

— Sm, Eu; Ln' — Ce, Pr, Tb) of equimolar composition formation of phases, instable under usual conditions is observed. Interaction of components is accompanied by occurrence of rather intensive and wide bands of absorption in UV range of a spectrum and deformation of characteristic for ions of Ln (III) and Ln' (III) peaks of electronic transitions in visible and near IR ranges of a spectrum. Possible mechanisms of interaction basing on concept of stabilization of the certain valence states of lanthanides due to complexing are discussed.

1. Голуб А.М. Рідкісноземельні елементи. -Київ: Київський ун-т, 1965.
2. Браун Д. Галогениди лантаноидов и актиноидов. -М.: Атомиздат, 1972.
3. Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Сръомін О.Г. та ін. // Фіз. хім. тв. тіла. -2004. -5, № 3. -С. 525—532.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 28.09.2008

4. Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Марків В.Я. та ін. // Укр. хім. журн. -2006. -72, № 3. -С. 26—30.
5. Пат. України № 60760A, МПК7C03C17/22. -Опубл. 15.10.2003.
6. Марків В.Я., Белявіна Н.М. Тез. доп. II Міжнарод. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”, КФМ'97, Львів. -1997. -С. 260—261.
7. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под. ред. Н.П. Галкина. -М.: Атомиздат, 1975.
8. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. -М.: Наука, 1976.
9. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. -М.: Наука, 1990.

УДК 621.317.335

О.З. Янчевский, О.И. Вьюнов, Л.Л. Коваленко, А.П. Мирошниченко

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-y\text{BaTiO}_3$

Исследованы различные методы синтеза керамики $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-y\text{BaTiO}_3$ и влияние состава на электрофизические параметры. Показано, что введение BaTiO_3 в твердый раствор $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ понижает температуру Кюри и смешает морфотропную фазовую границу в сторону PbTiO_3 .

В области морфотропной фазовой границы (МФГ) твердого раствора ромбоэдрического $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) с тетрагональным PbTiO_3 (PT), составляющей 7—12 % мол. PT [1], на монокристаллах были достигнуты значения пьезокоэффициента $d_{33} \gg 2200$ pC/N, электромеханического коэффициента $K_{33} \approx 92$ %, электрострикционной деформации — до 1.7 % [2, 3]. В то же время применение монокристаллов весьма ограничено из-за высокой стоимости, а объемные пьезоматериалы, как правило, используются в виде керамики, с относительно низкими пьезокоэффициентами. При этом получение однофазной керамики как PZN, так и PZN-PT с малым содержанием PT чрезвычайно сложно из-за снижения толеранс-фактора [4]; при этом образуется нежелательная фаза со структурой пирохлора, резко снижающая пьезоэлектрические характеристики [5—7]. Для предо-

твращения образования пирохлорной фазы используют “мягкие” способы получения PZN-PT: механохимическую активацию [8, 9], золь-гель технологию [10], метод Печини [11]. Способом стабилизации перовскитной фазы на основе PZN также является создание модифицированных твердых растворов. В этом случае границы устойчивости твердых растворов будут определяться природой и степенью замещений А- и В-катионных позиций перовскитной структуры ABO_3 . Так, минимальное количество PbTiO_3 в составе керамики PZN — 20—25 % мол. [12—14], $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ — 15—20 % мол. [15, 16], SrTiO_3 — 9—10 % мол. [17], BaTiO_3 — 6—7 % мол. [18, 19]. Принимая во внимание, что любая добавка будет понижать пьезоэлектрические характеристики PZN-керамики, стабилизация последней BaTiO_3 (BT) является предпочтительной.

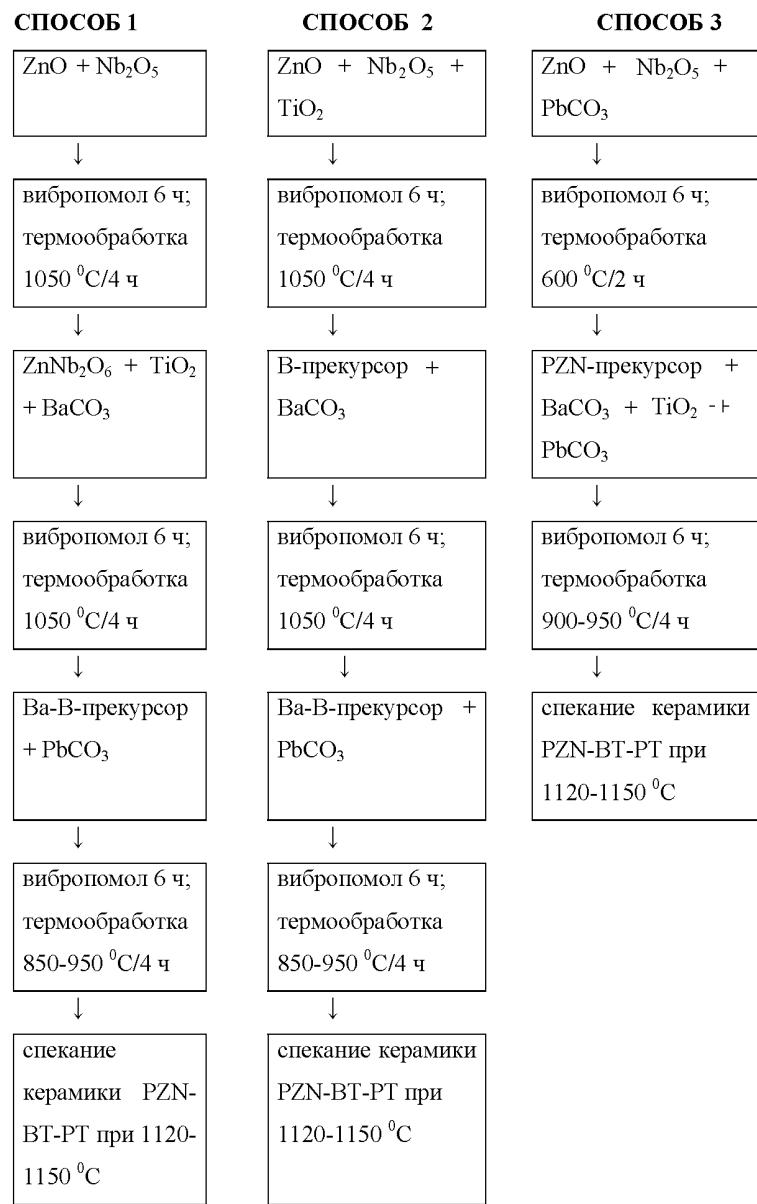
© О.З. Янчевский, О.И. Вьюнов, Л.Л. Коваленко, А.П. Мирошниченко, 2009

Цель данной работы — поиск способов синтеза методом твердофазных реакций керамики $(1-x-y)\text{PZN}-x\text{PT}-y\text{BT}$ вблизи МФГ ($x=0.09, 0.10, 0.11$; $y=0.07, 0.09, 0.11$), а также изучение их кристаллохимических и электрофизических характеристик.

В качестве исходных реагентов использовали Nb_2O_5 (ос.ч.), ZnO (о.с.ч.), PbCO_3 (ч.д.а.), TiO_2 (ос.ч.), BaCO_3 (ос.ч.). Получение многокомпонентного раствора $(1-x-y)\text{PZN}-x\text{PT}-y\text{BT}$ методом твердофазных реакций в одну стадию не позволяет добиться однофазного продукта. В то же время изменение последовательности промежуточных реакций может влиять на образование конечных продуктов. Для установления оптимальных условий синтеза нами были выбраны три схемы получения твердого раствора состава $(1-x-y)\text{PZN}-x\text{PT}-y\text{BT}$ (схема).

В работе [20] было показано, что в системе $\text{Zn}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ в диапазоне $0 < y \leq 0.005$ наблюдается только фаза колумбита; при этом незначительный избыток цинка положительно влияет на электрическую добротность материала, весьма чувствительную к вакансиям цинка в кристаллической структуре. Поэтому при получении данных материалов использовали избыток цинка — 0.5 % мол. и свинца — 1 % мол. (для компенсации потерь при термообработке). Длительность помолов с шарами из агата на вибропомойнице с добавлением деионизированной воды составляла 8 ч; после каждого этапа термообработки порошки снова подвергали мокрому помолу. При термообработке смесь порошков брикетировали и помещали в закрытые тигли. В обожженный гомогенизированный порошок вводили связующее (5 %-й водный раствор поливинилового спирта) и прессовали заготовки диаметром 10—14 мм и высотой 3—4 мм. Керамические образцы спекали 45—90 мин в свинец-содержащей активной засыпке в закрытых двойных тиглях с предварительной выдержкой 1 ч при 600 °C для удаления связующего.

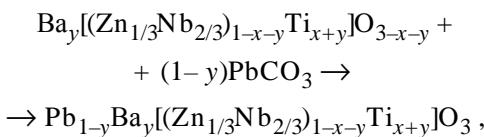
Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4-07 ($\text{Cu}K\alpha$ -излуче-



ние). Структурные параметры поликристаллических образцов определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Съемку рентгенограмм осуществляли в пошаговом режиме с шагом $\Delta\theta = 0.02^{\circ}$ и экспозицией 10 с. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (стандарт 2θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности). Значения диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в широком частотном (100 Гц—1 МГц) и температурном (20—300 °C) интервалах определяли, используя 1260 Impedance/gain-phase Analyzer (Solartron Analytical). Пье-

зоэлектрические параметры (k_{33} , d_{33} , k_p , d_{31}) измеряли методом резонанса-антирезонанса при комнатной температуре на двух типах образцов: брусках $2 \times 2 \times 5$ мм (для определения k_{33} , d_{33}) и дисках с диаметром 13.5 мм и толщиной 1 мм (для определения k_p , d_{31}). Контакты наносили путем вжигания серебросодержащей пасты. Поляризацию образцов проводили в силиконо-вом масле при температуре 120 °C в постоянном электрическом поле напряженностью 30 (для дисков) и 10 кВ/см (для брусков).

Согласно данным рентгенофазового анализа, способ 3 (с пресинтезом PbO + ZnNb₂O₆ при 660 °C), предложенный авторами [18, 21], не позволил полностью избавиться от фазы пирохлора (рис. 1). Из двух других способов синтеза, основанных на взаимодействии Ba-B-прекурсора с PbCO₃ по схеме:



наилучшие результаты показал способ 1 (с синтезом колумбита ZnNb₂O₆ на первом этапе). Дальнейшая диффузия в колумбит ионов Ba²⁺ с образованием Ba-Nb-кластеров — термически активационный процесс, эффективно стабилизирующий структуру перовскита, ускоряющий переход пирохлорной фазы в перовскитную [18]. Максимальная скорость образования перовскитной фазы, сопровождающаяся наибольшим объемным расширением брикетированной заготовки, происходит при 820 °C; полностью однофазный твердый раствор (1-x-y)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - xPbTiO₃ - yBaTiO₃ образуется при 850 °C (рис. 2). Таким образом, при выбранном методе синтеза введение в систему (1-x)PZN - xPT третьего компонента -BT- расширяет нижнюю границу температурного диапазона устойчивости перовскитной фазы с 900—950 [12] до 850 °C. Исследование фазовых превращений при термообработке шихты для получения твердого раствора (1-x-y)PZN - xPT - yBT показало, что при температурах ниже 850 °C всегда присутствует фаза пирохлора (рис. 2). Однако эта фаза пирохлора не является Pb₃Nb₄O₁₃, а описывается формулой Pb_{1.83}Nb_{1.71}Zn_{0.29}O_{6.39} (JCPDS 34-374) [22, 23].

На основе установленного оптимального

способа синтеза были получены однофазные порошки твердых растворов (1-x-y)PZN - xPT - yBT, где $x = 0.09, 0.10, 0.11$; $y = 0.07, 0.09, 0.11$. Спекание таких порошков в интервале температур 1120—1140 °C позволило получить однофаз-

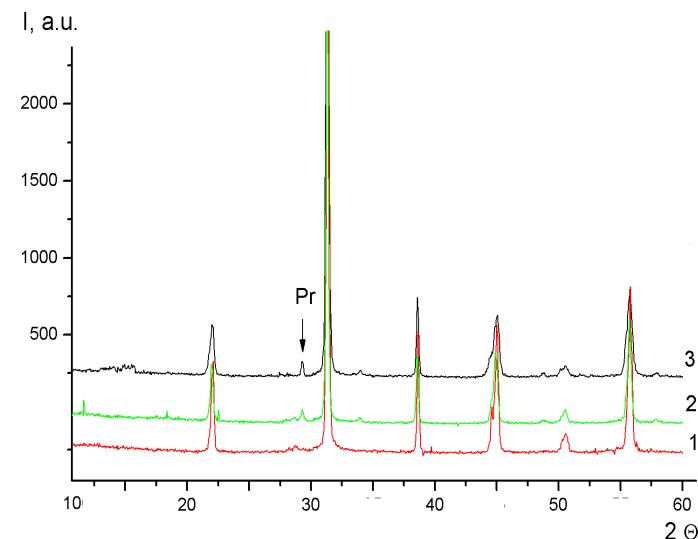


Рис. 1. Дифрактограммы шихты, отвечающей составу $0.82\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.09\text{PbTiO}_3 - 0.09\text{BaTiO}_3$ после термообработки при 950 °C длительностью 4 ч: способы 1 (1), 2 (2), 3 (3). Здесь и на рис. 2 Pr — фаза пирохлора ($\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Zn}_{0.29}\text{O}_{6.39}$).

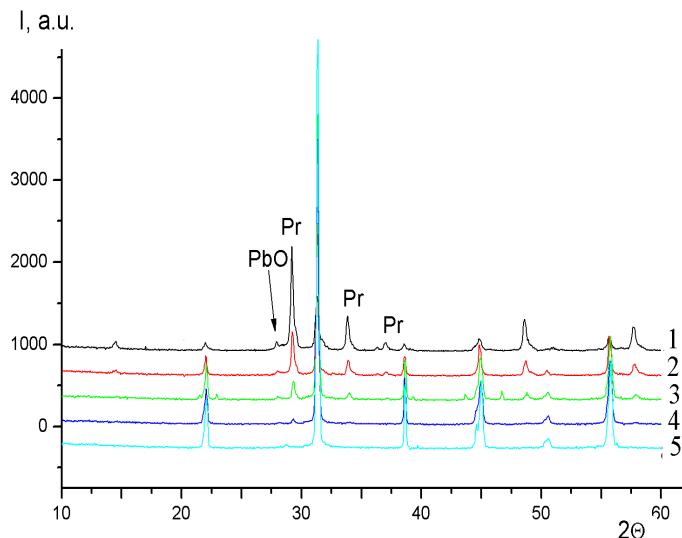


Рис. 2. Дифрактограммы шихты, отвечающей составу $0.82\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.09\text{PbTiO}_3 - 0.09\text{BaTiO}_3$, полученной по способу 1 и подвергнутой термообработке длительностью 4 ч: 1 — 730; 2 — 780; 3 — 820 (максимальное линейное расширение брикета); 4 — 840; 5 — 850 °C.

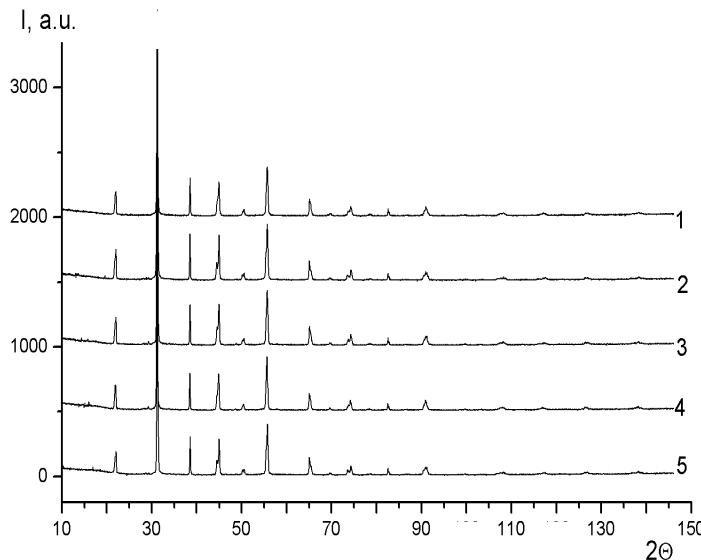


Рис. 3. Дифрактограммы керамики, спеченной при 1140 °С за 1 ч: 1 — 0.80PZN—0.09PT—0.11BT; 2 — 0.81PZN—0.10PT—0.09BT; 3 — 0.82PZN—0.09PT—0.09BT; 4 — 0.83PZN—0.08PT—0.09BT; 5 — 0.84PZN—0.09PT—0.07BT.

ную первовскитную керамику с плотностью 95–97 % от теоретической (рис. 3).

Данные о параметрах элементарной ячейки, координатах ионов и заселенности ионных позиций синтезированной керамики приведены в таблице, из которой видно, что твердый раствор $(1-x-y)\text{PZN} - x\text{PT} - y\text{BT}$ кристаллизуется в тетрагональной симметрии, пр.гр. $P4mm$. С увеличением мольного содержания PZN увеличиваются параметры элементарной ячейки и заселенность позиций свинца. Степень тетрагональных искажений зависит от соотношения между РТ и ВТ, поскольку титанат свинца увеличивает, а титанат бария понижает величину c/a .

Максимальные значения диэлектрической проницаемости (ϵ_{\max}) и отвечающие им значения температур Кюри (T_C) для керамики $(1-x-y)\text{PZN} - x\text{PT} - y\text{BT}$ на частотах 1 КГц и 1 МГц приведены на рис. 4. Как видно из рис. 4, а, увеличение содержания РТ в $(1-x-y)\text{PZN} - x\text{PT} - y\text{BT}$ приводит к смещению ϵ_{\max} в область высоких температур, с одновременным возрастанием их абсолютных величин. Последнее мо-

жет быть обусловлено сдвигом МФГ в сторону РТ при введении ВТ [24]; увеличение же содержания ВТ, в свою очередь, обуславливает значительное снижение температуры Кюри и максимумов диэлектрической проницаемости (рис. 4, б). Повышение частоты от 1 КГц до 1 МГц приводит к смещению ϵ_{\max} в область высоких температур (повышению T_C), что характерно для релаксорных материалов. Наиболее высокие значения ϵ_{\max} на частоте 1 КГц наблюдаются для керамики составов 0.81PZN—0.10PT—0.09BT и 0.84PZN—0.09PT—0.07BT.

Зависимости пьезокоэффициентов d_{33} , d_{31} керамики $(1-x-y)\text{PZN} - x\text{PT} - y\text{BT}$ от состава твердого раствора представлены на рис. 5. Максимальные значения d_{33} наблюдаются при более низкой концентрации РТ и более высокой — ВТ, по сравнению с составами, у которых наблюдаются ϵ_{\max} . Указанные закономерности можно объяснить приближением T_C к комнатным температурам в случае

Параметры элементарной ячейки, координаты ионов и заселенность ионных позиций керамики $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - y\text{BaTiO}_3$

PZN/PT/BT, % мол.	80/9/11	81/10/9	82/9/9	83/8/9	84/9/7
Параметры элементарной ячейки					
a , Å	4.0327(3)	4.0306(2)	4.0329(3)	4.0358(3)	4.0337(3)
c , Å	4.0619(4)	4.0702(3)	4.0662(3)	4.0639(4)	4.0715(4)
V , Å ³	66.058(9)	66.125(8)	66.133(8)	66.192(8)	66.246(9)
Координаты ионов (пр.гр. $P4mm$)					
Zn/Nb/Ti: z/c	0.524(5)	0.527(4)	0.524(4)	0.527(4)	0.527(4)
O1: z/c	0.04(2)	0.06(1)	0.05(2)	0.04(2)	0.06(1)
O2: z/c	0.58(1)	0.590(7)	0.581(9)	0.58(1)	0.589(8)
Температурные параметры, A2					
Zn/Nb/Ti	0.6(2)	0.8(2)	0.7(2)	0.2(2)	0.4(2)
Pb	2.2(1)	2.7(1)	2.38(9)	2.4(1)	2.3(1)
Ba	2.2(1)	2.7(1)	2.38(9)	2.4(1)	2.3(1)
O1	2.9(7)	2.6(6)	2.7(6)	2.3(6)	2.3(6)
O2	2.9(7)	2.6(6)	2.7(6)	2.3(6)	2.3(6)
Заселенность позиций					
Pb	0.73(1)	0.747(7)	0.744(8)	0.77(1)	0.77(1)
Фактор достоверности					
R_B , %	4.16	4.61	4.27	5.63	7.83
R_f , %	3.79	4.32	4.00	4.65	5.90

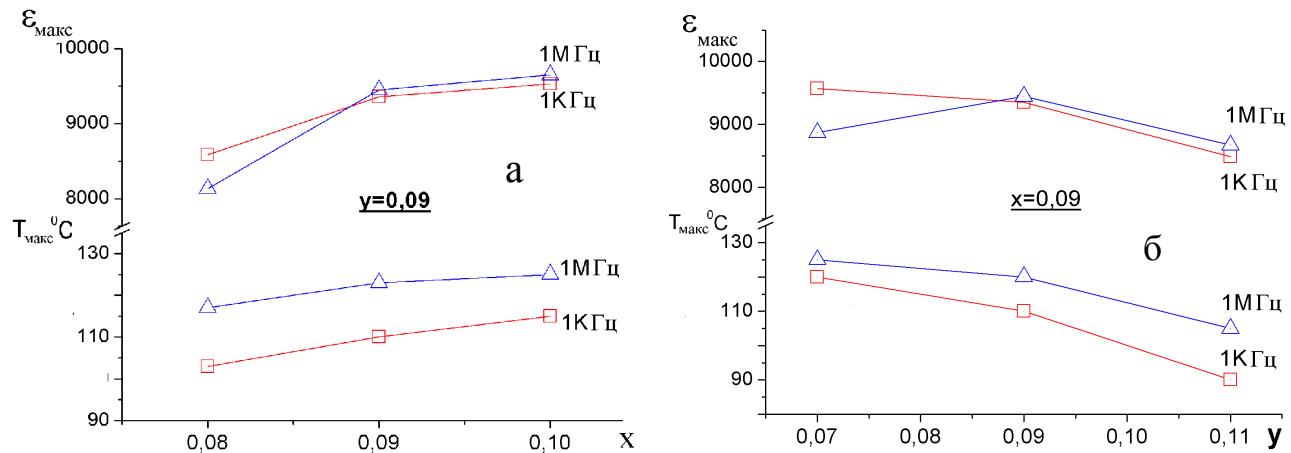


Рис. 4. Зависимость максимумов диэлектрической проницаемости и температуры Кюри керамики $(0.91-x)\text{PZN} - x\text{PT} - 0.09\text{BT}$ ($y=0.09$) (а), $(0.91-y)\text{PZN} - 0.09\text{PT} - y\text{BT}$ ($x=0.09$) (б) на частотах 1 КГц и 1 МГц.

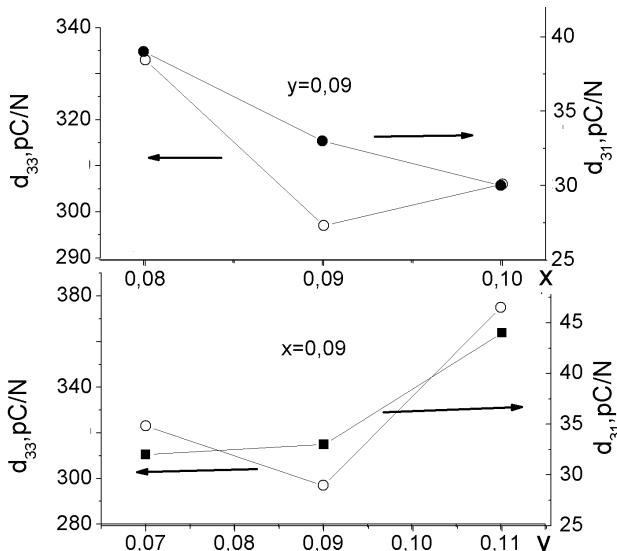


Рис. 5. Зависимости пьезоэффициентов d_{33} — стержень и d_{31} — диск керамики $(0.91-x)\text{PZN} - x\text{PT} - 0.09\text{BT}$ ($y=0.09$); $(0.91-y)\text{PZN} - 0.09\text{PT} - y\text{BT}$ ($x=0.09$).

измерения пьезоэффициентов.

Таким образом, использование Ba-B-прекурсора $(\text{Ba}_y[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{Ti}_{x+y}]\text{O}_{3-x-y})$, полученного в результате последовательного синтеза ZnNb_2O_6 , $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{Ti}_{x+y}\text{O}_2$ является эффективным способом получения методом твердофазных реакций однофазного порошка и керамики твердого раствора $(1-x-y)\text{PZN} - x\text{PT} - y\text{BT}$. Введение BT, помимо стабилизации твердого раствора $(1-x)\text{PZN} - x\text{PT}$, сдвигает его МФГ в сторону PT ($x > 0.09$). Лучшие значения

d_{33} показали твердые растворы $0.83\text{PZN} - 0.08\text{PT} - 0.09\text{BT}$ (332 pC/N) и $0.80\text{PZN} - 0.09\text{PT} - 0.11\text{BT}$ (373 pC/N).

РЕЗЮМЕ. Досліджено різні методи синтезу кераміки $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - y\text{BaTiO}_3$ та вплив складу на електрофізичні параметри. Показано, що введення BaTiO_3 у твердий розчин $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ знижує температуру Кюри і зміщує морфотропну фазову границю в бік PbTiO_3 .

SUMMARY. Different methods of synthesis and effect of composition on the electrophysical properties of $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - y\text{BaTiO}_3$ ceramics has been studied. It has been shown that the addition of BaTiO_3 to the solid solution $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ decreases Curie temperature and shifts a morphotropic phase boundary towards PbTiO_3 .

1. Kuwata J., Uchino K., Nomura S. // Jpn. J. Appl. Phys. -1982. -21, № 8. -P. 1298—1302.
2. Sekar M.M.A., Halliyal A. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -81. -P. 380—388.
3. Gururaja T.R., Safari A., Mizutani N. // Mater. Res. Bull. -1995. -30. -P. 1121—1125.
4. Wakiya N., Ishizawa N., Shinozaki K., Mizutani N. // Ibid. -1995. 30, № 9. -P. 1121—1131.
5. Jan H.M., Oh S.H., Moon J.H. // J. Amer. Ceram. Soc. -1992. -75. -P. 82—88.
6. Wakiya N., Shinozaki K., Mizutani N. // Ibid. -1997. -80. -P. 3217—3220.
7. Shrout T.R., Halliyal A. // Amer. Ceram. Soc. Bull. -1987. -66. -P. 704—711.
8. Kong L.B., Ma J., Huang H., Zhang R.F. // Mat. Res. Bull. -2002. -37. -P. 1085—1092.

9. Зырянов В.В. // Неорган. материалы. -2006. -**42**, № 1. -С. 94—100.
10. Mazon T., Zaghete M.A., Varela J.A. et al. // Ceram. Intern. -2006. -**26**. -P. 727—731.
11. Hayes J.M., Gururaja T.R., Geoffroy G.L., Cross L.E. // J. Mater. Sci. Lett. -1987. -**5**, № 10. -P. 396—400.
12. Belsick J.R., Halliyal A., Kumar U., Newnham R.E. // Amer. Ceram. Soc. Bull. -1987. -**66**, № 4. -P. 664—667.
13. Lee D.H., Kim N-K. // Mat. Lett. -1998. -**34**. -P. 299—304.
14. Halliyal A., Kumar U., Newnham R.E., Cross L.E. // Amer. Ceram. Soc. Bull. -1987. -**66**. -P. 671—674.
15. Nomura S., Arima H. // Jap. J. Appl. Phys. -1972. -**11**. -P. 358—362.
16. Lu X.C.J., Chen X.M. // J. Electroceram. -2001. -**7**. -P. 127—131.
17. Yamashira Y., Furukawa O., Harata M. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -1985. -**24**. -P. 1027—1029.
18. Villegas M., Caballero A.G., Newnham R.E. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. -2000. -**83**. -P. 141—147.
19. Kumar U., Cross L.E. // Ibid. -1992. -**75**, № 8. -P. 2155—2164.
20. Белоус А.Г., Овчар О.В., Крамаренко А.В. и др. // Неорган. материалы. -2007. -**43**, № 3. -С. 1—4.
21. Yun S., Wang X. // Mater. Chem. Phys. -2006. -**98**. -P. 62—65.
22. Lu X.J., Chen X.M. // J. Electrocer. -2001. -**7**. -P. 127—131.
23. Lim L.C., Liu R. // J. Amer. Ceram. Soc. -2002. -**85**, № 11. -P. 2817—2826.
24. Zhu W., Kholkin A.L., Mantas P.Q., Baptista J.L. // Ibid. -2001. -**84**, № 8. -P. 1740—1744.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев

Поступила 13.09.2009

УДК 546.16:33.831

Р.М. Пшеничний, В.В. Бугаенко, А.О. Омельчук

РОЗЧИННІСТЬ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ У РОЗПЛАВІ $\text{NaF}-\text{ZrF}_4$

Методами термічного фазового аналізу досліджено розчинність оксидів металів (TiO_2 , ZrO_2 , PbO_2 , BaO , SiO_2 , MgO , PbO , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3) в евтектичних розплавах системи $\text{NaF}-\text{ZrF}_4$. Отримано політерми розчинності в інтервалі $550—800^\circ\text{C}$. Наведено дані спільнотої розчинності оксидів у сольовому розплаві.

Характер взаємодії оксидів металів з флуоридними сольовими розплавами має не тільки практичний, але й теоретичний інтерес у зв'язку з широким застосуванням цих розплавів в електрометалургії, металообробці, високотемпературному синтезі, атомній енергетиці та інших областях.

Неважаючи на накопичення даних про фізико-хімічні властивості оксидно-сольових систем в останні десятиліття та неодноразові спроби знайти загальні закономірності розчинності оксидів металів у флуоридних розплавах, ця проблема осстаточного вирішення не знайшла внаслідок складності процесів взаємодії, впливу хімічної природи компонентів, процесів комплексоутворення, зміни характеру взаємодії оксидів з сольовим розплавом у різних температурних інтервалах. Дана обставина вимагає проведення експериментального дослідження при розгляді конкретних оксидно-сольових систем.

Серед сольових флуорвмісних розплавів особливе місце займають низькоплавкі розплави системи $\text{NaF}-\text{ZrF}_4$ у зв'язку з розробкою технологій утилізації відпрацьованого ядерного палива шляхом трансмутації довгоживучих нуклідів у розплавлено-сольовому ядерному реакторі [1].

Необхідною умовою надійного функціонування таких розплавів є контроль за вмістом домішок йонів кисню та умовами утворення нерозчинних оксидних фаз актинідів, РЗЕ, продуктів ядерних перетворень. Формування таких фаз обумовлює локальне збільшення радіоактивності та температури плавлення паливної суміші, спричиняє перебіг небажаних побічних хімічних реакцій [1, 2].

У зв'язку з цим визначення розчинності оксидів металів, що утворюються в розплавлено-сольових паливних композиціях, є актуальною не лише науковою, але й прикладною задачею. Ана-

© Р.М. Пшеничний, В.В. Бугаенко, А.О. Омельчук , 2009