

УДК 537.9  
DOI: 10.7868/S25000640200401

## СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $YCu_xMn_{1-x}O_3$ ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

© 2020 г. А.В. Назаренко<sup>1</sup>, А.Г. Рудская<sup>2</sup>,  
А.В. Павленко<sup>1,2</sup>, Д.И. Рудский<sup>2</sup>, К.Г. Абдулвахидов<sup>2</sup>

**Аннотация.** Синтезированы твердые растворы системы  $YCu_xMn_{1-x}O_3$  при  $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$  с применением предварительной механоактивации. Проведены исследования структуры и микроструктуры полученных образцов. Частично изучены температурные изменения проводимости изготовленных объектов. На основе рентгеноструктурного анализа установлено, что механоактивация практически полностью исключает образование гексагональной фазы при добавлении Cu. При этом формируется перовскитная фаза. В составе без меди гексагональная фаза образуется, однако ее количество сопоставимо с орторомбической неперовскитной фазой. Присутствие последней отмечается во всем интервале исследования. Изучение микроструктуры показало наличие обрастаний зерен субмикронными кристаллитами. В отличие от чистого  $YMnO_3$ , в составах, допированных медью, зерна с обрастанием и без него имеют примерно одинаковый диапазон размеров. Как и в случае применения метода обычной керамической технологии, синтез с предварительной механоактивацией проходит с присутствием жидких фаз. На фотографиях микроструктуры всех образцов с  $x > 0$  отчетливо видны локальные межзеренные спайки. Исследование удельного электрического сопротивления  $\rho$  при  $T = 300\text{--}700$  К выявило аномалию, которая смещается в низкотемпературную область с увеличением концентрации меди. Предположительно, данная аномалия связана со структурными перестройками, предшествующими высокотемпературному фазовому переходу. В гексагональном состоянии  $YMnO_3$  она заключается в наклоне и повороте кислородных бипирамид, а в орторомбическом – в орбитальном упорядочении и повороте кислородных октаэдров. Результаты исследований будут полезны при изучении твердых растворов, изготовленных с применением механоактивации.

**Ключевые слова:** манганит иттрия, мультиферроики, твердые растворы, проводимость, микроструктура, жидкая фаза.

### STRUCTURE CHARACTERISTICS AND PROPERTIES OF $YCu_xMn_{1-x}O_3$ AFTER MECHANOACTIVATION

A.V. Nazarenko<sup>1</sup>, A.G. Rudskaya<sup>2</sup>, A.V. Pavlenko<sup>1,2</sup>, D.I. Rudsky<sup>2</sup>, K.G. Abdulvakhidov<sup>2</sup>

**Abstract.** Solid solutions of the  $YCu_xMn_{1-x}O_3$  system have been synthesized at  $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$  with the use of preliminary mechanical activation. Studies of the structure and microstructure of the obtained samples have been carried out. The temperature changes in the conductivity of the manufactured objects have been partially studied. Based on X-ray diffraction analysis, it was found that mechanical activation practically completely excludes the formation of a hexagonal phase upon the addition of Cu. In this case, the perovskite phase is formed. In the composition without copper, a hexagonal phase is formed, but its amount is comparable to the orthorhombic non-perovskite phase. The presence of the latter is noted throughout the study interval. The study of the microstructure showed the presence of nanocrystalline fouling of grains. Unlike pure  $YMnO_3$ , in compositions doped with copper, grains with and without fouling have approximately the same size scatter. It

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук (Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: avnazarenko1@gmail.com

<sup>2</sup> Южный федеральный университет (Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105

is noted that, as in the case of using the method of conventional ceramic technology, synthesis with preliminary mechanical activation occurs with the presence of liquid phases. The microstructure photographs of all samples with  $x > 0$  clearly show local intergranular adhesions. A study of the electrical resistivity  $\rho$  at  $T = 300\text{--}700$  K revealed an anomaly that shifts to the low-temperature region with an increase in the copper concentration. Presumably, this anomaly is associated with structural rearrangements preceding the high-temperature phase transition. In the hexagonal state of  $\text{YMnO}_3$ , it consists in the inclination and rotation of oxygen bipyramids, and in the orthorhombic state, in the orbital ordering and rotation of oxygen octahedra. The research results will be useful in the study of solid solutions made with the use of mechanical activation.

**Keywords:** yttrium manganese, multiferroics, solid solutions, conductivity, microstructure, liquid phase.

## ВВЕДЕНИЕ

Механоактивация – процесс образования химически активного вещества путем механического измельчения. Уникальность этого метода заключается в том, что с его помощью легко достигается предельная степень измельчения кристаллитов. Кроме того, в зависимости от режима и среды механоактивации характеристики полученных материалов могут отличаться. Метод механоактивации считается одним из наиболее простых для получения нанокристаллического состояния в твердых телах.

Как известно, манганит иттрия является низкотемпературным мультиферроиком с сильно отличающимися температурами магнитного ( $T_N \approx 73$  K) и антиферромагнитного ( $T_C \approx 900$  K) переходов [1; 2]. При комнатной температуре он может иметь как гексагональную (пространственная группа  $R\bar{6}_3cm$  [3]), так и орторомбическую (пространственная группа  $Pnma$  [4]) структуру. Как правило, при изготовлении твердых растворов на его основе сохраняется гексагональная структура при малых добавках легирующего компонента. В частности, структура твердых растворов  $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  при  $x = 0,05; 0,10; 0,15$  остается гексагональной, причем при  $x = 0,05; 0,10$  присутствуют орторомбические фазы в виде примеси, которые полностью исчезают при  $x = 0,15$  [5]. Однако условия синтеза часто оказывают сильное воздействие. Поэтому целью данной работы является исследование влияния механоактивации на структурное и микроструктурное состояние системы  $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  при  $0,00 \leq x \leq 0,15$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования выступила система  $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  при  $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$ . Сухие исходные компоненты простых оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  качеством не ниже ч.д.а. предварительно перемалывали в планетарной мельнице Pulverisette 7

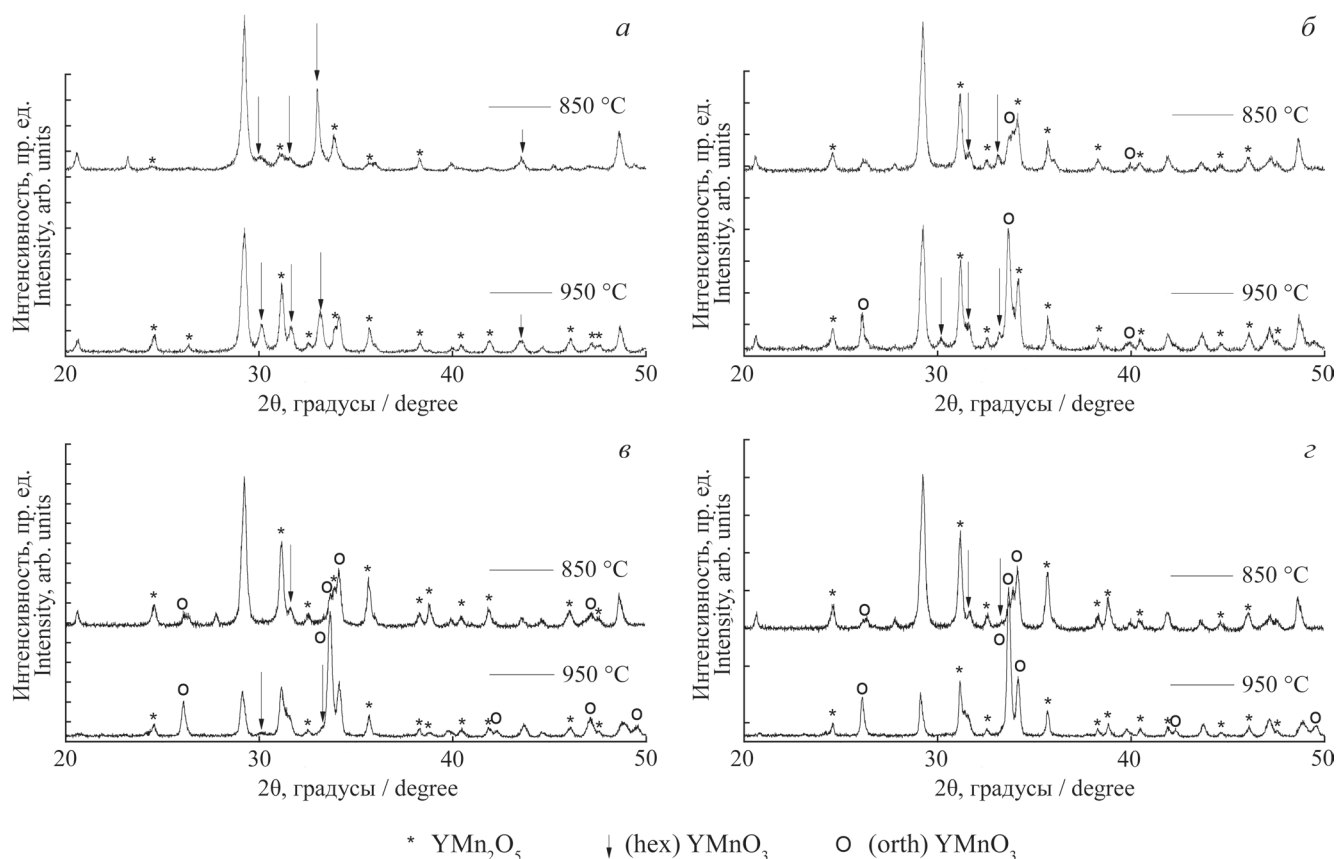
premium line в течение 40 минут. Для гомогенного размола шихты использовали 200 шаров диаметром 5 мм из нержавеющей стали. Частота вращения стаканов с шарами составляла 800 об./мин. Далее механоактивированные смеси оксидов исходных компонентов брикетировали в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Синтез проводили двойным обжигом при температурах  $T_1 = 850$  °C (3 часа) и  $T_2 = 950$  °C (3 часа).

Для исследования структуры изготовленных объектов применяли метод рентгеноструктурного анализа с использованием настольного рентгеновского дифрактометра Bruker D2 PHASER. Полученные рентгенограммы обрабатывали при помощи свободно распространяемого программного пакета PowderCell 2.4. Изучение микроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 в Объединенном центре научно-технологического оборудования Южного научного центра Российской академии наук (исследование, разработка, апробация) (№ 501994).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Детальный анализ рентгенограмм механоактивированных смесей, отожженных при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , в целом показал, что все составы являются неоднородными и складываются из смесей исходных оксидов и разного количества фаз (гексагональной  $R\bar{6}_3cm$  и орторомбической перовскитной  $Pnma$ ), характерных для чистого  $\text{YMnO}_3$ , а также орторомбической неперовскитной фазы  $Pbam$ , характерной для  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  (рис. 1).

В частности, после отжига при температуре  $T_1 = 850$  °C в чистом  $\text{YMnO}_3$  происходит образование гексагональной фазы, содержание которой составило около 25 %. Основу же смеси образовывали исходные компоненты ( $> 50$  %) и примесная фаза  $Pbam$ . В отличие от чистого манганита иттрия в составах  $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $x = 0,05; 0,10; 0,15$  примес-



**Рис. 1.** Рентгенограммы составов  $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  с  $x = 0,00$  (а);  $0,05$  (б);  $0,10$  (в);  $0,15$  (г) после обжига при температурах  $T_1 = 850$  °C и  $T_2 = 950$  °C.

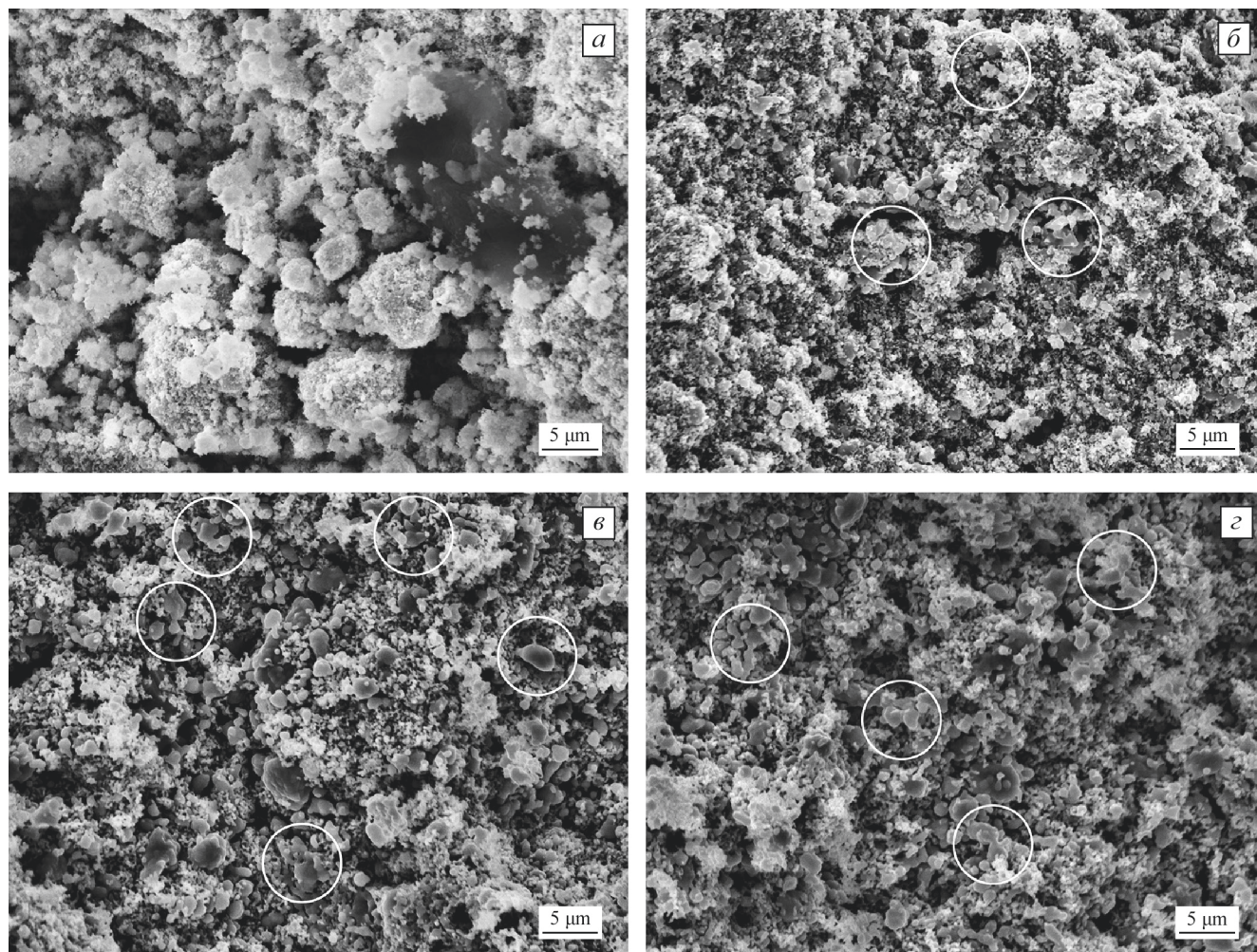
**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of the  $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  with  $x = 0,00$  (а);  $0,05$  (б);  $0,10$  (в);  $0,15$  (г) after synthesis at  $T_1 = 850$  °C and  $T_2 = 950$  °C temperatures.

ная фаза  $\text{Pbam}$  уже при температуре  $T_1$  составила более 60 %. Кроме того, во всех трех составах видны следы перовскитной фазы (5–6 %), содержание которой увеличивается с ростом концентрации меди. Примечательно, что содержание гексагональной фазы здесь ничтожно мало, а при  $x = 0,15$  и вовсе отсутствует.

Следующие результаты получены после дальнейшего синтеза при  $T_2 = 950$  °C. С учетом сложности получения чистого манганита иттрия в образце без добавления меди наблюдается небольшой рост концентрации гексагональной фазы (до ~30 %), а реакция исходных компонентов происходит в сторону орторомбической фазы, характерной для  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ . Ее содержание резко возрастает до ~55 %. В составах  $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  с  $x = 0,05$ ;  $0,10$ ;  $0,15$  картина более благоприятная: происходит резкое увеличение перовскитной фазы – ее содержание более 50 % и становится тем больше, чем больше концентрация меди. При этом количество гексагональной фазы практически неизменно, что говорит о том, что

при увеличении температуры синтеза происходит структурная перестройка в примесной орторомбической фазе с пространственной группой симметрии  $\text{Pbam}$ , которая приводит к возникновению перовскитной (также орторомбической) фазы с пространственной группой симметрии  $\text{Pnma}$ . По-видимому, присутствие допирующего элемента создает необходимое «химическое» давление, которое способствует образованию перовскитной фазы. При этом заметим, что в составе без меди перовскитная фаза отсутствует. Таким образом, можно заключить, что совокупное влияние на манганит иттрия механоактивации и допирующего элемента способствует стабильному образованию перовскитной фазы, подобной  $\text{YMnO}_3$  ( $\text{Pnma}$ ). Кроме того, можно выдвинуть предположение, что перовскитная фаза является перестройкой орторомбической структуры, подобной  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  ( $\text{Pbam}$ ), в результате влияния условий синтеза.

Так как после первого отжига при температуре  $T_1$  исходные компоненты полностью не успели



**Рис. 2.** Микроструктура участков сколов системы  $YCu_xMn_{1-x}O_3$  с  $x = 0,00$  (а);  $0,05$  (б);  $0,10$  (в);  $0,15$  (г). Выделенные области – спаянные межзеренные границы.

**Fig. 2.** Microstructure of  $YCu_xMn_{1-x}O_3$  sheared sections with  $x = 0.00$  (a);  $0.05$  (b);  $0.10$  (c);  $0.15$  (d). Areas of soldered grain boundaries were identified by circle.

прореагировать, исследование микроструктуры образцов производили только после синтеза при температуре  $T_2$ . Рисунок 2 иллюстрирует микроструктуру участков поперечных сколов составов системы  $YCu_xMn_{1-x}O_3$  с  $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$ . Из рисунка видно, что применение механоактивации приводит к появлению кристаллитов субмикронных размеров ( $\sim 0,3$  мкм), которые обволакивают зерна. В составе без добавления меди кристаллиты заметно крупнее, и некоторые из них составляют 23–25 мкм. Различается как минимум два типа зерен: одни – «чистые зерна», обычно довольно крупные, более 15 мкм, имеют локальные насаждения субмикронных кристаллитов, другие – «зерна с шубой», практически полностью ими покрыты. Размеры последних имеют более широкий размерный диапазон – от 1 до 15 мкм.

В отличие от состава с  $x = 0,00$ , в составах, содержащих различные концентрации меди, «зерна с шубой» слабо заметны. В образцах  $YCu_{0,05}Mn_{0,95}O_3$  все зерна примерно одинаковы – от 1 до 5 мкм. При этом размеры субмикронных зерен примерно такие же, что и в чистом  $YMnO_3$ . Однако теперь они существуют как на «зернах с шубой», так и отдельно. Этот эффект усиливается с ростом концентрации меди. Таким образом, в составах с добавлением меди можно выделить третий вид зерен – «нанозерна». Керамики  $YCu_{0,10}Mn_{0,90}O_3$  и  $YCu_{0,15}Mn_{0,85}O_3$  отличается тем, что в них «нанозерна» заметно крупнее – 0,3–0,7 мкм. Можно отметить, что во всех составах с добавлением меди отсутствуют крупные зерна. Это в совокупности с данными рентгеноструктурного анализа говорит о том, что они представляют собой манганит иттрия в гексагональной фазе.

Еще одна существенная особенность в микроструктуре системы  $YCu_xMn_{1-x}O_3$  с  $x = 0,05; 0,10; 0,15$  это габитус зерен. Видно, что отдельные «чистые зерна» имеют округлую форму. При этом на некоторых межзеренных границах наблюдаются места спайки. Такой эффект мы регистрировали и в твердых растворах без механоактивации [5]. Предположительно, это является следствием частичного изменения характера спекания керамик: от твердофазного к спеканию с участием жидкой фазы (ЖФ) (рис. 2б–г, выделенные области). С учетом того, что в случае твердофазных реакций [6] практически всегда по технологическим причинам не весь объем исходных реагентов участвует в синтезе и, как следствие, остаются непрореагировавшие сырьевые компоненты, очевидно присутствие в шихтах определенного количества не вошедшего в структуру  $CuO$ , с которым может быть связано образование ЖФ [7]. Анализ фазовой диаграммы системы  $Cu-O$  показывает, что в случае частичной потери кислорода, которая неизбежна в рамках обычной керамической технологии при температуре спекания, температура плавления оксида  $CuO_{1-\delta}$  может снижаться до  $1090^\circ C$ . Учитывая же возможность образования ЖФ с участием ионов меди в результате образования эвтектических смесей, нельзя исключить возможность еще большего снижения температуры [8], что, вероятнее всего, и фиксируется на фотографиях.

Из-за сложности измерений физических свойств на изучаемых объектах далее будут представлены результаты только для  $YCu_xMn_{1-x}O_3$  с  $x = 0,00$  и  $0,10$ . На рисунке 3 приведены построенные в координатах Аррениуса зависимости электрического сопротивления этих керамик от температуры.

При комнатной температуре образцы характеризовались достаточно высокой электропроводностью (ее удельная величина для  $YMnO_3$  составляла  $10^{-6}-10^{-7}$  ( $Om \cdot m$ ) $^{-1}$  а для  $YCu_{0,1}Mn_{0,9}O_3 - 10^{-5}-10^{-6}$  ( $Om \cdot m$ ) $^{-1}$ ), что, вероятнее всего, обусловлено наличием в структуре катионов марганца в различных степенях окисления и, как следствие, вакансий по кислороду. Введение катионов меди привело к росту проводимости керамик, что усложнило исследование диэлектрических спектров объектов. При увеличении температуры в объектах наблюдалось монотонное снижение  $\rho$  и формирование аномалии (излом на зависимости  $\ln\rho(1/T)$ , рис. 3), свидетельствующей об изменении энергии активации процесса. С увеличением концентрации  $Cu$  эта аномалия смещалась в низкотем-

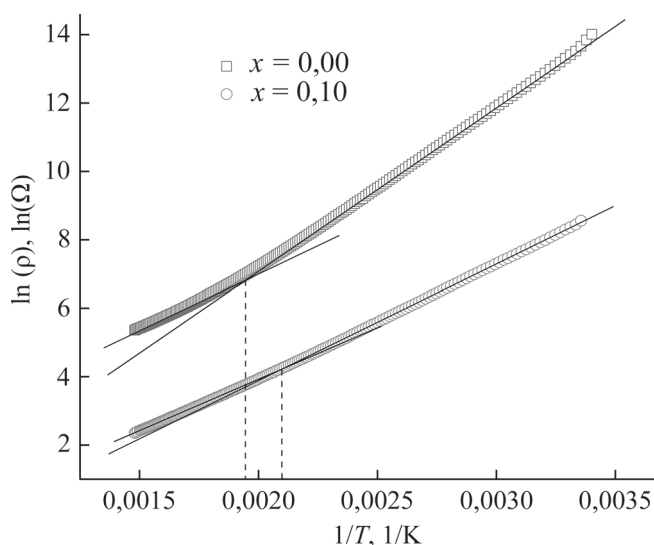


Рис. 3. Зависимости  $\rho(T)$  образцов  $YCu_xMn_{1-x}O_3$  при  $x = 0$  и  $0,10$ , построенные в координатах Аррениуса  $\ln\rho(1/T)$ .

Fig. 3.  $\rho(T)$  dependence of  $YCu_xMn_{1-x}O_3$  at  $x = 0$  and  $0.10$  plotted in Arrhenius coordinates  $\ln\rho(1/T)$ .

пературную область (от  $\sim 513$  К до  $\sim 476$  К). С учетом данных работ [1; 9; 10], для чистого  $YMnO_3$  это может быть связано со структурным превращением, которое предшествует фазовому переходу. В данном случае оно связано с вращением и поворотом кислородных бипирамид. Известно, что переход в парафазу как гексагонального, так и орторомбического манганита иттрия происходит с сохранением соответствующей сингонии. Поэтому в случае с  $x > 0$ , где объекты обладают орторомбической фазой, мы полагаем, что аномалия на зависимости  $\ln\rho(1/T)$  также связана с началом аналогичной перестройки структуры. Здесь она сопровождается орбитальным упорядочением и поворотом кислородных октаэдров подобно тому, как это происходит в манганитах редкоземельных элементов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были изготовлены составы системы  $YCu_xMn_{1-x}O_3$  при  $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$  с использованием предварительной механоактивации. Выявлено, что в них формируется преимущественно орторомбическая фаза. В образцах, допированных медью, обнаружены межзеренные спайки, как мы полагаем, состоящие из остатков  $Cu$ -содержащей жидкой фазы. Совокупные данные по рентгеноструктурному анализу и исследованию микроструктуры позволяют сделать вывод, что, возможно, образо-

ванию перовскитной фазы предшествует формирование орторомбической фазы  $YMn_2O_5$ , которая под действием «химического» давления может переходить в перовскитную. Данные предположения требуют дополнительных исследований. Первичные исследования свойств изготовленных керамик показали, что уже при  $\sim 500$  К как в гексагональном, так и в орторомбическом манганитах иттрия происходят структурные перестройки, связанные с

последующим высокотемпературным фазовым переходом.

Работа осуществлена в рамках государственного задания ЮНЦ РАН, № госрегистрации проекта 01201354247 на оборудовании Объединенного центра научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация) (№ 501994).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

## REFERENCES

- Lonkai Th., Tomuta D.G., Amann U., Ihringer J., Hendriks R.W.A., Többsens D.M., Mydosh J.A. 2004. Development of the high-temperature phase of hexagonal manganites. *Physical Review B*. 69(13): 134108. doi: 10.1103/PhysRevB.69.134108
- Huang Z.J., Cao Y., Sun Y.Y., Xue Y.Y., Chu C.W. 1997. Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in  $YMnO_3$ . *Physical Review B*. 56(5): 2623. doi: 10.1103/PhysRevB.56.2623
- Alonso J.A., Martínez-Lope M.J., Casais M.T., Fernández-Díaz M.T. 2000. Evolution of the Jahn-Teller Distortion of  $MnO_6$  Octahedra in  $RMnO_3$  Perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): A Neutron Diffraction Study. *Inorganic Chemistry*. 39(5): 917–923. doi: 10.1021/ic990921e
- Gupta H.C., Ashdhir P. 1999. Lattice dynamics of orthorhombic perovskite  $YMnO_3$ . *Physica B: Condensed Matter*. 262(1–2): 1–4. doi: 10.1016/S0921-4526(98)00661-9
- Назаренко А.В., Абдулвахидов К.Г., Павленко А.В. 2019. Влияние малых добавок меди на структуру и диэлектрические свойства мультиферройка  $YMnO_3$ . *Наука Юга России*. 15(4): 12–17. doi: 10.7868/S25001640190402
- Третьяков Ю.Д. 1974. *Химия нестехиометрических окислов*. М., МГУ: 364 с.
- Садьков Х.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Абубакаров А.Г., Шилкина Л.А. 2013. Особенности синтеза и спекания экологически безопасных материалов с участием ниобатов натрия и меди. *Экология промышленного производства*. 2(82): 44–49.
- Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Алёшин В.А. 1996. Жидкая фаза в ниобатах щелочных металлов. В кн.: *Материалы 7-го Международного семинара по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. № 6*. Ростов н/Д, Книга: 149–151.
- Tomczyk M., Vilarinho P.M., Moreira A., Almeida A. 2011. High temperature dielectric properties of  $YMnO_3$  ceramics. *Journal of Applied Physics*. 110(6): 064116. doi: 10.1063/1.3629996
- Fennie C.J., Rabe K.M. 2005. Ferroelectric transition in  $YMnO_3$  from first principles. *Physical Review B*. 72: 100103. doi: 10.1103/PhysRevB.72.100103
- Lonkai Th., Tomuta D.G., Amann U., Ihringer J., Hendriks R.W.A., Többsens D.M., Mydosh J.A. 2004. Development of the high-temperature phase of hexagonal manganites. *Physical Review B*. 69(13): 134108. doi: 10.1103/PhysRevB.69.134108
- Huang Z.J., Cao Y., Sun Y.Y., Xue Y.Y., Chu C.W. 1997. Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in  $YMnO_3$ . *Physical Review B*. 56(5): 2623. doi: 10.1103/PhysRevB.56.2623
- Alonso J.A., Martínez-Lope M.J., Casais M.T., Fernández-Díaz M.T. 2000. Evolution of the Jahn-Teller Distortion of  $MnO_6$  Octahedra in  $RMnO_3$  Perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): A Neutron Diffraction Study. *Inorganic Chemistry*. 39(5): 917–923. doi: 10.1021/ic990921e
- Gupta H.C., Ashdhir P. 1999. Lattice dynamics of orthorhombic perovskite  $YMnO_3$ . *Physica B: Condensed Matter*. 262(1–2): 1–4. doi: 10.1016/S0921-4526(98)00661-9
- Nazarenko A.V., Abdulvakhidov K.G., Pavlenko A.V. 2019. [The effect of small copper doping on the structure and dielectric properties of  $YMnO_3$  multiferroics]. *Nauka Yuga Rossii*. 15(4): 12–17. (In Russian). doi: 10.7868/S25001640190402
- Tret'yakov Yu.D. 1974. *Khimiya nestekhiometricheskikh okislov*. [Chemistry of nonstoichiometric oxides]. Moscow, Moscow State University: 364 p. (In Russian).
- Sadykov H.A., Verbenko I.A., Reznichenko L.A., Abubakarov A.G., Shilkina L.A. 2013. [Features of synthesis and sintering of environmentally friendly materials involving copper and sodium niobates]. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva*. 2(82): 44–49. (In Russian).
- Reznichenko L.A., Razumovskaya O.N., Shilkina L.A., Aleshin V.A. 1996. [Liquid phase in alkali metal niobates]. In: *Materialy 7-go Mezhduнародного seminara po fizike segnetoelektrikov-poluprovodnikov. № 6*. [Materials of the 7th International Seminar on Physics of Ferroelectric Semiconductors. No. 6]. Rostov-on-Don, Kniga: 149–151. (In Russian).
- Tomczyk M., Vilarinho P.M., Moreira A., Almeida A. 2011. High temperature dielectric properties of  $YMnO_3$  ceramics. *Journal of Applied Physics*. 110(6): 064116. doi: 10.1063/1.3629996
- Fennie C.J., Rabe K.M. 2005. Ferroelectric transition in  $YMnO_3$  from first principles. *Physical Review B*. 72: 100103. doi: 10.1103/PhysRevB.72.100103

Поступила 22.09.2020