

Влияние кристаллизации на 3D структуру пор в сегнетоэлектрических пленках PZT

А. В. Атанова⁺¹⁾, Д. Н. Хмеленин⁺, О. М. Жигалина^{+*}

⁺Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

^{*}Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 105005 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 сентября 2022 г.

После переработки 7 октября 2022 г.

Принята к публикации 7 октября 2022 г.

Впервые методом ФИП-РЭМ нанотомографии визуализирована структура пористых пленок титаната-цирконата свинца, полученного методом химического осаждения из растворов с добавлением порога Vgij76 . Приведены методики определения связности пор и их распределения. Показано, что пленки обладают высокосвязной системой пор с их закономерным распределением в подслоях, сформированной в процессе многослойного нанесения и последующей кристаллизации.

DOI: 10.31857/S123456782220086, EDN: lyumea

1. Введение. Введение пористости или других материалов в диэлектрики и полупроводники может привести к усилению нелинейно-оптических эффектов [1–3], уменьшению диэлектрической постоянной k (low- k диэлектрики) [4, 5], генерации второй гармоники [6, 7], возникновению пьезоэлектрических свойств в пористом кремнии [8], изменению сегнетоэлектрических и сегнетомагнетических свойств [9, 10] и др., и потому активно исследуется. В случае пьезоэлектриков, подобное наноструктурирование позволяет регулировать независимо в некотором диапазоне такие связанные свойства, как продольный и поперечный пьезоэлектрические эффекты, а также повышать коэффициент пьезоэлектрического напряжения для применений в области ультразвуковых преобразователей и низкочастотных сенсоров [11–13]. Цирконат-титанат свинца ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT) демонстрирует превосходные сегнето-, пьезо- и пироэлектрические свойства и поэтому создание пористых пленок на их основе представляет большой интерес для различных применений, использующих эти эффекты, в частности для создания накопителей энергии, пироэлектрических тепловизионных устройств, различных актюаторов и преобразователей [11]. Широкое потенциальное применение пористых пленок PZT обуславливает особое внимание ученых к данному материалу.

Одним из методов получения пористых пленок PZT является метод химического осаждения из рас-

творов. Для формирования структуры в растворы прекурсоров добавляют порогины – органические вещества, служащие формообразующим агентом для пор и впоследствии удаляемые из материала в процессе термической обработки. Вид используемых порогинов оказывает непосредственное влияние на особенности пористой структуры. Однако не только вид порога определяет конечную структуру. Как было показано нами ранее [14], использование блоксополимерных поверхностно-активных веществ в качестве порогинов в PZT приводит к формированию развитой мезопористой структуры, размер пор в которой в 5–10 раз превышает размер пор, формируемых этими же порогами в силикатных пленках [15, 16]. Кроме размера, выделяется также и необычная форма пор и относительно однородное распределение пор, видимые на поперечных срезах при исследовании методами ПЭМ. Пленки такой структуры могут быть крайне перспективными для создания композитов на их основе путем заполнения пор. Однако свойства как самих пористых пленок, так и композитов на их основе определяются пространственной структурой пор и фаз, исследования которой скудно представлены в литературе, а для пленок PZT не известны совсем.

Существует большое количество косвенных методов оценки различных параметров пористых структур, однако все они построены на приближенных моделях и не позволяют изучать локальные особенности материалов, которые, в свою очередь, оказывают значительное влияние на свойства микро- и на-

¹⁾e-mail: atanova.a@crys.ras.ru

ноструктур. Наиболее точно охарактеризовать пористую структуру можно томографическими методами. ФИП-РЭМ нанотомография предназначена для изучения структур с характеристическим размером в диапазоне от десятков до сотен нанометров, занимая, таким образом, нишу между классическими томографическими методами (например, рентгеновская), с разрешением до 0.1 мкм, и ПЭМ томографией, обеспечивающей разрешение до единиц нанометров, однако подходящей только для тонких образцов.

Кроме основных структурных характеристик пористых материалов, таких как площадь поверхности, общая пористость и размер пор, метод ФИП-РЭМ нанотомографии позволяет оценить связность пор и их распределение. Связность фаз является одним из основных параметров, характеризующих транспортные свойства сред. В случае пористых пленок связность пор характеризует возможность заполнения их другими материалами для создания нанокомпозитов, транспорт жидких и газовых сред для мембран и катализаторов и др., а также определяет электрические, механические и термические свойства пористых пленок и композитов на их основе [11, 17, 18].

В данной работе мы провели исследование пористой структуры слоев методом ФИП-РЭМ нанотомографии с оценкой связности и распределения пор в сегнетоэлектрических перовскитных пленках PZT с добавлением порогена Brij76.

2. Материалы и методы. Пористые пленки PZT получали методом химического осаждения из растворов путем добавления в раствор прекурсоров полиоксиэтилен (10) стеариловый эфир с молекулярной массой 711 (Brij76, Sigma-Aldrich) в качестве порогена. Это поверхностно-активное вещество используется для создания различных мезопористых материалов в процессе самосборки: силикатов, оксидов титана, циркония и гибридных органическо-неорганических материалов [19–23], однако, насколько нам известно, впервые используется при синтезе пористых пленок PZT.

Пленки получали методом центрифугирования на платинированные кремниевые подложки Si (690 мкм)–SiO₂ (300 нм)–TiO₂ (10 нм)–Pt (160 нм) (Inostek, Корея). Растворы прекурсоров наносили послойно, до получения заданной толщины. Каждый слой подвергали двухступенчатой сушке при 200 °C и при 400 ° в течение 10 мин для удаления органических остатков. Кристаллизацию всей пленки проводили после нанесения последнего слоя при $T = 650\text{ °C}$ в течение 15 мин в муфельной печи.

Для подтверждения изменения структуры пор в процессе кристаллизации по аналогичной методике

была синтезирована однослойная пленка без этапа кристаллизации, только с сушкой при 200 °C и пиролизом при 400 °C. Однослойная пленка была изготовлена с целью исключения эффекта взаимного влияния слоев при многослойном процессе.

Трехмерную структуру пор исследовали методом ФИП-РЭМ нанотомографии. Данный метод заключается в последовательной резке и съемке интересующего объема образца с заданным шагом в камере электронно-ионного растрового микроскопа, где резание осуществляется с помощью ионного пучка, а после получения каждого среза область интереса фотографируют в электронном пучке. Полученный набор последовательных изображений срезов структуры называют z -стеком (z обозначает ось, вдоль которой осуществляется резка). Процедуру получения z -стека проводили в колонне растрового электронно-ионного микроскопа Scios DualBeam (Thermo Fisher Scientific, США) с помощью специальной программы Slice&View, которая позволяет автоматически проводить последовательную резку и съемку, а также осуществляет коррекцию дрейфа изображения. Шаг резки для исследуемых пористых пленок составлял 3 нм. Полученные данные требуют затем программной обработки, включающей в себя выравнивание и коррекцию стека, его сегментацию – разделение объекта на интересующие группы, реконструкцию и количественный анализ.

Полученные данные обрабатывали с использованием программы Fiji, в частности, плагинов StackReg [24] и Template Matching [25] для выравнивания стека, DenoiseEM [26] для фильтрации от шума, Nonuniform background removal для выравнивания фона, Trainable Weka Segmentation [27] для сегментации изображений и 3D ImageJ Suite [28] для визуализации и анализа полученных данных.

Данные об общей пористости и площади поверхности пор были получены с помощью плагина 3D ImageJ Suite. Погрешность значений общей пористости может быть вызвана целым рядом факторов, однако главным источником погрешности является сегментация изображений. На реальных изображениях граница раздела фаз не является резкой, а представлена переходной зоной с шириной, зависящей от качества полученного стека [29]. В процессе сегментации выбранная граница между фазами находится в пределах этой переходной зоны. В данной работе погрешность значений объема пор определялась по крайним возможным значениям при сегментации.

Размер пор оценивался по методу определения локальной толщины для трехмерных объектов, описанному Хилдебрандом и Руесгсеггером [30], где за

локальную толщину в точке p принимается максимальный диаметр сферы, содержащей p и полностью вписанной в структуру. Таким образом, определенный размер пор в исследуемой структуре – это набор диаметров вписанных сфер, содержащих все точки внутри пор. Данный метод реализован в модуле Local Thickness [31] в программе Fiji.

Анализ связности проводился путем “скелетонирования” структуры, т.е. представления ее в виде графа толщиной в один пиксель, проходящего через центр фазы [32–34]. Скелетонирование фаз возможно с использованием различных программ, например, с помощью модуля ITKThickness3D на языке python или плагина Skeletonize3D [35] в программе Fiji. Реализованный в модуле ITKThickness3D (ITK – Insight Toolkit) фильтр MedialThicknessImageFilter3D, основан на построении медиальной оси и вычислении двойного расстояния от оси до поверхности объекта, т.е. диаметра максимальной вписанной сферы в данной области. Такой алгоритм обеспечивает минимальное количество точек скелетона для полного описания объекта [36]. Анализ распределения пор был осуществлен путем подсчета пористости в каждом срезе в любом интересующем направлении [32]. Кроме получаемого стека в направлении оси z , можно получить стеки в направлении x и y при использовании команды reslice в Fiji или аналогичных команд в других программах.

Дополнительные структурные исследования проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в частности, с использованием широкоугольного кольцевого детектора темного поля в режиме просвечивающей растровой электронной микроскопии (HAADF STEM) на микроскопе Tescan Osiris (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Поперечные сечения композиций для исследования в просвечивающем электронном микроскопе готовили с помощью сфокусированных ионных пучков в колонне растрового электронного микроскопа Scios Dual Beam (Thermo Fisher Scientific, США).

3. Результаты и обсуждение. На рисунке 1 представлен общий вид полученной трехмерной структуры. Анализ полученной модели показал, что общая пористость составляет $23.3 \pm 3\%$, а удельная площадь поверхности $0.03747 \text{ нм}^2/\text{нм}^3$. Размер пор составляет $27 \pm 6 \text{ нм}$.

Для оценки связности пористой системы сегментированный z -стек с выделенными порами подвергли скелетонированию в программе Fiji [35]. Стоит отметить, что скелетонирование может быть весьма чувствительным к шуму, и потому рекоменду-

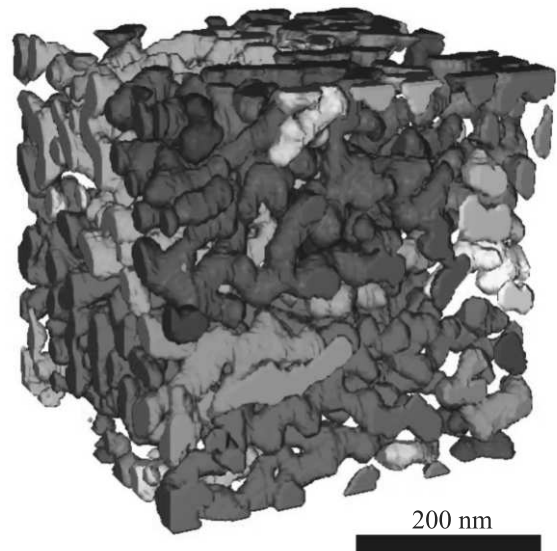


Рис. 1. (Цветной онлайн) Общий вид трехмерной модели пористой структуры пленки PZT

ется дополнительно отфильтровать уже бинаризованный стек перед построением. На рисунке 2 представлен общий вид скелетона после дополнительной фильтрации стека и сечения наложений скелетона на контуры пор от нефильтрованного и дополнительно фильтрованного стека изображений. Видно, что при использовании стека без дополнительной фильтрации неровная форма пор, вызванная шумом, приводит к разветвлению скелетона и появлению лишних точек, мешающих дальнейшему анализу графов.

Анализ полученных в результате скелетонирования графов позволяет проанализировать ряд характеристик системы. Каждый граф состоит из узлов (nodes) и ветвей (branches), количество которых равно N и B соответственно. Анализ скелетона в Fiji (AnalyzeSkeleton [35]) позволяет получить такие полезные характеристики сети, как количество отдельных графов (в интерпретации рассматриваемой системы – связанных пор), количество узлов (N_i) и ветвей в каждом из них (B_i), длины ветвей по отдельности, средние длины ветвей для каждого графа, а также суммарные длины графов. Кроме того, анализ позволяет узнать количество тройных и четверных узлов, т.е. тех узлов, из которых выходит по 3 и 4 ветви, соответственно.

В качестве основного параметра оценки связности можно использовать степень перколяции (p). Этот параметр содержит информацию о доле скелетона, которая взаимосвязана, и описывает транспортные свойства фазы. Методика расчета степени

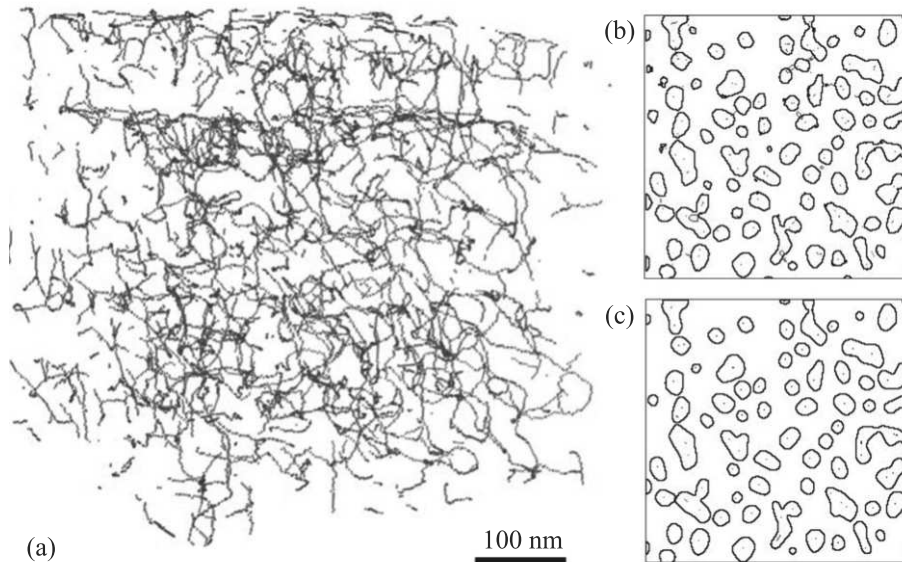


Рис. 2. (Цветной онлайн) Общий вид скелетона после дополнительной фильтрации стека (а) и сечения наложений скелетона на контуры пор от нефильтрованного (б) и дополнительно фильтрованного (с) стека изображений

перколяции хорошо описана в [32]. Скелетон любой фазы (с общей длиной L и средней топологической длиной \bar{L}) состоит из конечного числа отдельных графов (с длинами L_i). Если фаза слабо связана, то ее скелетон состоит из большого числа небольших графов. Если же фаза полностью связана, то ее скелетон представляется одним большим графом. В работе [32] предложен способ определения степени перколяции (p) как отношение кумулятивной (накопленной) длины (L_c) к общей длине скелетона в точке, при которой кумулятивная длина сети изменяется менее чем на 1%. Для ее нахождения индивидуальные графы с длинами L_i сортируют в порядке убывания и для каждого графа вычисляют соответствующую кумулятивную длину всех графов до текущего включительно. Если общая длина скелетона равна L , то p определяется как отношение L_c/L в точке, где последующее увеличение кумулятивной длины приводит к ее изменению (ΔL_c) на менее, чем 1%. Таким образом:

$$p = \frac{\sum L_n}{L} \text{ при } \frac{L_{n+1}}{L} < 1\%. \quad (1)$$

Значение p , близкое к единице, соответствует полностью связанной фазе.

Оценку связности пор в пленке PZT с добавлением 60 вес. % Vgij 76 проводили на области размером $2078 \times 660 \times 500$ нм. Степень перколяции, рассчитанная по формуле (1), составляет 0.75. При этом кумулятивная длина сети представлена тремя графами, один из которых составляет 48.4% от общей се-

ти, второй – 25.2%, а третий – 1.4%. Общее количество ветвей в скелетоне равно 1086, 927 из которых состоят более, чем из одного пикселя. На рисунке 3 представлен график приращения кумулятивной длины для определения степени перколяции. Отношение кумулятивной длины к общей длине сети в точке, где приращение составляет менее 1% определяет степень перколяции. В таблице 1 приведены данные этих трех графов, составляющих 75% скелетона, а в табл. 2 – наиболее важные общие характеристики скелетона в целом. Высокая связность пор показывает, что данные пленки являются перспективными материалами для создания композитов на их основе.

На рисунке 4 представлен результат суммирования последовательных срезов по оси z (по глубине) от области интереса размером $2156 \times 740 \times 600$ нм. Видно, что поры распределены не однородно, а по слоям. Количественный анализ пористости в слоях, параллельных подложке, показан на графике (рис. 4b). Видно, что слоистость пор совпадает с количеством нанесенных слоев (6 слоев для данного образца), между слоями пористость составляет 13.0–16.0%, а внутри слоев наблюдается по два пика: в верхней части слоя количество пор составляет 22.2–28.4%, в середине 20.4–28.0%, а в нижней части пористость максимальная и достигает 26.9–36.8%. В нижней части пленки находится практически сплошной слой толщиной около 40 нм с пористостью до 2%.

Такое необычное распределение пор, как и их форма и размер, могут быть сформированы в про-

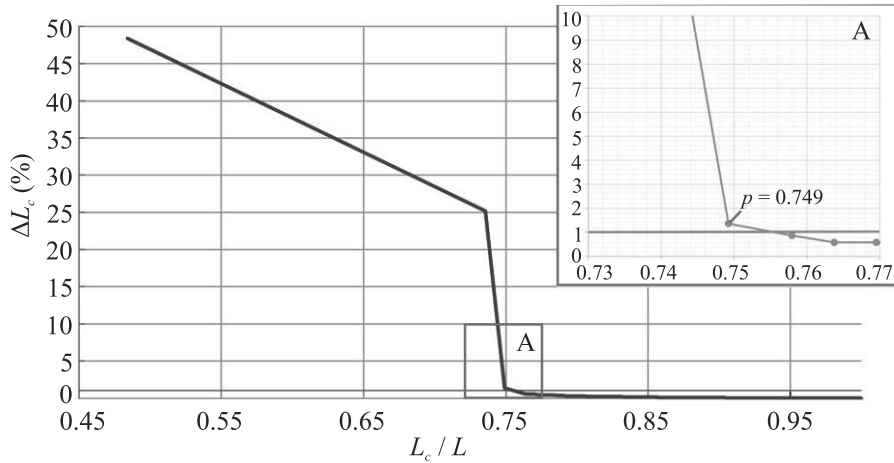


Рис. 3. (Цветной онлайн) График приращения кумулятивной длины для определения степени перколяции

Таблица 1. Некоторые параметры графов в скелетоне для пористой пленки PZT

Граф	Ветви, V_i , шт	Узлы, N_i , шт	Средняя длина ветвей, нм	Тройные узлы	Четверные узлы	Длина графа L_i , нм	L_c , нм	L_c/L
1	4046	1964	36.395	1733	208	147254.2	147254.2	0.48
2	1900	904	40.331	816	81	76628.9	223883.1	0.74
3	96	45	43.328	40	5	4159.5	228042.6	0.75

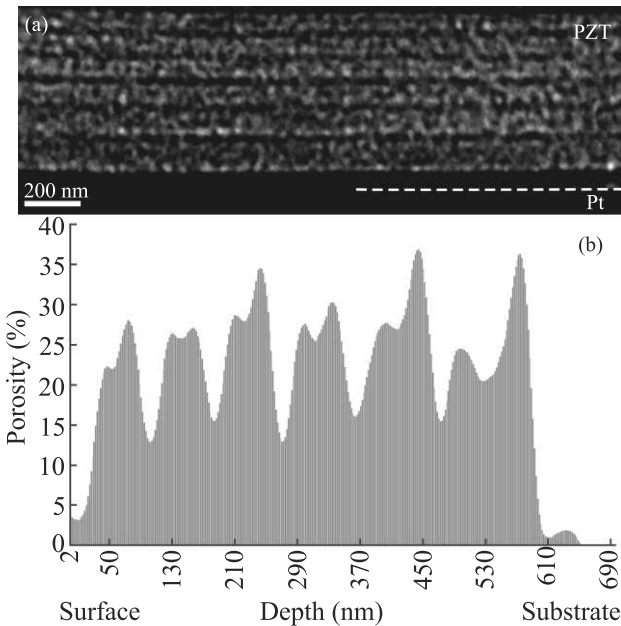


Рис. 4. (Цветной онлайн) Распределение пор в пористой пленке PZT: суммирование изображений на глубине 600 нм (а) и график распределения пор в слоях, параллельных подложке (b)

после кристаллизации пленки. Для сравнения был исследован поперечный срез однослойной пленки с

сушкой и пиролизом, но до кристаллизации (рис. 5). Согласно данным электронограммы (рис. 5b), на данном этапе (до кристаллизации) пленка еще находится в близком к аморфному состоянию, но пороген уже удален в процессе сушки и пиролиза. Размер пор в аморфной пленке составляет всего 2–6 нм, что коррелирует с данными для силикатных пленок [15, 16].

Исследуемые пленки были получены путем послойного нанесения с проведением сушки и пиролиза после каждого слоя и одновременной кристаллизации после нанесения последнего слоя. Вполне вероятно, что открытые поры на поверхности слоев частично заполняются в процессе нанесения следующего слоя, что приводит к уплотнению на границе слоев, как видно из рис. 4. Однако, если считать, что заполнение происходит только PZT-раствором (не порогеном), то над уплотненной зоной должен скапливаться пороген. Это вполне вероятно, так как при синтезе пористых пленок методом химического осаждения из растворов размер пор сразу после удаления порогена соответствует размерам агрегатов самого порогена. В случае порогена Brij76, размер агрегатов и, соответственно, образованных пор находится в узком диапазоне 4–7 нм. В таком случае попадание агрегата из наносимого раствора в пору в уже сформированном слое крайне затруднительно

Таблица 2. Характеристики скелетона для пористой пленки PZT

Количество графов	Общая длина (L), нм	Общее количество узлов (N)	Общее количество ветвей (B)	Средняя топологическая длина (\bar{L}), нм	Степень перколяции (p)
1086	304364.64	3611	8399	84.29	0.75

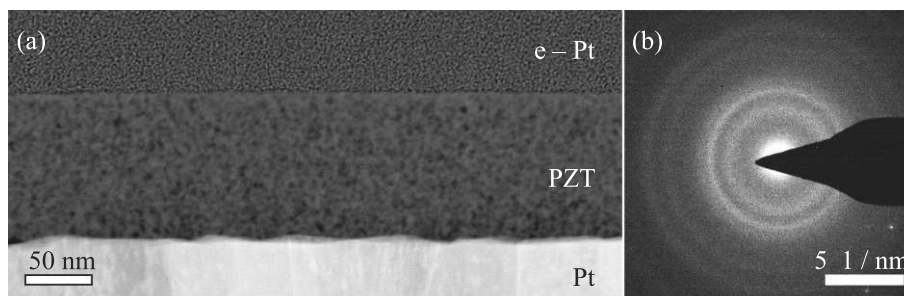


Рис. 5. Микроструктура однослойной пористой пленки PZT после отжига при 400 °С: HAADF STEM изображение (a) и электронограмма (b)

и без дополнительного воздействия (например, давления) невозможно. Далее происходит зарождение и рост перовскитных зерен. Как было показано в работах [37, 38], при аналогичном синтезе плотных пленок PZT на платиновых электродах зерна PZT зарождаются гетерогенно на границе раздела PZT–Pt и растут с образованием столбчатых зерен. В случае синтеза пористых пленок, фронт кристаллизации,двигающийся от подложки, встречает на своем пути наноразмерные поры и приводит к их движению и перераспределению в объеме. Коллективное движение пор наиболее вероятно, если, как ожидается, пороги типа V_{gij} изначально образуют цилиндрические структуры. При критическом скоплении поры становятся неподвижными, объединяются и образуют более крупные – этот пик мы наблюдаем в первом слое вблизи подложки. Стенки пор могут разрушаться в процессе коалесценции во время кристаллизации, что согласуется с поведением, описанным для различных материалов [21, 39]. Уплотненная же часть в первом слое – результат движения пор фронтом кристаллизации. Дальше фронт кристаллизации двигает уже следующие поры, начиная заново, поэтому пористость “проседает” в середине слоя. Однако по мере приближения к границе подслоев,двигающиеся поры упираются в уплотненный слой, их движение прекращается, поры двигаться больше не могут, и объединяются прямо перед ним – это и есть второй пик. После этого мы наблюдаем уплотненную зону между слоями, над которыми, как мы предполагаем, может скапливаться пороген в результате пропитки нижележащего слоя только раствором PZT, без крупных молекул порогена. Если порогена

достаточно много, то поры уже слабо подвижны и формируют нижний пик пористости в слоях. Аналогичные процессы происходят дальше в каждом слое.

Согласно описанному механизму, величина локальной пористости определяется:

- В первом слое – критическим скоплением пор, которые дальше легко двигаться не могут – это наблюдаемый нижний пик.

- В каждом слое сверху – количеством пор, которые удалось подвинуть в толще слоя до столкновения с уплотненным слоем. Данный пик может быть меньше или равен пику в нижней части слоев.

- В каждом слое снизу, кроме первого – количеством порогена, который скопился из-за локального ухода раствора PZT в нижний слой.

Данный механизм объясняет закономерное распределение пор и увеличение их размера при кристаллизации. Кроме того, движение пор фронтом кристаллизации подтверждается и скоплением пор на границах зерен, наблюдаемым нами в различных пленках с порогами типа V_{gij} ранее [14]. Низкая температура горения V_{gij} (250 °С–350 °С) и низкая размерность органического каркаса делает пористую структуру менее устойчивой к уплотнению во время осаждения и кристаллизации.

4. Заключение. Впервые методом 3D-анализа в растровом электронном микроскопе визуализирована структура пористых пленок титаната-цирконата свинца с добавлением порогена $V_{gij}76$. Проведена оценка общей пористости, удельной площади поверхности, распределения пор, их реального размера и связности. Для исследуемых пленок общая пористость составляет 23.3%, размер пор – 27 ± 6 нм,

а удельная площадь поверхности $0.03747 \text{ нм}^2/\text{нм}^3$. Оценка связности пор в пленке с Brj76 показала, что пористая система является высокосвязной, степень перколяции составляет 0.75. Таким образом, результаты анализа трехмерной структуры пористых пленок выявили их высокую перспективность применения в качестве матриц для создания микро/нанокмозитов путем заполнения пор.

Показано, что в сечениях, параллельных подложке, поры располагаются закономерно: на границах слоев пористость составляет 13.0–16.0%, а внутри слоев наблюдается по два максимума: в верхней части каждого слоя количество пор составляет 22.2–28.4%, в середине 20.4–28.0%, а в нижней части достигает 26.9–36.8%. В нижней части пленки находится практически сплошной слой толщиной около 40 нм с пористостью до 2%. Установлено, что увеличение размера пор от 2–5 нм до 20–30 нм происходит на стадии кристаллизации пленок. Такое специфическое распределение пор, как и их увеличенный размер, по сравнению с аморфным состоянием до кристаллизации, по-видимому, связано с их миграцией под действием фронта кристаллизации и частичным заполнением раствором прекурсоров в процессе многослойного нанесения. Результаты работы наглядно иллюстрируют необходимость проведения 3D-анализа в комплексе с традиционными ПЭМ-исследованиями 2D-изображений [14] такого рода объектов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части пробоподготовки и исследований методами ПЭМ, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта # 20-32-90056 в области исследований методом ФИП-РЭМ нанотомографии.

1. A. L. Efros, M. Rosen, B. Averboukh, D. Kovalev, M. Ben-Chorin, and F. Koch, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **56**, 3875 (1997).
2. И. А. Колмычек, И. В. Малышева, В. Б. Новиков, А. И. Майдыковский, А. П. Леонтьев, К. С. Напольский, Т. В. Мурзина, *Письма ЖЭТФ* **114**, 727 (2021).
3. Н. В. Мителло, С. Е. Сваховский, А. Д. Гартман, А. А. Кудринский, Т. В. Мурзина, А. И. Майдыковский, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 315 (2018).
4. S. M. Gates, D. A. Neumayer, M. H. Sherwood, A. Grill, X. Wang, and M. Sankarapandian, *J. Appl. Phys.* **101**, 094103 (2007).
5. M. R. Baklanov and K. Maex, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **364**, 201 (2006).
6. Л. А. Головань, В. А. Мельников, С. О. Коноров, А. Б. Федотов, С. А. Гаврилов, А. М. Желтиков, П. К. Кашкаров, В. Ю. Тимошенко, Г. И. Петров, Л. Ли, В. В. Яковлев, *Письма в ЖЭТФ* **78**, 229 (2003).
7. J.-M. Yi, D. Wang, F. Schwarz, J. Zhong, A. Chimeh, A. Korte, J. Zhan, P. Schaaf, E. Runge, and C. Lienau, *ACS Photonics* **6**, 2779 (2019).
8. В. А. Морозов, А. Г. Зегря, Г. Г. Зегря, Г. Г. Савенков, *Письма в ЖЭТФ* **114**, 680 (2021).
9. V. Stancu, M. Buda, L. Pintilie, M. Popescu, and F. Sava, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **9**, 1516 (2007).
10. A. Matavž, P. Koželj, M. Winkler, K. Geirhos, P. Lunkenheimer, and V. Bobnar, *Thin Solid Films* **732**, 138740 (2021).
11. J. Roscow, Y. Zhang, J. Taylor, and C. R. Bowen, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **224**, 2949 (2015).
12. D. P. Skinner, R. E. Newnham, and L. E. Cross, *Mater. Res. Bull.* **13**, 599 (1978).
13. K. Ayusawa, T. Arai, H. Sato, K. Kawamura, T. Miyata, and K. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 187 (1989).
14. A. V. Atanova, O. M. Zhigalina, D. N. Khmelinin, G. A. Orlov, D. S. Seregin, A. S. Sigov, and K. A. Vorotilov, *J. Am. Ceram. Soc.* **105**, 639 (2021).
15. A. S. Vishnevskiy, S. Naumov, D. S. Seregin, Y. H. Wu, W. T. Chuang, M. Rasadujjaman, J. Zhang, J. Leu, K. A. Vorotilov, and M. R. Baklanov, *Materials (Basel)* **13**, 4484 (2020).
16. A. S. Vishnevskiy, D. S. Seregin, K. A. Vorotilov, A. S. Sigov, K. P. Mogilnikov, and M. R. Baklanov, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **92**, 273 (2019).
17. A. Safari and E. K. Akdogan, **331**, 153 (2006).
18. J. A. Taillon, C. Pellegrinelli, Y. L. Huang, E. D. Wachsman, and L. G. Salamanca-Riba, *Ultramicroscopy* **184**, 24 (2018).
19. D. Grosso, F. Cagnol, G. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, and C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 309 (2004).
20. G. J. A. A. Soler-Illia, P. C. Angelomé, M. C. Fuertes, D. Grosso, and C. Boissiere, *Nanoscale* **4**, 2549 (2012).
21. L. Mahoney and R. T. Koodali, *Materials (Basel)* **7**, 2697 (2014).
22. S. J. F. Herregods, K. Wyns, A. Buekenhoudt, and V. Meynen, *Adv. Eng. Mater.* **21**, 1 (2019).
23. P. van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, and F. J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3913 (2013).
24. P. Thevenaz, U. E. Ruttimann, and M. Unser, *IEEE Trans. Image Process.* **7**, 27 (1998).
25. Q. Tseng, I. Wang, E. Duchemin-Pelletier, A. Azioune, N. Carpi, J. Gao, O. Filhol, M. Piel, M. Théry, and M. Balland, *Lab Chip* **11**, 2231 (2011).

26. J. Roels, F. Vernailen, A. Kremer, A. Gonçalves, J. Aelterman, H.Q. Luong, B. Goossens, W. Philips, S. Lippens, and Y. Saeys, *Nat. Commun.* **11**, 771 (2020).
27. I. Arganda-Carreras, V. Kaynig, C. Rueden, K.W. Eliceiri, J. Schindelin, A. Cardona, and H.S. Seung, *Bioinformatics* **33**, 2424 (2017).
28. J. Ollion, J. Cochenec, F. Loll, C. Escudé, and T. Boudier, *Bioinformatics* **29**, 1840 (2013).
29. L. Holzer, F. Indutnyi, P. Gasser, B. Münch, and M. J. Wegmann, *J. Microsc.* **216**, 84 (2004).
30. T. Hildebrand and P. Ruegsegger, *J. Microsc.* **185**, 67 (1997).
31. R. Dougherty and K.-H. Kunzelmann, *Microsc. Microanal.* **13**, 1678 (2007).
32. J.A. Taillon, *Advanced analytical microscopy at the nanoscale: applications in wide bandgap and solid oxide fuel cell materials*, University of Maryland, College Park, USA (2016).
33. H. Homann, *Insight J.* **421**, 1 (2007); <https://doi.org/10.54294/xjdr5f>.
34. D. Gostovic, N. J. Vito, K. A. O'Hara, K. S. Jones, and E. D. Wachsman, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 620 (2011).
35. I. Arganda-Carreras, R. Fernández-González, A. Muñoz-Barrutia, and C. Ortiz-De-Solorzano, *Microsc. Res. Tech.* **73**, 1019 (2010).
36. H. J. Johnson, M. McCormick, and L. Ibáñez, *The ITK Software Guide: Book 1: Introduction and Development Guidelines. Book 2: Design and Functionality*, Fourth Edition, Updated for ITK version 5.2.0. Insight Software Consortium, <https://itk.org/ItkSoftwareGuide.pdf> (2021). – online.
37. K. A. Vorotilov, O. M. Zhigalina, V. A. Vasiljev, and A. S. Sigov, *Phys. Solid State* **51**, 1337 (2014).
38. K. Vorotilov, A. Sigov, D. Seregin, Yu. Podgorny, O. Zhigalina, and D. Khmelenin, *Phase Transitions* **86**, 1152 (2013).
39. S. Agarwala and G. W. Ho, *Mater. Lett.* **63**, 1624 (2009).