

УДК 544.226;544.016 DOI 10.18413/2075-4639-2019-51-2-295-302

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ФЕРРИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОСОВМЕСТИМОЙ СРЕДЫ

THE STUDY OF THE PROPERTIES OF HIGHLY DISPERSED FERRITE MATERIALS TO CREATE A BIOCOMPATIBLE ENVIRONMENT

Т.Г. Кузьмичева Т.G. Kuzmicheva

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия, Белгород, 308015, ул. Победы, д. 85

> Belgorod National Research University, 85 Pobeda St, Belgorod, 308015, Russia

> > E-mail: blazh@bsu.edu.ru

Аннотация

Проведено изучение функциональных параметров, технологии получения и характеристик порошковых ферритовых материалов для создания биосовместимой среды. С помощью экспериментальных исследований температурных зависимостей намагниченности в малых полях $(H \ll H_a)$ в высокотемпературной области обнаружен размерный эффект, связанный с изменением магнитного состояния частиц с объемами, близкими к критическому. С точки зрения перспективы использования частиц данного феррита в качестве магнитных наноагентов в медицинских технологиях представляет интерес дальнейшее выяснение оптимальных условий формирования СПМ-состояния частиц непосредственно в терапевтической области температур.

Abstract

The study of the functional parameters, technology and characteristics of powder ferrite materials to create a biocompatible environment. Using experimental studies of temperature dependences of magnetization in small fields ($H \ll H_a$) in the high-temperature region, a dimensional effect associated with a change in the magnetic state of particles with volumes close to the critical was found. From the perspective of the use of particles of this ferrite as magnetic nanoagents in medical technologies, it is of interest to further clarify the optimal conditions for the formation of the SPM state of the particles directly in the therapeutic temperature range.

Ключевые слова: гексаферрит, ферритовые наночастицы, нанотехнология, биосовместимость, криохимический метод, коэрцитивная сила, магнитная анизотропия.

Keywords: hexaferrite, ferrite nanoparticles, nanotechnology, biocompatibility, cryochemical method, coercive force, magnetic anisotropy.

Введение

Реализация физических процессов, происходящих на уровне субатомного масштаба, представляет интерес с точки зрения использования в современных нанотехнологиях.

В последнее время существенно расширяется спектр применения высокодисперсных ферритовых материалов: кроме технической сферы они широко охватывают область медико-биологических исследований. В связи с этим возрастают требования, предъявляемые к технологии получения порошков с точки зрения

обеспечения как функциональных магнитных параметров, высокой однородности и дисперсности, так и биосовместимости создаваемых магнитных материалов.

Стремительно развиваются методы получения и исследования фундаментальных свойств нанодисперсных магнитных материалов. Класс гексагональных ферритов представляет особый интерес при создании новых магнитных материалов для инновационных медико-биологических технологий. Интерес к ним вызван возможностью эффективного управления свойствами гексагональных ферритов с помощью введения диа- и парамагнитных ионов, а также особенностями специфического для ультрамалых частиц суперпарамагнитного (СПМ) состояния.

Целевое назначение ферритовых порошков связано с разработкой нового класса биологически совместимых композитных материалов на основе фосфатов кальция, в которых в качестве магнитной компоненты впервые апробированы нанокристаллические частицы гексагонального феррита Ca_{0.5}Ba_{0.5}Fe₁₂O₁₉ [Zyman et al., 2007; Zyman et al., 2008; Примак, 2008]. Данный состав имеет наибольшую степень структурного сходства с минеральными компонентами кости и костного имплантанта на основе гидроксилапатита Ca_{0.5}(PO₄)₃OH. При получении кальцийсодержащего гексаферрита возникают определенные трудности в сочетании технологических и функциональных параметров (химическая однородность исходных компонентов, температура синтеза, длительность синтеза, однофазность готового продукта, форма и диаметр частиц, отсутствие конгломератов в порошке, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, магнитное состояние).

Метод исследования

Основной задачей данного исследования была разработка метода синтеза нанокристаллов кальцийсодержащего гексагонального феррита с использованием элементов криохимической технологии, а также изучение влияния размерного эффекта, обусловленного переходом частиц системы из магнитостабильного в СПМ-состояние.

Магнитные параметры ферритовых материалов, такие, как поле магнитной анизотропии H_a и коэрцитивная сила H_c , зависят от технологии их получения. Ферритовые магнитные структуры, представляющие собой порошки наноразмерных частиц, обладают множеством новых свойств, нехарактерных для объемных материалов. Технологии получения ферритовых материалов зависят от параметров исходного вещества. Используя разные технологии, получают ферритовые порошки с разными выходными характеристиками.

Для получения ферритовых материалов активно используется керамический метод [Feng, 2006; Singh, 2006; Bahgat, 2007; Litsardakis, 2007], механоактивация [Ketov, 2006; Nam, 2006], метод соосаждения [Rezlescu, 2005; Lisjak, 2006], золь-гель методы и их вариации [Haijun, 2003; Zahi, 2007], пиролиз аэрозолей [Yu, 2004; Ren, 2006], криохимическая технология и ее модификации [Heegn, 2000; Kenfack, 2006], метод, основанный на быстром расширении сверхкритических растворов [Генералов, 2006] и др.

Сравнивая результаты, полученные при использовании различных технологий, мы пришли к выводу, что в результате синтезирования порошков феррита бария криохимическим методом удается получить магнитные характеристики, близкие к теоретическим [Кузьмичева и др., 1999].

Рассмотрим нано- и микро- дисперсные порошки высокоанизотропных гексагональных ферритов двух составов (BaFe12O19 и Ca0.5Ba0.5Fe12O19) с точки зрения получения и исследования. В данной работе мы использовали криохимическую технология [Кузьмичева и др., 1993; Кузьмичева и др., 2010] получения изучаемых материалов.

Результаты исследования

Выбор технологии обеспечивает высокую химическую однородность исходной ферритообразующей смеси. Причем условия синтеза нанодисперсного порошка состава Ca0.5Ba0.5Fe12O19 встречают существенные технологические трудности из-за критически малого радиуса ионов кальция. В связи с этим для приготовления исходной многокомпонентной солевой смеси использовалась криохимическая технология.

В данной технологии получение мелкодисперсного порошкового магнитного материла проводится с использованием следующих этапов:

1. Создание водного раствора заданного стехиометрического состава;

- 2. Распыление раствора и замораживание капель раствора в жидком азоте;
- 3. Приготовление прекурсора с использованием лиофильной сушки криогранул;

4. Высокотемпературный синтез магнитного материала.

На стадии замораживания проводится распыление раствора с помощью пневматической форсунки, представляющего собой смесь растворов совместимых солей в заданном стехиометрическом соотношении (Ca(CH₃COO)₂, Ba(NO₃)₂, Fe(CHOO)₃) непосредственно в инертный хладагент, что приводит к образованию мелкодисперсного гранулята. Для удаления растворителя из криогранулята используется метод так называемой сублимационной сушки, обеспечивающей переход растворителя из кристаллического в газообразное состояние, минуя жидкую фазу, что сводит к минимуму агломерацию сформировавшихся на стадии замораживания частиц продукта. Результат сублимационной сушки представлен на рис. 1.



Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки солевого каркаса криогранулы (слева) и самоорганизованных нанокристаллов $Me^{2+}Fe_{12}O_{19}$ в формате криогранулы (справа) Fig. 1. Electron microscopy images of salt cryogeny frame (left) and self-assembled nanocrystals $Ca_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$ format cryogeny (right)

Технологическая операция, предшествующая процессу ферритизации, заключалась в термическом разложении составляющих солевой смеси. Значение температуры термолиза смеси исходных компонентов должно быть не меньше температуры разложения каждого из компонентов. Самым высокотемпературным является процесс перехода Ca(CH₃COO)₂ \rightarrow CaO. Поэтапное термическое разложение ацетата кальция до оксида происходит по схеме в температурных режимах 160 °C, 200 °C, 825 °C:

$$Ca(CH COO)_2 \rightarrow Ca_2C_2O_4 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaO.$$

Для макроскопического аналога $Ca_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$ полную ферритизацию обеспечивает температура 1270 °C, т. е. гораздо большая, чем для гексаферрита $BaFe_{12}O_{19}$ (1150 °C). Поэтому в случае высокодисперсной системы частиц ферритизация была проведена в атмосферной среде при более высокой температуре, а именно в области 900–1000 °C, тогда как ферритизация нанодисперсного порошка феррита бария обычно проводится при 800 °C. Разложение продуктов криохимического синтеза и последующий процесс ферритизации проводились в алундовых тиглях с насыпным слоем шихты (4–7 мм), помещенных в высокотемпературный муфельный нагреватель.

С целью ограничения роста размера частиц температура отжига поддерживается равной 900 °С, что является предельно низким значением, обеспечивающим полную ферритизацию состава [Кузьмичева и др., 2011]. Качество сублимационной сушки определяют по отсутствию следов «подплавления» в высушенном продукте. Полученная смесь солей подвергается дериватографическому анализу, который дает возможность определить этапы фазообразования в процессе синтеза ферритов в зависимости от температуры.

Оценка качества порошковых образцов проводилась с использованием различных методов. Исследования фазового состава и структуры синтезированных материалов проводились с помощью рентгеновского дифрактометра типа STOE (DTOE&Cie GmbH, Германия) на СоКα-излучении, мессбауэровской спектроскопии и электронной микроскопии. Дифрактограммы расшифровывались с использованием базы данных PDF-2JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction Standarts). Мессбауэровские спектры получены в геометрии пропускания через образец гамма-излучения от источника гаммаквантов Со57 в матрице родия, движущегося с ускорением "треугольной" формы. микроструктуры и элементный анализ проводились с помощью Исследования электронного микроскопа типа Selmi ПЭМ-125К (Selmi, Украина). Магнитные характеристики (параметры петли гистерезиса, намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила) измерялись с использованием вибрационного магнитометра.

Мессбауэровские исследования подтверждают принадлежность синтезированных нанокристаллов Ca_{0.5}Ba_{0.5}Fe₁₂O₁₉ к гексагональному ферриту структурного типа М. На рис. 2 приведены экспериментальные мессбауэровские спектры нанокристаллического порошка Ca_{0.5}Ba_{0.5}Fe₁₂O₁₉, полученные при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Математическая обработка экспериментальных мессбауэровских спектров проведена с использованием программы, описанной в работе [Русаков, 1999]. Спектр состоит из набора зеемановских секстетов, возникающих из-за поглощения гамма-квантов изотопами (F57) ионов железа различных кристаллографических позиций. Интенсивности линии в секстетах соотносятся как 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3, что характерно для порошковых образцов. Величины параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ): эффективные магнитные поля. квадрупольные расшепления. изомерные химические сдвиги, рассчитанные из спектра порошка Ca0.5Ba0.5Fe12O19 (рис. 2), аналогичны значениям параметров СТВ для гексагональных ферритов типа М [Bahgat, 2007]. В мессбауэровских спектрах отсутствуют какие-либо дополнительные линии, указывающие на наличие в образце посторонней фазы, а также не наблюдаются линии в области нуля скоростей, принадлежащие парамагнитной или СПМ-фазе.

Для оценки качества полученного порошка как магнитного материала вполне достаточно было установить вид основной кривой намагничивания и определить значение коэрцитивной силы при 300 К. Измерения проводились на термически размагниченном уплотненном (фактор упаковки р ≈ 0.4) порошковом образце с беспорядочно ориентированными частицами в полях до 20 kOe.

При изучении порошковых образцов разной дисперсности и разного состава экспериментально были установлены существенные различия функциональных магнитных параметров для однодоменных частиц нано- и микро- диапазонов. Основной



вклад в механизм формирования данных эффектов вносит структурно-дефектная приповерхностная область с так называемой «скошенной магнитной структурой». В результате на процессы намагничивания и перемагничивания оказывает влияние степень неоднородности магнитной структуры частицы.



Рис. 2. Мессбауэровские спектры системы нанокристаллов $Ca_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$, полученные при 77 (A) и 300 K (B) Fig. 2. Mössbauer spectra of nanocrystals $Ca_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$ obtained in 77 (A) and 300 K (B)

Путем оценки критического суперпарамагнитного объема V_{SO} (H = 0) и сопоставления его с реальным средним объемом hV_i из распределения частиц по размерам была выяснена возможность реализации СПМ-состояния частиц исследуемой системы. Критический объем, при котором частица переходит из магнитостабильного (МС) в СПМ-состояние, определяется из условия равенства энергии магнитной анизотропии частицы и тепловой энергии:

$$KV_{SO} = 25kT$$
 или $H_a I_S V_{SO} = 50kT$. (1)

Здесь K – константа эффективной магнитной анизотропии, I_s – намагниченность в поле анизотропии макроскопического аналога, $H_a = hH_{ai}$, где hH_{ai} – среднее значение из распределения частиц по полям анизотропии. Значение критического объема для T = 300 K равно V_{SO} (300 K) = $1 \cdot 10^{-18}$ cm³, что меньше реального среднего объема частицы, который для диаметра $hd_i = 35$ nm составляет $hV_i = 7 \cdot 10^{-18}$ cm³. Таким образом, при комнатной температуре основная масса частиц исследуемой системы находится в МС-состоянии. Это подтверждается результатами мессбауэровских исследований, позволяющими получить информацию о магнитном состоянии нанодисперсной системы.

С повышением температуры значение критического объема существенно увеличивается (V_{SO} (600 K) = 7 · 10⁻¹⁸ cm³), а, следовательно, – возрастает вероятность перехода частиц в СПМ-состояние. Тем не менее значение среднего объема частиц попрежнему превышает значение критического объема. Для реализации перехода необходимо стимулирующее воздействие внешнего магнитного поля, так как в присутствии поля критический объем увеличивается согласно формуле:

$$V_{SH} = V_{SO} / (1 - \frac{H}{H_a})^2$$
 (2)

Согласно теоретическим модельным представлениям, развитым в работе [Ketov et al., 2006], на переход системы однодоменных частиц указывает наличие максимума на

температурной зависимости намагниченности. Характер полученных для системы нанокристаллов $Ca_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$ экспериментальных зависимостей удельной намагниченности σ от температуры для значений магнитного поля 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 kOe (рис. 3) полностью отвечает теоретической трактовке для диапазона малых полей ($H \ll H_a$).



Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности при фиксированных значениях внешнего магнитного поля ($H \ll H_a$). H, kOe: 1–1.0, 2–1.5, 3–2.0, 4–3.0. На вставке – изменение намагниченности в зависимости от температуры во внешнем магнитном поле H = 5 kOe при нагревании и охлаждении

Fig. 3. Temperature dependence of specific magnetization at fixed values of external magnetic field $(H \ll H_a)$. *H*, kOe: 1–1.0, 2–1.5, 3–2.0, 4–3.0. On the insert-change of magnetization depending on temperature in an external magnetic field H = 5 kOe at heating and cooling

С помощью экспериментальных исследований температурных зависимостей намагниченности в малых полях ($H \ll H_a$) в высокотемпературной области обнаружен размерный эффект, связанный с изменением магнитного состояния частиц с объемами, близкими к критическому. С точки зрения перспективы использования частиц данного феррита в качестве магнитных наноагентов в медицинских технологиях представляет интерес дальнейшее выяснение оптимальных условий формирования СПМ-состояния частиц непосредственно в терапевтической области температур.

В табл. 1 приведены функциональные параметры и характеристика порошковых ферритовых материалов при 300 К, полученных с использованием двух различных технологий.

Как ИЗ представленных в таблице экспериментальных данных, видно криохимическая технология позволила достичь высоких значений функциональных параметров высокодисперсного магнитного материала: коэрцитивной силы, намагниченности насыщения (Is), максимальной магнитной энергии (BH)max. Сочетание этих параметров и улучшенной биосовместимости кальциевого феррита позволяют использовать полученный материал как в технической, так и в медико-фармацевтической практике в виде композиционных ферроэластов.

Повышение коэрцитивной силы и остаточной индукции приводит к возрастанию магнитной энергии. Формирование наноструктурных материалов приводит к изменению как фундаментальных магнитных характеристик веществ, таких как намагниченность насыщения и температура Кюри, так и к повышению коэрцитивной силы. Вследствие этого они находят широкое применение для изготовления магнитов с высокой магнитной энергией методами порошковой металлургии и быстрой закалки.

Таблица 1 Table 1

Основные характеристики и параметры получения порошковых образцов ферритов типа Me²⁺Fe₁₂O₁₉ при 300 К

Basic characteristics and parameters for obtaining the powder samples of the ferrites of the type Me²⁺Fe₁₂O₁₉ at 300 K

Nº	Технология	Me ²⁺	Дисперсность	Н _с , кЭ	$I_s, \Gamma c$	(BH) _{max} , Гс*Э
1	Соосаждение из расплава	Ва	микро-	2,04	330	9,4
2	Криохимичес- кая	Ba	нано-	2,15	317	9,0
3		$Ca_{0,5}Ba_{0,5}$	нано-	3,98	217	4,6
4		$Ca_{0,5}Ba_{0,5}$	нано+ микро	2,89	281	8,45

На характер изменения коэрцитивной силы влияют два фактора. Первый фактор – размер частиц, второй фактор – начальные стадии рекристаллизации феррита.

Увеличение остаточной намагниченности нанокристаллического сплава может быть вызвано обменным взаимодействием между намагниченностью зерен, размер которых меньше ширины междоменной границы.

Увеличение остаточной намагниченности нанокристаллического сплава может быть вызвано обменным взаимодействием между намагниченностью зерен, размер которых меньше ширины междоменной границы.

В зависимости от технологии изготовления, химического состава и размеров частиц можно изменять магнитные свойства порошков в широких пределах.

Магнитная энергия пропорциональна произведению *B_r* на *H_c*. Величина *B_r* ограничена магнитным насыщением ферромагнетика (железа).

Заключение

Таким образом, криохимическая технология обеспечивает высокую степень химической однородности многокомпонентной исходной ферритообразующей смеси. Это в свою очередь создает условия сверхструктурного упорядочения ионов кальция и бария в нано- и микро- кристаллах.

Изучение фундаментальных свойств синтезированных порошков позволяет установливать механизмы их формирования и возможности управления ими, выбирая наиболее эффективные методы создания микро- и нано- размерных магнитных порошков с заданными характеристиками.

Список литературы References

1. Генералов М.Б. 2006. Криохимическая нанотехнология. М., ИКЦ «Академкнига», 325 с. Generalov M.B. 2006. Cryochemical nanotechnology. M., ICC «Akademkniga», p. 325 (in Russia).

2. Кузьмичева Т.Г., Ольховик Л.П., Голубенко З.В. и др. 1999. Национальн. Академия наук Украины. Институт проблем материаловедения им. И.Н. Франкевича. Нанокристаллические материалы. Киев: Изд-во ХГУ. С. 14.

Kuzmicheva, T. G., Olkhovyk L. P., Golubenko, Z. V. et al. 1999. National. academy of sciences. Institute of materials science. I.N. Frankevich. Nanocrystalline material. [National Academy of Sciences of Ukraine. Institute for Problems of Materials Science. I.N. Frankevich. Nanocrystalline materials]. Kiev: Isdo KSU. P.14.

3. Кузьмичева, Т.Г., Мозуль К.А., Ольховик Л.П., Шуринова Е.В., Блажевич С.В., Черников С.В., Камзин А.С. 2011. Магнитные свойства нанодисперсных ферритовых порошков с криохимической предысторией. ФТТ, Т. 53, № 11: 2169–2174.

Kuz'micheva, T.G., Mozul' K.A., Ol'khovik L.P., Shurinova E.V., Blazhevich S.V., Chernikov S.V., Kamzin A.S. Magnetic properties of nanodispersed ferrite powders with a cryochemical history. FTT, V. 53, № 11: 2169–2174 (in Russia). 4. Патент 1724584 Украина. МКИ СО1, G49/00. Кузьмичева Т.Г., Ольховик Л.П., Шабатин В.П., № 4843538; зарег. 29.06.93. Бюл. № 13. Patent 1724584 Ukraine, MKI C01, G49/00. Kuzmicheva T.G., Olkhovik L.P., Shabatin V.P., № 4843538; zareg. 29.06.93. Bul. No. 13. 5. Патент 54514 Украина. Ольховик Л.П., Борисова Н.М., Ткаченко Н.В., Мозуль К.А., Блажевич С.В., Кузьмичева Т.Г., Черников С.В., Камзин А.С. № U 2010 06455; зарег. 27.05.2010. Бюл. № 21. Patent 54514 Ukraine. Olkhovyk L.P., Borisov N.M., Tkachenko N.V., Mozul K.A., Blazhevich S.V., Kuz'micheva T.G., Chernikov S.V., Kamzin A.S. № U 2010 06455; zareg. 27.05.2010. Bul. No. 21. 6. Примак Ю.Н., Ткаченко Н.В. 2008. Вісн. XHУ. Сер. Фізика 821, 113. Primak Yu. N., Tkachenko N. 2008. In. Vicn. HENNA. Ser. Fizika 821, 113. Русаков В.С. 1999. Изв. РАН. Серия физика. Т. 63. № 7: 1389. Rusakov V. S. 1999. Izv. Russian Academy of Sciences, Series physics. Vol. 63, № 7: 1389. 8. Bahgat M., Radwan M., Hessien M.M. 2007. J. Magnetism and Magnetic Materials. V. 310, № 1:107. 9. Feng Q. 2006. IEEE Transactions on Magnetics. V. 42. № 8: 1940. 10. Haijun Z., Zhichao L., Chenliang M. et al. 2003. Materials Chem. and Phys, V. 80. № 1: 129. 11. Heegn H., Trinkler M., Langbein H., Crystal Research and Technology, 2000, V. 35, № 3: 255. 12. Kenfack F., Langbein H. Crystal Research and Tech nology. 2006. V. 41. № 8: 748. 13. Ketov S.V., Yagodkin Y.D., Lebed A.L. et al. 2006. J. Mag netism and Magnetic Materials, V. 300, № 1. 14. Lisjak D., Drofenik M. 2006. J. European Ceramic Soc., V. 26: 3681. 15. Litsardakis G., Manolakis I., Efthimiadis K. J. 2007. Allovs and Compounds, V. 427, № 1. 2: 194. 16. Nam J.H., Park S.J. 2006. J. Ceramic Processing Research, V. 7, № 2: 122. 17. Popa P., Rezlescu E., Doroftei C., Rezlescu N. 2005. J. Op toelectronics and Advanced Materials, V. 7, № 3: 1553. 18. Ren P., Guan J., Cheng X. Materials Chem. and Phys. 2006. V. 98. № 1: 90. 19. Rosler S., Wartewig P., Langbein H. Crystal Research and Technology. 2003. V. 38. № 11: 927. 20. Singh A., Narang S.B., Singh K. et al. 2006. EPJ Appl. Phys, V. 33, № 3: 189. 21. Yu H.:F., Lin H.:Y. J. Magnetism and Magnetic Materials. 2004. V. 283. № 2, 3. 22. Zahi S., Hashim M., Daud A.R. 2007. J. Magnetism and Magnetic Materials, V. 308, № 2: 177. 23. Zvman Z.Z., Tkachenko M.V., Ol'khovik L.P., Debukh N.V. 2007. Int. Conf. «Fuctional Materials». Crimea, Ukraine: 503. 24. Zyman Z.Z., Tkachenko M.V., Polevodin D.V., Matter J. 2008. Sci.: Mater. Med. 19, 2819.

Ссылка для цитирования статьи Reference to article

Кузьмичева Т.Г. 2019. Изучение свойств высокодисперсных ферритовых материалов для создания биосовместимой среды. Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика. 51 (2): 295–302. Doi: 10.18413/2075-4639-2019-51-2-295-302.

Kuzmicheva T.G. 2019. The study of the properties of highly dispersed ferrite materials to create a biocompatible environment. Belgorod State University Scientific Bulletin. Mathematics. Physics. 51 (2): 295–302 (in Russian). Doi: 10.18413/2075-4639-2019-51-2-295-302.