью определяется инструментальным разрешением и никакого дополнительного уширения в эксперименте мы не обнаружили. R-фактор равен 2.49, что говорит о хорошем качестве подгонки.

Для эквимольного образца S1 упругие пики становятся немного шире инструментального разрешения, а для S2–S4 наблюдается резкое увеличение ширины всех пиков: на рис. 2 приведена эволюция форм линий наиболее интенсивных упругих пиков (200), (220) и (222) для образцов S1–S5, при этом наибольшее уширение наблюдается для отражения (200) (на рис. 2,  $d$  приведены распределения интенсивности этого пика для всех исследованных образцов, нормированные на соответствующие максимумы). Все упругие пики на ди-

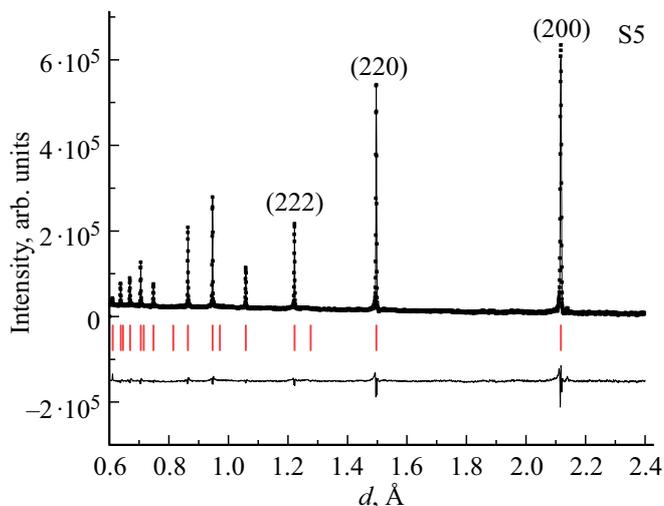
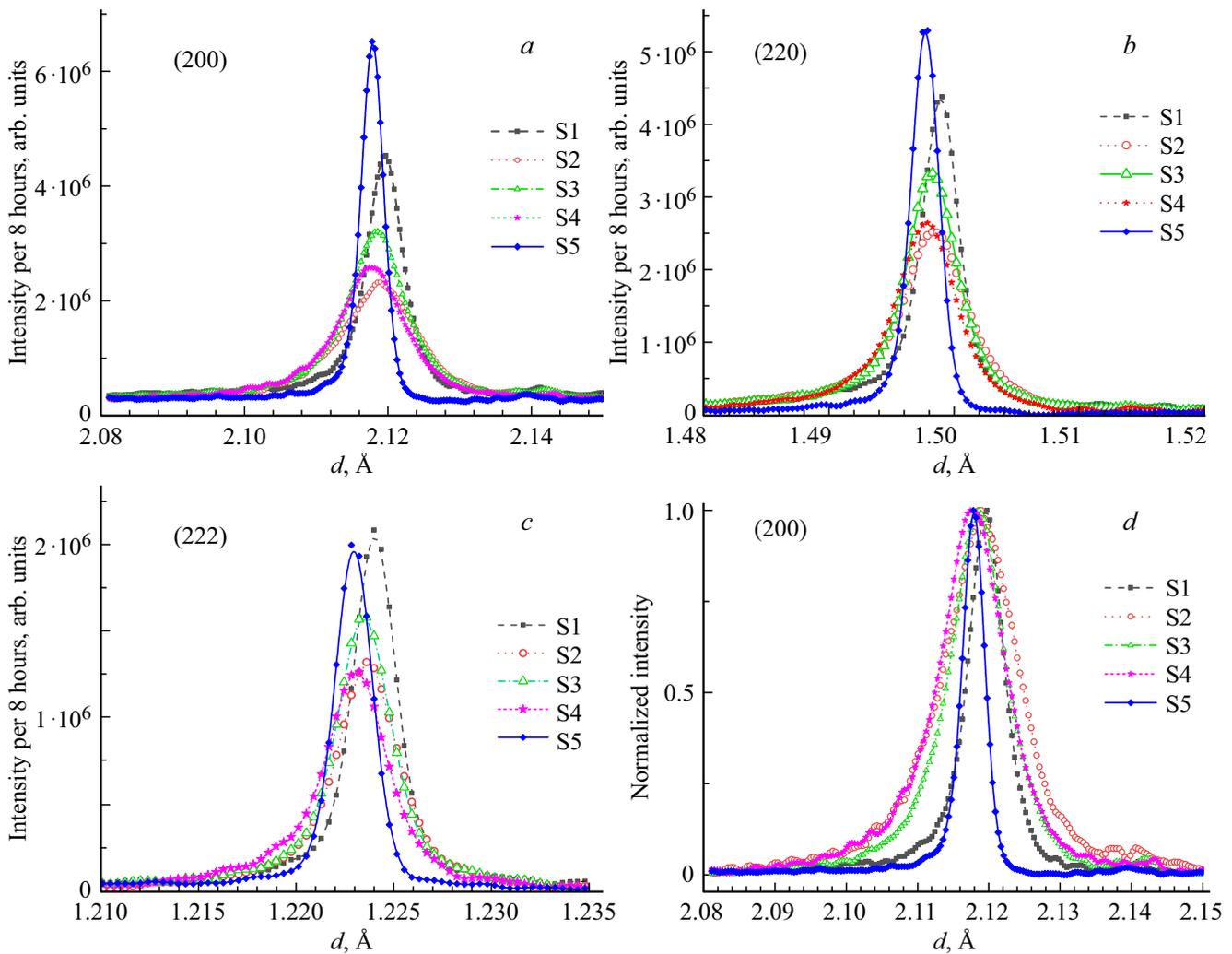


Рис. 1. Экспериментальная дифрактограмма (точки) и результаты подгонки (линия). Вертикальные штрихи — положения упругих пиков. Линия внизу — невязка между подгонкой и экспериментом.

фрактограммах соответствуют структуре каменной соли: R-фактор находится в пределах значений от 4.5 до 7.4. Каких-либо других фаз не наблюдается, что удивительно, так как в рентгеноструктурных исследованиях для образцов S2–S4 отчетливые пики от структуры тенорита, т.е. оксида меди CuO [5,17,21] присутствовали. Вопрос „Почему вклад от тенорита не наблюдается?“ будет обсужден позднее. Отметим, что все распределения хорошо описываются функцией Гаусса. Из обработки были получены величины параметров элементарной ячейки и ширин пиков (в данном случае параметров стандартного отклонения  $\sigma$ ), которые приведены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных хорошо видно, что уменьшение содержания оксида меди в структуре ESO приводит не только к увеличению ширин упругих пиков, но и к уменьшению размеров элементарной ячейки. Наблюдаемое увеличение ширины упругих пиков может быть вызвано несколькими причинами, одной из которых может быть появление слабых тетрагональных, соответствующих пр. группе I4/mmm, или ромбоэдрических искажений (пр. группа R-3m) структуры из-за эффекта Яна-Теллера как уже было сказано выше. В принципе появление таких искажений должно вести к расщеплению пиков, как это показано в работе [17]. Для тетрагональных искажений отражения (200) и (220) кубической фазы должны расщепиться на пики  $(110)_t + (002)_t$  и  $(200)_t + (112)_t$  (индекс  $t$  означает принадлежность отражения к тетрагональной фазе), соответственно, а пик (222) не должен измениться. Для ромбоэдрических искажений не должен измениться пик (200) кубической структуры, а (220) должен расщепиться. Это должно приводить к искажению формы линии данных пиков (к появлению асимметрии), если эти искажения не слишком малы для того, чтобы быть наблюдаемыми в нашем эксперименте. Как следует из данных, приведенных на рис. 2,  $a-d$  никаких явных изменений формы пиков не видно. Проведенное моделирование показало, что изменение в параметре решетки даже для самого сильно уширенного пика (200) не превосходит величины  $\sigma_0/2$ , таким образом параметр ячейки  $a$  не изменяется более, чем на 0.0007 Å, т.е. значительно меньше инструментального разрешения и в данном эксперименте не может быть обнаружено. Более того, наблюдаемую



**Рис. 2.** Эволюция формы упругих пиков (200) (a), (220) (b) и (222) (c) для образцов S1–S5. Точки — экспериментальные данные, линии — результат процедуры сглаживания. На всех рисунках ширина пиков для S5 практически соответствует инструментальному разрешению. На рис. 2, d для наглядности сравнения приведены интенсивности отражения (200) для образцов S1–S5, нормированные на максимум соответствующего распределения. Фон вычтен.

форму линии для рефлексов (200), (220) и (222) не удастся удовлетворительно описать и с использованием предположения о наличии сосуществования двух фаз: кубической и тетрагональной, кубической и ромбоэдрической или тетрагональной и ромбоэдрической. Таким образом механизм уширения упругих отражений из-за появления тетрагональных или ромбоэдрических искажений следует рассматривать как неубедительный.

Второй возможной причиной увеличения наблюдаемых ширин пиков может быть размерный эффект и/или наличие существенных упругих искажений в образцах S2–S4. Известно [22,23], что при использовании времяпролетной методики оценку микродеформации и размера когерентно-рассеивающих областей можно получить, используя следующую зависимость ширины дифракционных пиков от межплоскостного расстояния

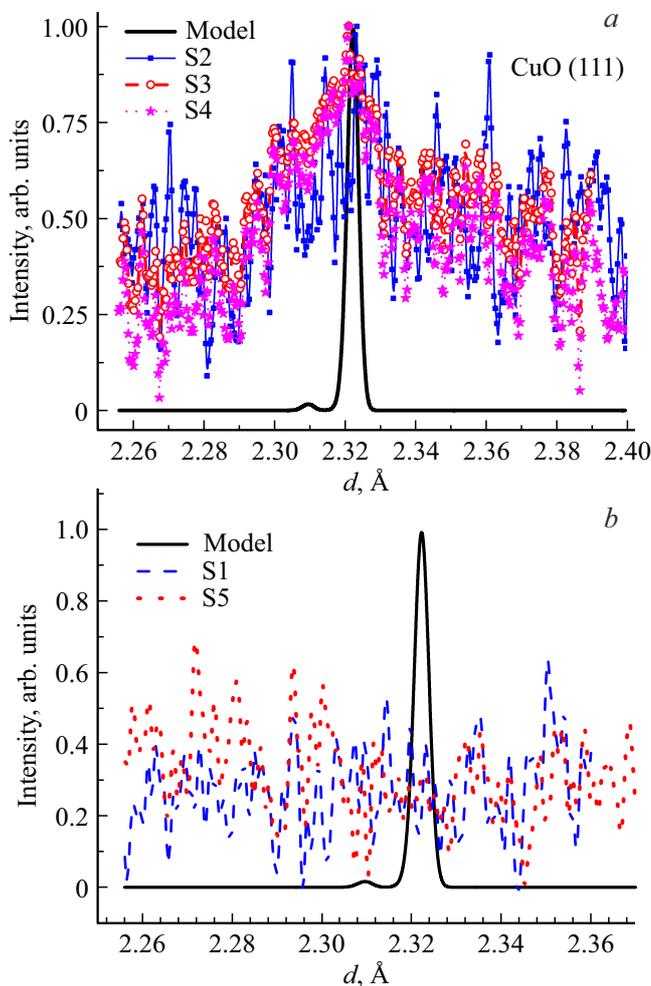
$$(\Delta d)^2 = C_1 + C_2 d^2 + \langle \varepsilon^2 \rangle d^2 + d^4 / \langle D \rangle^2. \quad (1)$$

Здесь  $d$  — межплоскостное расстояние,  $\Delta d$  — экспериментально наблюдаемая ширина соответствующего дифракционного пика,  $C_1$  и  $C_2$  — константы, описывающие функцию инструментального разрешения дифрактометра (их определяют из измерений на стандартном образце, в нашем случае использовался порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle} = (\Delta a/a)$  — дисперсия параметра  $a$  элементарной ячейки (микродеформация),  $\langle D \rangle$  — средний размер когерентно-рассеивающих областей (КРО). Из формулы (1) легко видеть, что, при больших  $d$  и малом размере КРО  $D$ , последнее слагаемое будет играть главную роль в эффекте уширения упругих отражений. Используя этот подход, а также результаты обработки дифрактограмм, мы получили следующие оценки величин средних размеров КРО для образцов S1–S4 (табл. 3). Для S5 размер КРО определить не удастся, т.е. в нем наноструктурирования не наблюдается. Так как при охлаждении выделение фазы тенорита происходит

**Таблица 3.** Средний размер когерентно-рассеивающих областей (КРО) для образцов ESO S1–S4 при комнатной температуре

Образец	S1	S2	S3	S4
Размер КРО	$\geq 110(6)$ nm	37(3) nm	48(3) nm	44(3) nm

непосредственно из образцов ESO, то это, конечно, приводит, к появлению и микродеформаций, но в данной работе оценок их вклада не проводилось, поскольку необходимо проведение дополнительных исследований для набора достаточной статистики в области малых межплоскостных расстояний.



**Рис. 3.** *a* — экспериментальные дифрактограммы в области ожидаемого наблюдения упруго пика (111) от структуры тенорита для образцов S2 (синие квадраты), S3 (красные окружности) и S4 (сиреневые звездочки). Сплошная черная линия — результат моделирования нейтронограммы в области рефлекса (111) с учетом разрешения прибора. Слабый пик слева на этой линии — отражение (200). *b* — распределение интенсивности на дифрактограммах в той же области межплоскостных расстояний в случае образцов S1 и S5.

Далее попробуем ответить на вопрос „Почему в нейтрон-дифракционных экспериментах на образцах S2–S4 не наблюдается фаза тенорита?“. Проведенное моделирование показало, что наиболее интенсивный пик структуры тенорита — это отражение (111) с  $d = 2.3226$  Å. Мы детально проанализировали фон в том месте, где должен быть этот рефлекс на дифрактограмме и обнаружили там очень слабый и сильно размытый пик. На рис. 3, *a* представлена область полученных в эксперименте дифрактограмм, в которой рефлекс (111) все-таки присутствует для образцов S2–S4, а также приведена смоделированная форма пика (111) с учетом функции разрешения дифрактометра (рядом находится и слабый пик (200) от той же структуры тенорита). Так же для сравнения на рис. 3, *b* приведено распределение интенсивности в той же области для образцов S1 и S5, в которых присутствие фазы тенорита не наблюдается и в рентген-структурных исследованиях. Общий фон вычтен и, для удобства сравнения, на рис. 3, *a* произведена нормировка всех спектров на соответствующий максимум интенсивности. Хорошо видно, что с увеличением процентного содержания выделившегося при охлаждении CuO при переходе от S2 к S4 этот пик становится более ярко выраженным и наблюдаемым. Имеющаяся статистика не позволяет надежно определить размеры образующихся наночастиц оксида меди для образца S2, но в случае ESO S3 и S4 она уже достаточна для проведения оценки размеров КРО. Используя формулу (1) и полагая, что вкладом от возможных деформаций можно пренебречь, мы рассчитали величины средних размеров КРО, которые оказались равны 168(9) Å и 159(8) Å для S3 и S4 соответственно. Это хорошо совпадает с оценками, приведенными в статье [24], в которой было показано существование нитеподобных наноструктур CuO с близкими характерными размерами для образцов, подвергнутых такой же термообработке, как и образец S3 в нашем случае. Из рис. 3, *a* также видно, что и для образца S2 эти величины могут рассматриваться в качестве достаточно адекватной оценки размеров наночастиц CuO, образующихся в нем.

#### 4. Заключение

Исследования эволюции кристаллической структуры образцов ESO (MgNiCoCuZn)O, приготовленных при различных скоростях охлаждения от температуры синтеза до комнатной, проведенные с использованием нейтронного фурье-дифрактометра высокого разрешения показали, что в случае медленного охлаждения в печи (со скоростью 1, 2 и 5 K/min) наблюдается резкое увеличение ширины упругих пиков. При этом никакого искажения, в частности появления асимметрии формы пиков, не происходит, т.е. ожидаемые из-за возможного эффекта Яна-Теллера, связанного с наличием в структуре атомов  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрическом окружении, ромбоэдрические и/или тетрагональные искажения кристалли-

ческой структуры ESO в эксперименте не наблюдались. Главной причиной увеличения ширины упругих рефлексов в образцах S2–S4 является процесс наноструктурирования как основной матрицы ESO, так и выделяющегося из нее при охлаждении в виде дополнительной фазы тенорита (оксида меди). Определены характерные размеры наночастиц, формирующихся при охлаждении как в самой основной фазе ESO, так и в фазе тенорита.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 22-12-00328.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsai, S.Y. Chang. *Adv. Eng. Mater.* **6**, 299 (2004).
- [2] J.-W. Yeh, Y.-L. Chen, S.-J. Lin, S.-K. Chen. *Mater. Sci. Forum* **560**, 1 (2007).
- [3] M. J.R. Haché, C. Cheng, Y. Zou. *J. Mater. Res.* **35**, 8, 1051 (2020).
- [4] E.P. George, D. Raabe, R. O. Ritchie. *Nature Rev. Mater.* **4**, 515 (2019).
- [5] C.M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballeggh, E.C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo, J.-P. Maria. *Nature Commun.* **6**, art. # 8485 (2015).
- [6] M. Fracchia, M. Coduri, M. Manzoli, P. Ghigna, U.A. Tamburini. *Nature Commun.* **13**, art. # 2977 (2022).
- [7] E. Castle, T. Csanádi, S. Grasso, J. Dusza, M. Reece. *Sci. Rep.* **8**, 8609 (2018).
- [8] R.-Z. Zhang, F. Gucci, H. Zhu, K. Chen, M. J. Reece. *Inorg. Chem.* **57**, 13027 (2018).
- [9] T. Jin, X. Sang, R.R. Unocic, R.T. Kinch, X. Liu, J. Hu, H. Liu, S. Dai. *Adv. Mater.* **30**, 1707512 (2018).
- [10] J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M.C. Quinn, W.M. Mellor, N. Zhou, K. Vecchio, J. Luo. *Sci. Rep.* **6**, 37946 (2016).
- [11] D. Béardan, S. Franger, D. Dragoe, A.K. Meena, N. Dragoe. *Phys. Status Solidi RRL* **10**, 4, 328 (2016).
- [12] H. Chen, J. Fu, P. Zhang, H. Peng, C.W. Abney, K. Jie, X. Liu, M. Chi, S. Dai. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 11129 (2018).
- [13] B. Li, H. Yang, C. Li, X. He, Y. Zhang. *J. Eur. Cer. Soc.* **43**, 3437 (2023).
- [14] D. Berardan, S. Franger, A.K. Meena, N. Dragoe, *J. Mater. Chem. A* **4**, 9536 (2016).
- [15] S. Zhai, J. Rojas, N. Ahlborg, K. Lim, M. F. Toney, H. Jin, W.C. Chueh, A. Majumdar. *Energy Environ. Sci.* **11**, 2172 (2018).
- [16] R. Liu, H. Chen, K. Zhao, Y. Qin, B. Jiang, T. Zhang, G. Sha, X. Shi, C. Uher, W. Zhang, L. Chen. *Adv. Mater.* **29**, 1702712 (2017).
- [17] D. Berardan, A.K. Meena, S. Franger, C. Herrero, N. Dragoe. *J. Alloys Comp.* **704**, 693 (2017).
- [18] Zs. Rák, J.-P. Maria, D.W. Brenner. *Mater. Lett.* **217**, 300 (2018).
- [19] A.M. Balagurov. *Neutron News* **16**, 8 (2005).
- [20] A. Balagurov, D. Balagurov, I. Bobrikov, A. Bogdzel, V. Drozdov, A. Kirilov, V. Kruglov, S. Kulikov, S. Murashkevich, V. Prikhodko, V. Shvetsov, V. Simkin, A. Sirotnin, N. Zernin, V. Zhuravlev. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **436**, 263 (2018).
- [21] V. Nallathambi, L.K. Bhaskar, D. Wang, A.A. Naberezhnov, S.V. Sumnikov, E. Ionescu, R. Kumar. *J. Eur. Cer. Soc.* **43**, 10, 4517 (2023).
- [22] Г.Д. Бокучава, Р.Н. Васин, И.В. Папушкин. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **5**, 3 (2015).
- [23] Г.Д. Бокучава, И.В. Папушкин, В.И. Бобровский, Н.В. Катаева. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **1**, 49 (2015).
- [24] D.R. Diercks, G. Brennecke, B.P. Gorman, C.M. Rost, J.-P. Maria. *Microsc. Microanal.* **23**, 1, 1640 (2017).

Редактор Т.Н. Василевская