

SUMMARY. Conditions of synthesis of the CdS semiconductor nanoparticles in matrix of ionic liquid crystal depending on length of alkanolate-anion chain, kind of injection S^{2-} (thiourea) into "nanoreactor", reaction time and medium have been improved. Size of CdS nanoparticles have been estimated by electron spectroscopy.

1. *Trindade Tito, O'Brien Paul, Pickett Nigel L.* // Chem. Mater. -2001. -**13**, № 11. -P. 3843.
2. *Barglik-Chory Ch., Buchold D., Schmitt M. et al.* // Chem. Phys. Lett. -2003. -**379**. -P. 443.
3. *Torsten Hegmann, Hao Qi, Marx Vanessa M.* // J. Inorg. and Organometallic Polymers and Materials. -2007. -**17**, № 3. -P. 483.
4. *Braun Paul V., Stupp Samuel I.* // Materials Res. Bulletin. -1999. -**34**, № 3. -P. 463.
5. *Garcia M.M., Villavicencio H., Hernandez-Velez M. et al.* // Material Science and Engineering C. -2001. -**15**. -P. 101.
6. *Suwei Yao, Yuxin Han, Weixing Liu et al.* // Material Chem. and Phys. -2007. -**101**. -P. 247.
7. *Мирна Т.А., Асаула В.М., Яремчук Г.Г. та ін.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 5. -С. 3—6.
8. *Денисюк И.Ю., Мешков А.М.* // Опт. журн. -2001. -**68**, № 11. -С. 58—66.
9. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И.* // Журн. физ. химии. -1999. -**73**, № 2. -С. 264—276.
10. *Швалагин В.В., Раевская А.Е., Стрюк А.Л., Кучмий С.Я.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2007. -**43**, № 3. -С. 170—175.
11. *Vossmeyer T., Kotsikas L., Popovic I.G. et al.* // J. Phys. Chem. -1994. -**98**. -P. 7665.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 04.12.2009

УДК 546.43*723 – 36 : 544.23.022.246

Е.Д. Соловьева, Е.В. Пашкова, Ю.П. Гомза

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФРАКТАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ М-ТИПА

Исследовано влияние pH осаждения на фрактальную структуру прекурсора $\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOOH}$ и ферритообразование. Определена оптимальная фрактальная структура для получения нанодисперсного гексаферрита бария.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время возрос интерес к нанодисперсному гексаферриту бария (ГФБ) со структурой магнетоплюмбита (М-типа) в связи с возможностью его использования для получения на его основе материалов для постоянных магнитов нового поколения [1], систем высокоплотной записи и хранения информации [2], различных современных СВЧ-устройств [3] и для материалов, используемых в медицине (в частности для гипертермии). Такие материалы могут быть получены только в мягких условиях (методом осаждения, золь-гель синтезом).

Многие прекурсоры нанодисперсных материалов являются объектами с фрактальной структурой. Известно [4, 5], что процессы фрактальной агрегации определяют микроструктуру и свойства конечного продукта и напрямую зависят от условий получения прекурсора [6, 7]. Поэтому, что-

бы управлять процессом синтеза, важно исследовать влияние условий получения прекурсоров на их фрактальную структуру и свойства ГФБ.

В частности, карбонатно-гидроксидный прекурсор ГФБ, полученный методом осаждения из растворов, может представлять значительный интерес вследствие простоты метода получения, доступности и дешевизны исходных реагентов, а также возможности управления структурой и свойствами осадков. Исследованию фрактальной агрегации различных материалов посвящено большое количество работ [5, 8—10], однако сведения о фрактальной структуре ГФБ ограничены.

Поэтому целью данной работы является исследование влияния условий получения системы $\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOOH}$ (различные pH осаждения и термообработки осадков) на фрактальную структуру прекурсора и фазовые превращения при син-

© Е.Д. Соловьева, Е.В. Пашкова, Ю.П. Гомза, 2010

тезе нанодисперсного ГФБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходные осадки получали методом последовательного осаждения карбоната бария на предварительно осажденный гидроксид железа (III) из водных растворов их солей в соотношении, отвечающем формуле $\text{BaFe}_{11.6}\text{O}_{19\pm\gamma}$. Использовали 1 М растворы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и BaCl_2 марки ч.д.а. Гидроксид железа осаждали водным раствором аммиака, а карбонат бария — аммиачно-карбонатным осадителем. Осаждение компонентов проводили при постоянном строго контролируемом pH, обеспечивающем полноту осаждения Fe(III) и Ba, при параллельной подаче соответствующих солей и осадителей в реактор. FeOОН осаждали в пределах pH 3—9, а BaCO_3 во всех экспериментах — при pH 9. Контроль pH проводили с помощью ионометра И-160МИ с точностью ± 0.05 , а регулирование pH — с помощью блока автоматического титрования БАТ-15. Полученные осадки созревали в течение 20 ч. Затем их фильтровали, отмывали дистиллированной водой до отсутствия в них ионов NO_3^- и Cl^- , сушили на воздухе при 291 К (серия I) и в сушильном шкафу при 353 К (серия II), а затем прокаливали в камерной печи в интервале температур 973—1373 К с изотермической выдержкой в течение 2 ч (серия III).

Образцы исследовали методами рентгенофазового (РФА) и полнопрофильного рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, съемка в каждой точке 10 с). В качестве внешних стандартов применяли SiO_2 (стандарт 2 θ) и сертифицированный стандарт интенсивности Al_2O_3 [11]. Для РФА использовали базу данных JCPDS. Фрактальную структуру образцов изучали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР). Кривые МУР получали в вакуумной камере типа Кратки в излучении медного анода, монохроматизированном полным внутренним отражением и никелевым фильтром [12]. Съемку проводили в режиме многократного шагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеяния от 0.03° до 4.0° , что соответствует величинам волнового вектора $q = 0.022\text{—}2.86 \text{ нм}^{-1}$ ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$). При этом обеспечивается возможность изучения микрогетерогенных образований с размерами (определяемыми как $2\pi/q$) от 2 до 380 нм. Предварительную обработку кривых МУР осуществляли с применением программы FFSAXS [13, 14]. При этом использовали процедуры удаления паразит-

ного рассеяния камерой и материалом окон кюветы, нормировки рассеянной интенсивности к абсолютным единицам и введения коллимационной поправки. Для проведения рентгенографических экспериментов исследуемые материалы в виде мелкодисперсных порошков помещали в кюветы толщиной 0.1—0.2 мм с окнами из лавсана толщиной 17 мкм.

Для моделирования профилей кривых МУР применяли метод глобальных унифицированных экспоненциально-степенных функций, разработанный G. Veausage [13, 14]. Уравнение, описывающее произвольное число взаимосвязанных структурных уровней, имеет вид:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n (G_i \exp(-q^2 R_{gi}^2/3) + B_i \exp(-q^2 R_{gi+1}^2/3) \cdot \{[\text{erf}(qR_{gi}/6^{1/2})]^3/q\}^{-P_i}),$$

где G_i — коэффициент при соотношении Гинье для уровня i ; B_i — коэффициент при факторе Порода для степенной зависимости логарифма интенсивности от логарифма волнового вектора; P_i — экспонента, определяющая фрактальную размерность агрегатов на уровне i (для поверхностных фракталов — $3 < P < 4$, для массовых фракталов — $1 < P < 3$). Фрактальная размерность массового фрактала $D_f = P$, а фрактальная размерность поверхностного фрактала $D_s = 6 - P$. R_{gi} — радиус вращения фрактального агрегата на уровне i .

Коэффициент фильтрации осадков $\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOОН}$ определяли по методике, описанной в работе [15]. Удельную поверхность воздушно-сухих осадков (ксерогелей) определяли методом низкотемпературной адсорбции и тепловой десорбции азота БЭТ.

Размер частиц ГФБ оценивали по уширению рентгеновских рефлексов 110 и 220. В качестве эталона использовали ГФБ, прокаленный при температуре 1673 К в течение 5 ч. Линейное уширение линий β вычисляли по формуле $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$, где B — общее линейное уширение исследуемой линии до внесения поправки b . Размер частиц рассчитывали по формуле Шерера:

$$D = 0,9\lambda/\beta_{nkl} \cdot \cos\theta_{nkl}.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Данные исследования влияния pH осаждения FeOОН на коэффициент фильтрации осадков ($K_{\text{ф}}$) и удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) воздушно-сухих ($T = 291 \text{ К}$) ксерогелей, отвечающих составу $\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOОН}$,

приведены на рис. 1. Как видно, наибольшее значение K_f достигается при рН, равном 4.3. Удельная поверхность с увеличением рН уменьшается. Причем уменьшение $S_{уд}$ в пределах рН 3—4.5 незначительно по сравнению с резким ее уменьшением (в 4—5 раз) в интервале рН 4.5—9. Химический состав исследуемых образцов отвечает заданному.

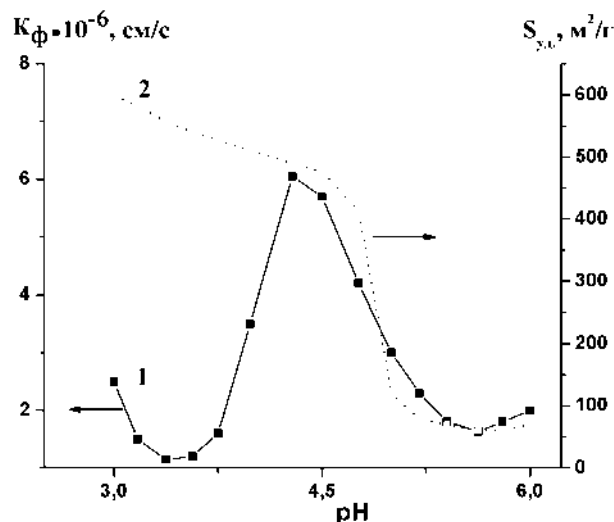


Рис. 1. Зависимость коэффициента фильтрации K_f (1) и удельной поверхности $S_{уд}$ (2) воздушно-сухих ($T=221\text{K}$) осадков $\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOОН}$ от рН осаждения FeOОН .

На рис. 2 представлены кривые МУР воздушно-сухих (I) и просушенных при 353 К (II) ксерогелей. Результаты моделирования кривых МУР приведены в табл. 1. Из рис. 2 видно, что все кривые МУР образцов серии II ($\delta\text{—}z$) и кривые образцов серии I (a, δ, z) характеризуются двухуровневой фрактальной организацией частиц. Только для образца b серии I характерна трехуровневая фрактальная организация. По величине угла наклона линейных областей (указаны на рисунке) определяли тип фрактальной агрегации для каждой области и фрактальную размерность (D). Из приведенных результатов (рис. 2 и табл. 1) видно, что фракталы первого структурного уровня агрегации (область максимальных значений q и, соответственно, минимальных значений размеров) для всех ксерогелей I ($a\text{—}z$) и II ($\delta\text{—}z$) являются массовыми.

Последовательность типов фрактальной агрегации ксерогелей I (начиная с низкого уровня) имеет вид: $\text{M} \rightarrow \text{S}, \text{M} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{S}, \text{M} \rightarrow \text{S}, \text{M} \rightarrow \text{M}$ соответственно для образцов a (рН 3.5), b (рН 4.3), $в$

(рН 6), z (рН 9) (рис. 2, табл. 1). Последовательность типов фрактальной агрегации ксерогелей II следующая: $\text{M} \rightarrow \text{S}, \text{M} \rightarrow \text{S}, \text{M} \rightarrow \text{S}, \text{M} \rightarrow \text{M}$ соответственно для образцов δ (рН 3.5), e (рН 4.3), $ж$ (рН 6), $з$ (рН 9).

Размеры первичных частиц образцов I и II, образующих массово-фрактальные агрегаты первого структурного уровня, практически не зависят от рН осаждения FeOОН и колеблются в пределах 6—7 нм. Размеры массово-фрактальных агрегатов, образующих агломераты более высокого структурного уровня, для образцов I в зависимости от рН находятся в пределах 23—40 нм, а для образцов II — 40—80 нм (см. рис. 2 и табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Структурные параметры, полученные подгонкой унифицированных функций кривых МУР ксерогелей $\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOОН}$

Условия синтеза образца		Уровень агрегации	Тип фрактала	s	D	R_g	d_{sph}
рН	T, K						
3.5	291	1	M	1.4	1.4	27	7.0
		2	S	3.7	2.3	12.6	32.5
3.5	353	1	M	2.9	2.9	2.5	6.5
		2	S	3.5	2.5	20.9	53.9
4.3	291	1	M	1.3	1.3	2.7	7.0
		2	M	2.2	2.2	8.9	23.1
		3	S	3.7	2.3	25.1	64.7
4.3	353	1	M	2.0	2.0	2.5	6.5
		2	S	3.7	2.3	31.4	81.0
6.0	291	1	M	1.96	1.96	2.4	6.2
		2	S	3.15	2.85	8.9	23.1
6.0	353	1	M	2.45	2.45	2.8	7.4
		2	S	3.18	2.82	20.9	54.1
9.0	291	1	M	2.0	2.0	2.6	6.7
		2	M	2.6	2.6	15.7	40.5
9.0	353	1	M	2.5	2.5	2.2	5.8
		2	M	2.8	2.8	15.7	40.5

П р и м е ч а н и е. M — массовый, S — поверхностный фрактал; рН — при осаждении FeOОН ; T — температура сушки образца; s — наклон скейлингового участка кривой МУР, представленной в двойных логарифмических координатах; D — фрактальная размерность; R_g — радиус вращения фрактального агрегата; d_{sph} — диаметр частицы в приближении ее сферической формы, $d_{sph} = R_g \cdot 2.58$.

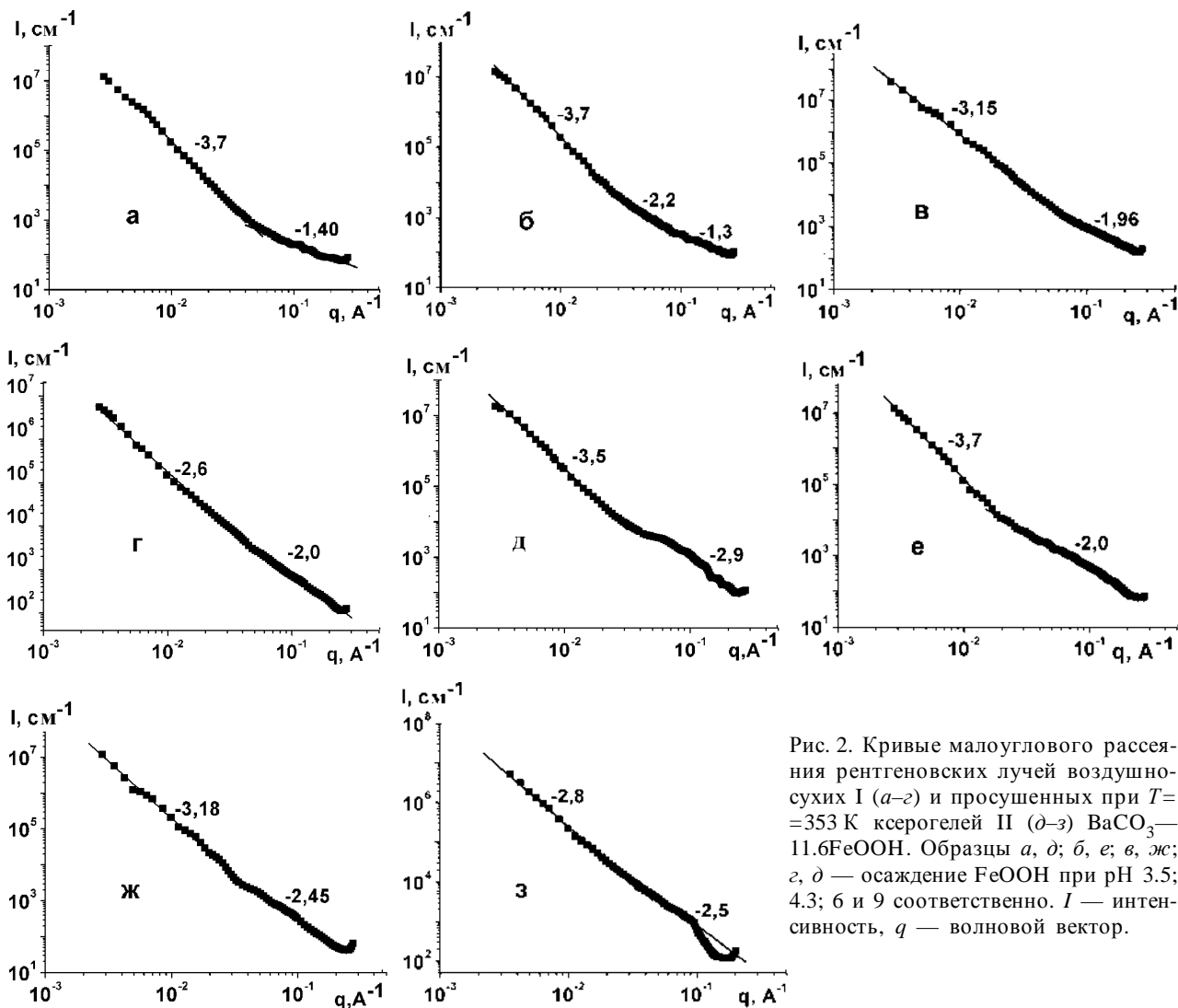
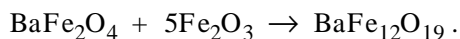
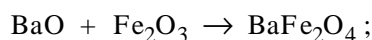
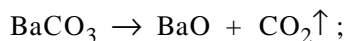


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей воздушно-сухих I (а-з) и просушенных при $T = 353$ К ксерогелей II (д-з) BaCO_3 — 11.6FeOOH . Образцы а, д; б, е; в, ж; з, д — осаждение FeOOH при pH 3.5; 4.3; б и 9 соответственно. I — интенсивность, q — волновой вектор.

При термообработке данной системы (BaCO_3 — 11.6FeOOH) образование ГФБ проходит через стадию термического разложения карбоната бария и образования промежуточной фазы моноферрита бария согласно уравнениям:



Следовало бы ожидать, что наибольшая скорость образования ГФБ может быть реализована при термообработке наиболее высокодисперсного прекурсора, полученного при pH 3.5 (рис. 1). Однако при прокаливании прекурсоров, полученных при pH 3.5, 4.3, 6 и 9 при температуре 1073 К,

выход ГФБ составляет 41, 64, 49 и 26 %, а однофазность достигается при температурах 1273, 1223, 1373 и 1473 К соответственно (табл. 2). То есть наиболее активным из исследуемых образцов является прекурсор, полученный при pH 4.3. Очевидно, что такое различие в активности прекурсоров (к ферритообразованию) обусловлено различием их фрактальной структуры. На основании анализа результатов РФА (табл. 2) и параметров фрактальной структуры прекурсоров (табл. 1) нами установлена корреляция выхода ГФБ (активности прекурсора) с фрактальной размерностью фракталов первого структурного уровня. Это хорошо демонстрируют приведенные на рис. 3 зависимости выхода ГФБ S , % ($T = 1223$ и 1273 К), размера частиц ГФБ d , нм ($T = 1223$ и 1273 К) и

Т а б л и ц а 2

Влияние pH осаждения FeOОН на фазовые превращения при термообработке осадков BaCO₃—11.6FeOОН (по данным РФА)

T, К	pH осаждения			
	3.5	4.3	6.0	9.0
973	α-Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄ , BaCO ₃	α-Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄ , BaCO ₃	α-Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄ , BaCO ₃	α-Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄ , BaCO ₃
1073	α-Fe ₂ O ₃ (43)*, ГФБ (41), BaFe ₂ O ₄ (16)	ГФБ (64), α-Fe ₂ O ₃ (28.8), BaFe ₂ O ₄ (7.2)	ГФБ (48.8), α-Fe ₂ O ₃ (27.9), BaFe ₂ O ₄ (23.3)	α-Fe ₂ O ₃ (49.4), BaFe ₂ O ₄ (25.9), ГФБ (24.7)
1173	ГФБ (84.3), α-Fe ₂ O ₃ (10.8), BaFe ₂ O ₄ (4.9)	ГФБ (100)	ГФБ (76.2), α-Fe ₂ O ₃ (23.8)	ГФБ (69.9), α-Fe ₂ O ₃ (19.3), BaFe ₂ O ₄ (10.8)
1273	ГФБ (100)	ГФБ (100)	ГФБ (85), α-Fe ₂ O ₃ (15)	ГФБ (73.7), α-Fe ₂ O ₃ (13.8), BaFe ₂ O ₄ (12.5)
1373	ГФБ (100)	ГФБ (100)	ГФБ (100)	ГФБ (92), α-Fe ₂ O ₃ (8)

* В скобках — содержание фаз, %.

фрактальной размерности (D_f) прекурсоров от pH осаждения FeOОН.

Известно [16], что фрактальная размерность D является фундаментальной характеристикой фрактальной агрегации. Из величины D можно получить информацию о построении агрегатов фрактального объекта. Фрактальная размерность массового фрактала D_f изменяется в пределах $1 < D_f < 3$. Чем больше D_f , тем компактнее фрактальный объект. Фрактальная размерность поверхностного фрактала (D_s) изменяется в пределах $2 < D_s < 3$. Чем выше D_s , тем более грубой является поверхность фрактального объекта.

Как следует из рис. 3, максимум на кривых C —pH отвечает минимуму на кривых D_f —pH при pH 4.3. Минимальные значения D_f указывают на то, что массово-фрактальные агрегаты данного прекурсора (pH 4.3) по сравнению с такими же (массовыми) фракталами других прекурсоров характеризуются наиболее рыхлой структурой (по всему объему фрактала) со слабыми связями между частицами [16, 17]. Такая фрактальная структура является благоприятной для твердофазного синтеза при температурах, для которых усиливается роль диффузионных процессов. Рыхлость

фракталов и малое сцепление между частицами способствует взаимному скольжению частиц относительно друг друга, что делает возможным механизм прямого перемещения частиц [4] как в пределах одного фрактала, так и между фракталами. Это приводит к ускорению ферритообразования. В рыхлых структурах снижается сопротивление пограничному скольжению частиц и их ориентационной подстройке, которые являются основными механизмами роста и уплотнения частиц (зерна) при сравнительно низких температурах [4, 18]. Вероятно, поэтому максимум на кривых C —pH (рис. 3, а, кривые 1,2) совпадает с максимумом на кривой d —pH (рис. 3, б, кривая 1). Из рис. 3, б видно, что с увеличением температуры прокаливания прекурсоров от 1223 (кривая 1) до 1273 К (кривая 2) происходит укрупнение частиц для прекурсоров, полученных при pH 3.5, 6 и 9. Рост размера частиц при термооб-

работке прекурсора, полученного при pH 4.3, видимо, заканчивается при 1223 К — температуре достижения однофазности (табл. 2). Уменьшение размера частиц этого образца с повышением температуры, вероятно, можно связать с уплотнением частиц за счет удаления остаточного CO₂. Зависимость D_f —pH (рис. 3) коррелирует с зависимостью K_f —pH (рис. 1, кривая 1). Минимум на кривой D_f —pH отвечает максимуму на кривой K_f —pH также при pH 4.3. Полученные при этих условиях осадки очень хорошо фильтруются. Увеличение K_f в 4 раза по сравнению с осадками, полученными при pH 3.5, не только ускоряет процесс фильтрации, но и существенно (приблизительно в 2.8—3 раза) уменьшает расход дистиллированной воды при промывке осадков. Полученные ксерогели и прокаленные порошки отличаются слабыми связями между частицами. Это проявляется в эффекте их рассыпчатости (при легкой нажатии агрегаты рассыпаются).

Таким образом, нами исследовано влияние условий получения карбонатно-гидроксидных прекурсоров (pH осаждения FeOОН и условий термообработки) на их фрактальную структуру и физико-химические свойства, а также фазовые превра-

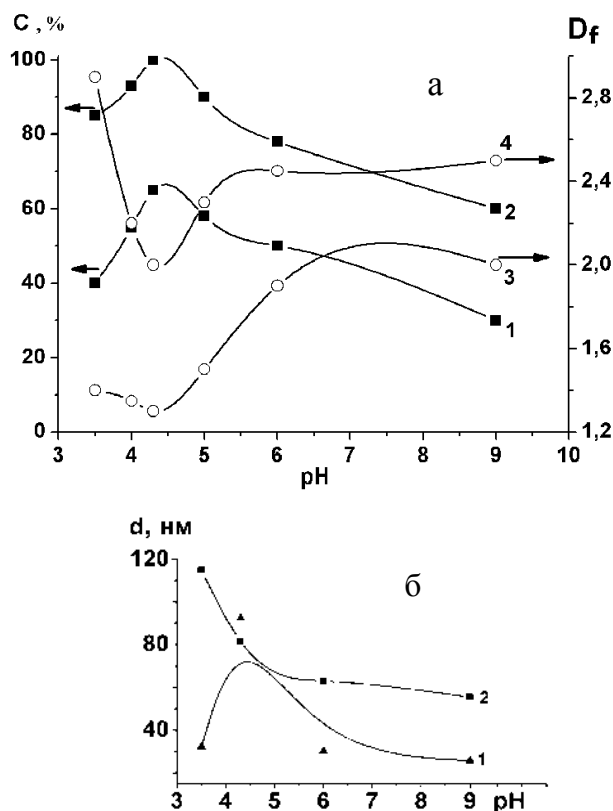


Рис. 3. Зависимость выхода ГФБ — C , % (1, 2), фрактальной размерности ксерогелей — D_f (3, 4) (а) и размера частиц — d , нм (1, 2) (б) от pH осаждения FeOОН. 1, 2 — температура прокалики образцов 1223 и 1273 К; 3, 4 — температура сушки 291 и 393 К соответственно.

щения при синтезе гексаферрита бария М-типа. Установлено, что ксерогели $\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOОН}$ в зависимости от pH осаждения FeOОН характеризуются сложной структурой типа $\text{M} \rightarrow \text{S}$, $\text{M} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{S}$, $\text{M} \rightarrow \text{M}$. Установлена корреляция фрактальной размерности массовых фракталов D_f первого структурного уровня прекурсоров с их физико-химическими свойствами и кинетикой образования ГФБ и роста частиц при термообработке. Показано, что для оптимизации синтеза ГФБ необходима определенная структура прекурсора, а именно — массово-фрактальная с минимальной величиной фрактальной размерности.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив pH осадження на фрактальну структуру прекурсор $\text{BaCO}_3\text{—FeOОН}$ та феритоутворення. Визначено оптимальну фрактальну структуру для одержання нанодисперсного гексафериту барію.

SUMMARY. The effect of precipitation pH on the fractal structure of precursor $\text{BaCO}_3\text{—FeOОН}$ and formation ferrite has been analysed. The optimal fractal structure for producing nanosize M-type barium hexaferrite has been determined.

1. Губин С.П., Кокиаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. -2005. -74, № 6. -С. 540—574.
2. Lei Fu, Xiangang Liu, Yi Zhang, Vinayak P. // Nano lett. -2003. -3, № 6. -P. 757—760.
3. Lebedev S.V., Patton C.E., Wittenauer M.A. et al. // J. Appl. Phys. -2002. -91, № 7. -P. 4426—4431.
4. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. -М.: Химия, 1978.
5. Иванов В.К., Баранов А.Н., Капустин Д.В., Третьяков Ю.Д. // Неорган. материалы. -1997. -33, № 7. -С. 830—834.
6. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. -2003. -78, № 8. -С. 731.
7. Ролдугин В.И. // Там же. -2004. -73, № 2. -С. 123.
8. Fedotov G.N., Tret'yakov Yu.D., Ivanov V.K. et al. // Dokl. Chem. -2005. -404, № 5. -P. 638—641.
9. Zeng Y., Zhao Y. // J. Coll. and Interface Science. -2002. -№ 247. -P. 100—106.
10. Шур В.Я., Ломакин Г.Г., Куминов В.П. и др. // Физика тв. тела. -1999. -41, № 3. -С. 306—309.
11. Certificate of Analysis Standart Ref. Material 1976, Instrument Sensitivity Standart for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg Natl. Inst. of Standarts and Technology, 1991. -P. 1—4.
12. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П. и др. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. -Киев: Наук. думка, 1982. -С. 29.
13. Veaicag G. // J. Appl. Crystallogr. -1995. -№ 28. -P. 717—728.
14. Veaicag G. // Ibid. -1996. -№ 29. -P. 134—146.
15. Васерман И.М. Химическое осаждение из растворов. -Л.: Химия, 1980.
16. Федер Е. Фракталы. -М.: Мир, 1992.
17. Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А. Диагностика наночастиц. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. -Киев: Наук. думка, 2004. -Ч. II.
18. Ищенко В.В., Шляхтин О.А., Олейников Н.Н. и др. // Докл. НАН Украины. -1997. -35, № 5. -С. 645—648.

Поступила 04.12.2009