05

Магнитокалорический эффект и эффект памяти формы в сплаве Гейслера Mn₂NiGa

© А.П. Каманцев^{1,2}, Ю.С. Кошкидько^{1,3}, Э.О. Быков^{4,5}, В.С. Калашников¹, А.В. Кошелев^{6,7}, А.В. Маширов¹, И.И. Мусабиров⁸, М.А. Пауков^{2,9}, В.В. Соколовский¹⁰

¹ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия ² Лаборатория новых магнитных материалов Балтийского федерального университета им. И. Канта, Калининград, Россия ³ Institute of Low Temperature and Structure Research of PAS, 50-422 Wrocław, Poland ⁴ Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD-EMFL) Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, 01328 Dresden, Germany ⁵ Institut für Festkörper- und Materialphysik, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Germany ⁶ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия ⁷ Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия ⁸ Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа. Россия ⁹ Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, 12116 Prague, Czech Republic 10 Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия E-mail: kaman4@gmail.com

Поступила в Редакцию 30 декабря 2019 г. В окончательной редакции 30 декабря 2019 г. Принята к публикации 10 января 2020 г.

Представлены исследования функциональных свойств сплава Гейслера Mn₂NiGa, выплавленного методом аргонно-дуговой плавки. Прямыми экспериментальными методами исследованы: электросопротивление, намагниченность, магнитокалорический эффект и эффект памяти формы в широком диапазоне температур 100–400 К. Обнаружен обратный магнитокалорический эффект как в мартенситной, так и в аустенитной фазах, не испытывающий насыщения в импульсном магнитом поле до 50 Т. Получены значения обратимой деформации в сплаве до 0.35% при изгибающих механических нагрузках до 247 MPa.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, эффект памяти формы, сплавы Гейслера, импульсные магнитные поля

DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49236.12M

1. Введение

В последние годы сплавы Гейслера системы Mn_2NiZ (Z = Ga, In, Sn, Sb) привлекли большой интерес исследователей, как ферромагнитные сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) и полуметаллы (ферро- или ферримагнетики), вследствие интересных физических свойств и потенциального применения для создания магнитных актюаторов и спинтронных устройств [1–10]. Исследования данных сплавов были простимулированы открытием магнитоиндуцируемых деформаций (4%) в монокристалле Mn_2NiGa , обладающим термоупругим мартенситным фазовым переходом (ФП) вблизи комнатной температуры — 270 K, и высокой температурой магнитного ФП — 588 K [1]. Более того, сплав Mn_2NiGa является ферримагнетиком в аустенитной (кубической) фазе в отличие от широко известного сплава Ni₂MnGa [2]. Ферримагнитное упорядочение возникает вследствие антипараллельной ориентации магнитных моментов атомов Mn, расположенных в различных подрешетках. Следует отметить, что классические соединения Гейслера X₂YZ кристаллизуются в структуру типа Cu₂MnAl с пространственной группой симметрии Fm3m (№ 225). Атомы X располагаются в позициях Вайкоффа 8с (1/4, 1/4, 1/4), атомы Y в позициях 4b (1/2, 1/2, 1/2) и атомы Z в позициях 4a (0,0,0), что соответствует L2₁ структуре, или иначе, данную структуру называют регулярной Гейслеровской структурой (РГС). На сегодняшний день известно более 1000 сплавов, которые кристаллизуются в РГС [3]. Помимо этого, сообщалось о примерно 100 сплавах со структурой близкой к регулярной это, так называемая, обратная Гейслеровская структура (ОГС), в которой половина атомов X обменивается своими позициями с атомами Y (пример, Hg₂CuTi с пространственной группой симметрии F43m (№ 216)). Здесь, атомы X занимают позиции 4d (1/4, 1/4, 1/4) и 4b (1/2, 1/2, 1/2), атомы Y — 4c (3/4, 3/4, 3/4) и атомы Z — 4a (0,0,0). Таким образом, различие между сплавами Mn₂NiZ (с ОГС) и Ni₂MnZ (с РГС) заключается в том, что в ОГС атомы Mn занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции, в отличие от двух атомов Ni в обычной структуре. Неэквивалентность позиций атомов Mn приводит к более сложным магнитным структурам (например, к неколлинеарным магнитным состояниям).

Последующие экспериментальные исследования сплавов системы Mn2NiGa, привели к обнаружению эффекта типа "спиновый замок" в магнитосопротивлении для моно- и поликристаллических образцов вследствие антисайт беспорядка, при котором 13% позиций Ga занято атомами Mn [4]. Наличие обратного МКЭ в сплавах Mn₂NiGa и Mn_{1.75}Ni_{1.25}Ga было косвенно продемонстрировано в работе [5]. Авторы показали, что изменение энтропии вблизи мартенситного ФП больше в сплаве Mn_{1.75}Ni_{1.25}Ga, и МКЭ линейно возрастает с магнитным полем в обоих образцах. Результаты нейтронной дифракции показали, что обратный МКЭ вызван антиферромагнитным взаимодействием между атомами Mn, занимающими неэквивалентные позиции [5]. Схожие экспериментальные и теоретические исследования сплавов семейства Mn₂NiZ (Z=Ga, In, Sn, Sb) были выполнены в работах [1-10], так что анализируя современное состояние научных исследований сплавов Гейслера системы Mn₂NiZ, можно сказать, что данная область исследований является относительно новой и перспективной, что подтверждается наличием малого числа публикаций (начиная с 2005 г.), по сравнению с хорошо изученной системой сплавов Гейслера Ni₂MnZ.

2. Объекты и методы исследования

Методом аргонно-дуговой плавки был выплавлен слиток сплава Гейслера Mn₂NiGa из элементов Mn, Ni и Ga высокой чистоты. С целью получения однородного состава была выполнена семикратная переплавка слитка, полученного при выплавке. Анализ элементного состава, проведенный с помощью энерго-дисперсионного спектрометра X-Act Oxford Instruments, показал, что полученный слиток имеет состав Mn_{50.3}Ni_{25.0}Ga_{24.7} (ат.%). В пределах точности рентгеноспектрального метода исследований, ликвации химического состава не обнаружено. Для анализа микроструктуры из слитка сплава был вырезан образец в форме пластины, и после полировки на абразивной бумаге с понижением зернистости, полировки на алмазной пасте образец был подвергнут электрополировке в растворе электролита 10%HCl + 90%C4H9OH. Анализ микроструктуры сплава выполнен на растровом электронном микроскопе в режиме регистрации обратно-отраженных электронов (BSE mode) с ускоряющим напряжением 20 kV.

Исследование ФП, лежащих выше 373 К выполнено с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) при нагреве образца со скоростью 5 К/min до температуры 1273 К. Термомагнитные исследования и электросопротивление образцов сплава проводились на установке Quantum Design PPMS-9T в диапазоне температур от 10 до 390 К. Исследования ЭПФ вблизи комнатных температур проводились при помощи оригинальной методики, подробно описанной в [11], при механических нагрузках от 10 до 247 МРа. Исследования МКЭ проводились в Дрезденской лаборатории сильных магнитных полей (Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD-EMFL)) по методике, описанной в работе [12]. Для измерения температуры при этом использовалась дифференциальная термопара, свитая из проводов меди и константана (толщина одного провода без изоляции — 25 µm).

Попутно экспериментальным исследованиям свойств сплава Mn₂NiGa, в работе также были выполнены теоретические исследования основного состояния сплава Mn₂NiGa в рамках теории функционала плотности. Расчеты электронной структуры выполнены с помощью метода проекционных присоединенных плоских волн (PAW), реализованного в программном пакете VASP [13,14]. Обменно-корреляционные эффекты рассмотрены в приближении обобщенного градиента (GGA) и параметризации Пердью-Бурке-Эрнзенхофа (РВЕ) [15]. В качестве расчетной ячейки выбраны 16-ти атомные кубические суперячейки РГС (Fm3m, № 225) и ОГС (F43m, № 216). В случае РГС рассмотрено ферромагнитное упорядочение (магнитные моменты атомов Mn и Ni сонаправлены), тогда как для ОГС ферромагнитное и ферримагнитное упорядочение (магнитные моменты атомов Mn, расположенных в различных подрешетках, ориентированы антипараллельно). Интегрирование по зоне Брюллиэна выполнено на сетке 8 × 8 × 8 *k*-точек, автоматически сгененированной по схеме Монхроста-Пака. Энергия обрезания плоских волн и порог сходимости по энергии выбраны 800 eV и 10^{-7} eV соответственно.

Экспериментальные результаты и их анализ

Как известно, метод аргонно-дуговой плавки подразумевает выплавку сплавов на водоохлаждаемом медном тигле. При кристаллизации идет интенсивный рост кристаллов в слитке снизу—вверх. В связи с этим, для исследования микроструктуры был вырезан образец в форме пластины, плоскость которой параллельна росту кристаллов. Методом сканирующей электронной микроскопии в режиме регистрации обратно-отраженных электронов был проведен анализ целостности и качества микроструктуры сплава после выплавки. Микроструктура сплава в литом состоянии представлена на рис. 1. На изображении наблюдается отчетливый контраст, свидетельствующий о наличии вытянутых кристаллов шириной несколько сотен микрометров. При этом длина кристаллов может достигать нескольких миллиметров. На изображении также присутствуют области размером порядка $100\,\mu$ m с мелким контрастом, соответствующие областям мартенсита, что говорит о том, что мартенситное ФП в сплаве Гейслера Mn₂NiGa реализуется вблизи комнатных температур.

Методом DSC проведен анализ ФП при температурах от 373 до 1273 К при нагреве. Соответствующие результаты представлены на рис. 2. На кривой наблюдаются два эндотермических пика, самый крупный



Рис. 1. Изображение микроструктуры сплава Гейслера Мп₂NiGa в литом состоянии в режиме регистрации обратноотраженных электронов при комнатной температуре.



Рис. 2. Кривые DSC для литого образца сплава Mn₂NiGa, полученные при нагреве образца в интервале температур от 373 К до 1273 К. На вставке: выделенный участок в интервале 700–1140 К.



Рис. 3. Зависимость намагниченности образца сплава Гейслера Mn₂NiGa в литом состоянии от температуры в магнитном поле 50 Ое по протоколу измерений ZFC-FC-FH.

пик соответствует точке плавления сплава при 1183 К. На рис. 2 во врезке представлен участок кривой ДСК в интервале температур 700–1140 К, при этом пик при 1018 К соответствует ФП "порядок-беспорядок" из L2₁ в B2 фазу.

Зависимость намагниченности образца сплава Mn_2NiGa (в литом состоянии) от температуры в слабом магнитном поле 50 Ое, полученная по протоколу ZFC-FC-FH, представлена на рис. 3. Наличие отрицательной магнитной восприимчивости в слабом поле в мартенситной фазе при нагреве после охлаждении без поля обусловлено ферримагнитным упорядочением как мартенситной, так и аустенитной фаз.

С целью подтверждения ферримагнитного упорядочения в аустенитной и мартенситной фазе, дополнительно были выполнены первопринципные расчеты электронной структуры Mn₂NiGa в аустенитной и мартенситной фазе. На рис. 4, а приведена разница энергии кристаллических структур 225 и 216 группы симметрии для Mn₂NiGa по отношению к выгодной структуре в зависимости от изменения параметра решетки и учета различного магнитного упорядочения. Можно видеть, что ОГС с ферримагнитным упорядочением в равновесном состоянии является энергетически выгодной по сравнению с регулярной структурой. Равновесный параметр кубической решетки ОГС с ферримагнитным упорядочением составляет 5.85 А. Зависимости полной энергии от тетрагонального искажения с/а для Mn₂NiGa с учетом различных магнитных конфигураций, посчитанные для суперячеек РГС и ОГС, изображены на рис. 4, b. В данном случае, приведены изменения энергий по отношению к равновесной энергии ОГС с ферримагнитным упорядочением. На рис. 4, b виден минимум энергии при соотношении с/а ≈ 1.3 для случая ОГС, что говорит о возможном мартенситном ФП из кубического аустенита в тетрагональный мартенсит в ферримагнитном состоянии. Теоретические значения полного магнитного



Рис. 4. Изменение полной энергии как функций (a) параметра решетки и (b) степени тетрагональности с/а для Mn2NiGa с учетом ферромагнитного и ферримагнитного спинового упорядочения в ОГС и РГС. Изменение энергии приведено по отношению к ОГС с ферримагнитным упорядочением.



Рис. 5. Зависимость электросопротивления термообработанного образца сплава Mn₂NiGa от температуры при нагреве и охлаждении в области мартенситного ФП. Методом экстраполяции определены температуры начала и конца прямого и обратного ФП.

момента аустенитной и мартенситной фазы составляют $1.09 \,\mu_B/f.u.$ и $0.95 \,\mu_B/f.u.$ соответственно. Оценка температуры мартенситного перехода T_m из разности энергий аустенита (E_a) и мартенсита (E_m) (в meV/atom): $T_m = (E_a - E_m)/k_B$, где k_B — постоянная Больцмана, дает $T_m \approx 315$ К.

Для уменьшения температурного гистерезиса магнитных свойств сплава Mn₂NiGa применялся дополнительный отжиг. В соответствии с данными DSC (рис. 2) была выбрана температура отжига 1073 K, при которой в течение 72 h отжигались образцы, с последующим остыванием в печи.

После термообработки исследовалась зависимость электросопротивления образцов от температуры в ши-

роком интервале температур 100–320 К, результаты измерений представлены на рис. 5. По этим данным методом экстраполяции определялись температуры начала и конца прямого $M_S = 254$ К, $M_F = 231$ К и обратного $A_S = 266$ К, $A_F = 296$ К мартенситного ФП. Таким образом, можно утверждать, что термообработка образцов сплава привела к увеличению температур ФП и уменьшению температурного гистерезиса.

Исследования ЭПФ проводились вблизи температур мартенситного ФП сплава при помощи метода трёхточечного изгиба [11] на образце в форме пластинки размерами $0.5 \times 2.0 \times 7.0$ mm при постоянных механических нагрузках от 10 до 247 MPa. Характерные зависимости деформации образца сплава Mn₂NiGa от температуры при термоциклировании представлены на рис. 6.



Рис. 6. Зависимость деформации термообработанного образца сплава Mn₂NiGa от температуры (при 3-х кратном термоциклировании) под действием различных механических нагрузок от 10 до 247 MPa, полученная при помощи метода трехточечного изгиба [11].

Зависимость обратимой деформации от механической нагрузки при обратном термоупругом мартенситном ФП представлена на рис. 7. При увеличении нагрузки не происходит заметного увеличения обратимой деформации, а сама зависимость не является линейной. Тем не менее, сплав демонстрирует значения обратимой деформации до 0.35%.

Зависимость температур ФП в сплаве Mn_2NiGa от нагрузки представлена на рис. 8. При изгибающих механических нагрузках от 10 до 247 МРа температуры ФП незначительно смещаются в область более высоких температур. Отметим, что при небольших нагрузках до 10 МРа для сплава характерен II тип термоупругого мартенситного ФП [16], когда обратный мартенситный ФП протекает "преждевременно" ниже T_{eq} — температуры термодинамического равновесия фаз, и темпе-



Рис. 7. Зависимость обратимой деформации термообработанного образца сплава Mn_2NiGa при обратном термоупругом мартенситном $\Phi\Pi$ от механической нагрузки.



Рис. 8. Зависимость температур прямого (M_S, M_F) и обратного (A_S, A_F) термоупругого мартенситного $\Phi\Pi$ в сплаве Mn₂NiGa от механической нагрузки.



Рис. 9. Временная зависимость изменения температуры образца сплава Mn₂NiGa при разных начальных температурах в магнитном поле до 50 T (левая шкала), и временной профиль магнитного поля — пунктиром (правая шкала).

ратура A_S находится ниже температуры M_S . При увеличении нагрузки происходит смена типа превращения на І. Различия в определении температур ФП методами электросопротивления (рис. 5) и трехточечным изгибом, объясняются влиянием наведенных напряжений в образце при испытаниях на изгиб.

Исследования МКЭ в сильных магнитных полях проводились по следующему протоколу: предварительно образец быстро охлаждался от комнатной температуры до 100 К, а затем нагревался до требуемой (начальной) температуры вблизи ФП. После стабилизации температуры подавался импульс магнитного поля в 50 Т. Магнитное поле до 50 Т нарастало за 13 ms, а затем спадало до 0 Т в течение примерно 100 ms (на рис. 9 временной профиль магнитного поля показан сплошным серым цветом на фоне и соответствует правой шкале).

При разных начальных температурах ниже и выше области ФП получены отрицательные значения МКЭ при нарастании поля до 50 Т, то есть в сплаве Mn₂NiGa наблюдается обратный МКЭ, как в мартенситной, так и в аустенитной фазе (рис. 9), что не характерно для сплавов с РГС [17,18], которые могут демонстрировать обратный МКЭ в слабомагнитной мартенситной фазе и прямой МКЭ в ферромагнитной аустенитной фазе. Что также характерно, при начальной температуре ниже M_F во внешнем магнитном поле образец сплава с РГС будет охлаждаться до какого-то значения поля (≈ 6 Т в работе [17]), а при дальнейшем увеличении поля начнётся нагрев образца, а при начальной температуре выше A_F сплавы с РГС демонстрируют прямой положительный МКЭ [18].

В сильных импульсных магнитных полях до 50 T также обычно наблюдается насыщение обратного МКЭ.

Например, для сплава $Fe_{49}Rh_{51}$ с ФП типа АФМ-ФМ максимум обратного МКЭ наблюдается в магнитном поле ≈ 22 T, а при дальнейшем росте поля до 50 T температура образца возрастает на 1 К [19].

Таким образом, сплав Гейслера Mn₂NiGa показывает нетипичное магнитокалорическое поведение — обратный МКЭ как в мартенситной, так и в аустенитной фазах, и при этом МКЭ в сильном импульсном магнитном поле 50 T не испытывает насыщения (рис. 8), что объясняется наличием ферримагнитного упорядочения в сплаве. В то же время, значения обратного МКЭ в сплаве Mn₂NiGa не велики — максимальное полученное значение составило $\Delta T = -2.7$ K при начальной температуре 345 K в магнитном поле 50 T (рис. 8), что значительно ниже по величине, чем у РГС [17,18], а также ниже, чем у других известных магнитокалорических материалов с избытком Mn [20,21].

4. Заключение

Было показано, что сплав Гейслера Mn_2NiGa действительно обладает ферримагнитным упорядочением, а в области мартенситного ФП проявляет гистерезисное поведение в намагниченности и электросопротивлении. Данный сплав также демонстрирует температурный ЭПФ, и при обратном термоупругом мартенситном ФП показывает значения обратимой деформации до 0.35% при изгибающих механических нагрузках до 247 MPa. Кроме того, обнаружен обратный МКЭ как в мартенситной, так и в аустенитной фазах, который не испытывает насыщения, в импульсном магнитном поле до 50 T (т. е., не меняется знак эффекта). Максимальное зафиксированное значение МКЭ для сплава составило $\Delta T = -2.7$ K при начальной температуре 345 K в поле 50 T.

Благодарности

Авторы выражают благодарность за поддержку Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD) Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), члену Европейской лаборатории магнитных полей (EMFL)."

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания и частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 17-07-01524, 18-08-01434). Теоретические расчеты выполнены В.В. Соколовским за счет Российского научного фонда (проект № 17-72-20022).

Конфликт интересов

Авторы не имеют конфликта интересов.

Список литературы

- G.D. Liu, J.L. Chen, Z.H. Liu, X.F. Dai, G.H. Wu, B. Zhang, X.X. Zhang. Appl. Phys. Lett. 87, 262504 (2005).
- [2] G.D. Liu, X.F. Dai, S.Y. Yu, Z.Y. Zhu, J.L. Chen, G.H. Wu, J.Q. Xiao. Phys. Rev. B 74, 054435 (2006).
- [3] T. Graf, S.S.P. Parkin, C. Felser. Prog. Solid State Ch. **39**, 1 (2011).
- [4] S. Singh, R. Rawat, S.E. Muthu, S.W. D'Souza, E. Suard, A. Senyshyn, S. Banik, P. Rajput, S. Bhardwaj, A.M. Awasthi, R. Ranjan, S. Arumugam, D.L. Schlagel, T.A. Lograsso, A. Chakrabarti, S.R. Barman. Phys. Rev Lett. **109**, 246601 (2012).
- [5] S. Singh, S.E. Muthu, A. Senyshyn, P. Rajput, E. Suard, S. Arumugam, S.R. Barman. Appl. Phys. Lett. 104, 051905 (2014).
- [6] L. Ma, W.H. Wang, J.B. Lu, J.Q. Li, C.M. Zhen, D.L. Hou, G.H. Wu. Appl. Phys. Lett. 99, 182507 (2011).
- [7] H.F. Tian, J.B. Lu, L. Ma, H.L. Shi, H.X. Yang, G.H. Wu, J.Q. Li. J. Appl. Phys. **112**, 033904 (2012).
- [8] L. Ma, S.Q. Wang, Y.Z. Li, C.M. Zhen, D.L. Hou, W.H. Wang, J.L. Chen, G.H. Wu. J. Appl. Phys. **112**, 083902 (2012).
- [9] H.C. Xuan, S.C. Ma, Q.Q. Cao, D.H. Wang, Y.W. Du. J. Alloy. Compd. 509, 5761 (2011).
- [10] Y. Yoshimine, D. Mitsunaga, H. Orihashi, D. Shimada, M. Hiroi, R. Onodera, S. Kimura, K. Takahashi, K. Koyama. IEEE Trans. Magn. 50, 1001204 (2014).
- [11] V.S. Kalashnikov, V.V. Koledov, D.S. Kuchin, A.V. Petrov, V.G. Shavrov. Instrum. Exp. Tech. 61, 306 (2018).
- [12] M. Ghorbani Zavareh, C. Salazar Mejía, A.K. Nayak, Y. Skourski, J. Wosnitza, C. Felser, M. Nicklas. Appl. Phys. Lett. 106, 071904 (2015).
- [13] G. Kresse, J. Furthmüller. Phys. Rev. B 54, 11169 (1996).
- [14] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).
- [15] P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [16] Д. Перкинс, Г.Р. Эдвардс, С.Р. Сач. В сб.: Эффект памяти формы в сплавах. Металлургия, М. (1979). С. 230.
- [17] E.T. Dilmieva, Yu.S. Koshkid'ko, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, V.V. Khovaylo, M.V. Lyange, J. Cwik, L. Gonzalez-Legarreta, H.B. Grande. IEEE Trans. Magn. 53, 2503705 (2017).
- [18] R. Fayzullin, V. Buchelnikov, M. Drobosyuk, A. Mashirov, A. Kamantsev, B. Hernando, M. Zhukov, V. Koledov, V. Shavrov. Solid State Phenomena 233–234, 183 (2015).
- [19] A.P. Kamantsev, A.A. Amirov, Yu.S. Koshkid'ko, C. Salazar Mejía, A.V. Mashirov, A.M. Aliev, V.V. Koledov, V.G. Shavrov. Phys. Solid. State 62, 160 (2020).
- [20] F. Guillou, H. Yibole, A. Kamantsev, G. Porcari, J. Cwik, V. Koledov, N.H. van Dijk, E. Brück. IEEE Trans. Magn. 51, 2503904 (2015).
- [21] Yu.S. Koshkid'ko, E.T. Dilmieva, J. Cwik, K. Rogacki, D. Kowalska, A.P. amantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, V.I. Valkov, A.V. Golovchan, A.P. Sivachenko, S.N. Shevyrtalov, V.V. Rodionova, I.V. Shchetinin, V. Sampath. J. Alloy. Compd. **798**, 810 (2019).

Редактор Т.Н. Василевская