

УДК 538.911, 541.68

# Карбид вольфрама на субнаноуровне: атомная структура, электронные состояния, механические свойства

В.Г. Заводинский

Учреждение Российской академии наук Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, 680042, Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153  
E-mail: vzavod@mail.ru

Поступила в редакцию: 12.03.2010

Принята в печать: 14.07.2010

Методами теории функционала электронной плотности и псевдопотенциала изучены атомная структура, электронные состояния и механические свойства наночастиц WC размером 1 нанометр и менее. Обнаружено, что самые малые частицы (содержащие менее 15 атомных пар WC) обладают кубоподобной структурой типа NaCl. В области 10–20 пар WC-частицы с кубической и тригональной структурой имеют примерно равные энергии, однако их внутренняя атомная структура сохраняет свойственную для NaCl характер чередования атомов W и C. Тригональная частица WC<sub>15</sub> была использована для изучения прочности на разрыв и сопротивления сжатию. Оказалось, прочность наночастицы намного превышает прочность массивного материала. Вакансии W и C снижают прочность частиц, однако атомы кобальта, внедряясь в вакансионные позиции, могут восстанавливать прочность наночастиц и их сопротивление сжатию почти до величин, характерных для бездефектного случая. Плотность электронных состояний наночастиц WC имеет вид, близкий к плотности состояний массивной кубической фазы карбида вольфрама, обладая металлическим характером с высокой плотностью вблизи уровня Ферми.

## TUNGSTEN CARBIDE ON SUBNANOSCALE LEVEL: ATOMIC STRUCTURE, ELECTRONIC STATES, AND MECHANICAL PROPERTIES

The atomic structure, electronic states, and mechanic properties of WC nanoparticles (the size one nanometer or less) are studied by methods of the density functional theory and pseudopotentials. It was found that the very small particles (having less 15 atomic WC-pairs) have a cube-like structure similar to NaCl. In the interval of 10–20 atomic WC-pairs, the cubic and trigonal particles have approximately the same energies, however, their internal atomic structures keep a NaCl-like character of W and C atomic ordering. The WC<sub>15</sub> trigonal particle was used to study the tensile strength and the resistivity for compression. It was found that the tensile strength of the nanoparticle exceeds the tensile strength of bulk material very much. Tungsten and carbon vacancies reduce the tensile strength of nanoparticles, however, cobalt atoms, being incorporated into vacancy sites, can restore the tensile strength and the resistivity of compression almost to the value of a faultless case. The densities of electronic states for WC nanoparticles look very like the densities of states for the bulk cubic phase of tungsten carbide having the metallic character with a high density near to the Fermi level.

### ВВЕДЕНИЕ

Твердые сплавы на основе карбида вольфрама (кристаллиты WC внутри матрицы Co) широко используются как материал для режущего инструмента. Недавние исследования показывают, что рабочие характеристики твердых сплавов существенно улучшаются при уменьшении размеров кристаллитов до 300–500 нм [1–4]. Однако природа такого изменения неясна. Более того, неясно, как изменятся свойства твердых сплавов при дальнейшем уменьшении кристаллитов WC. Кроме того, отсутствует информация об атомной и электронной структуре наночастиц WC и об их механических свойствах. Показано [5, 6], что наночастицы с размерами 300–500 нм имеют треугольную внешнюю форму, однако их внутренняя атомная структура неизвестна. Отдельный вопрос связан с кобальтом. Исследования границы WC/Co с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии показывают [7], что кобальт может проникать внутрь кристаллитов WC. Спрашивается: ограничена ли его роль только цементирующей функцией или кобальт активно влияет на механические свойства карбида вольфрама?

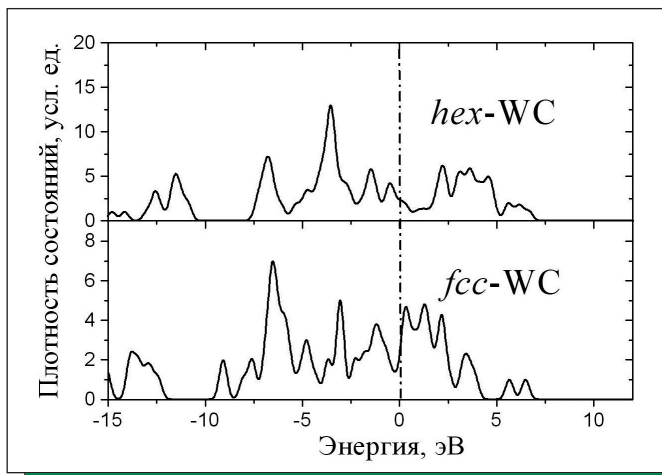
Данная работа посвящена квантово-механическому (из первых принципов) моделированию наночастиц карбида вольфрама и изучению их электронной структуры и механических свойств. К сожалению, моделирование из первых принципов наночастиц WC тех размеров, которые представляют прямой интерес для технологии (50–100 нм), на сегодняшний день невозможно технически, поэтому я был вынужден ограничиться изучением частиц WC<sub>N</sub> (N = 2–40) размером до одного нанометра. Однако из общих физических соображений можно надеяться, что полученные в данной работе результаты будут полезны для понимания и предсказания свойств более крупных наночастиц WC.

### МЕТОД И ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Полная энергия, электронная структура и механические свойства наночастиц WC были рассчитаны с помощью программного пакета FHI96spin, который является модификацией пакета FHI96md [8], ранее использованного для многих систем, включая наночастицы переходных металлов и их соединений [9–12]. Этот пакет основан на спин-поляризованной версии теории функционала электронной плотности [13, 14], методе псевдопотенциала [15] и использовании набора плоских волн. В данной работе я использовал псевдопотенциалы углерода и кобальта, построенные с помощью пакета FHI98PP [16] по схеме Труллера-Мартинса [17], однако для вольфрама была применена схема Хаманна [18]. Все эти потенциалы являются сепарабельными, трансферабельными и нормо-сохраняющими. Они проверены на отсутствие так называемых «ложных» состояний (ghost states) и использованы для тестового определения равновесных параметров решетки и объемного модуля упругости. Параметры псевдопотенциала приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1 | Критические радиусы для s, p и d компонент ( $r_s, r_p, r_d$ ) и тип локальной части ( $l_{loc}$ ) псевдопотенциалов

Элемент	$r_s, \text{Å}$	$r_p, \text{Å}$	$r_d, \text{Å}$	$l_{loc}$
W	1.57	1.78	0.88	s
C	1.50	1.50	1.50	d
Co	2.18	2.92	2.18	s



**РИСУНОК 1** | Рассчитанные плотности состояний для массивного гексагонального (hex-WC) и кубического (fcc-WC) карбида вольфрама. Вертикальная пунктирная линия означает уровень Ферми

Во всех случаях для учета обменно-корреляционного взаимодействия применялась аппроксимация обобщенных градиентов (generalized gradient approximation) [19] и выполнялась оптимизация атомной геометрии. Равновесные параметры решетки и модули упругости рассчитывались с использованием уравнения состояния Мурнагама [20].

Поскольку пакет FHI96spin работает с периодическими волновыми функциями, для исследования наночастиц использовалась кубическая суперячейка размером 30 а.е. (1 а.е. равна 0.0529 нм), достаточно большая для изучения наночастиц с числом пар WC до 40, как одиночных, невзаимодействующих частиц. В большинстве случаев (за исключением объемных вычислений) я использовал только одну точку зоны Бриллюэна, а именно Гамма-точку (0, 0, 0). Для объемных вычислений были использованы схемы (3×3×3 и 5×5×5) Монкорста-Пака [21] с числом *k*-точек до 27. Энергия обрезания набора плоских волн составляла 40 Ry. Самосогласование по энергии происходило с точностью 0.005 эВ.

**МАССИВНЫЙ WC**

Структура массивного карбида вольфрама хорошо известна. Гексагональный WC существует ниже 2525 °С, а выше этой температуры стабилен кубический fcc WC со структурой типа NaCl [22].

Для hex-WC я нашел равновесную постоянную решетки  $a = 2.92 \text{ \AA}$ , энергию когезии  $E_{\text{coh}} = 9.69 \text{ эВ}$  и объемный модуль упругости  $B = 388 \text{ ГПа}$ . Экспериментальные величины равны  $a = 2.91 \text{ \AA}$ ,  $E_{\text{coh}} = 8.34 \text{ эВ}$ , and  $B = 331 \text{ ГПа}$  [23]. Опубликованные теоретические данные лежат интервалах 2.88–2.92 Å, 379–413 ГПа и 8.14–9.72 эВ, соответственно [24].

Для кубического fcc-WC вычисленные величины постоянной решетки и энергии когезии равны  $a = 4.39 \text{ \AA}$  и  $E_{\text{coh}} = 8.89 \text{ эВ}$ . Соответствующие опубликованные величины равны 4.29–4.38 Å и 7.71–9.46 эВ [23].

Кроме того, я рассчитал плотности электронных состояний (ПЭС) (рис. 1). Кривые ПЭС для fcc hex-WC и fcc-WC выглядят очень похоже на результаты, приведенные в других теоретических работах [23, 25, 26]. Главное отличие fcc-ПЭС от hex-ПЭС заключается в различных величинах плотности состояний на уровне Ферми. А именно: в гексагональном случае уровень Ферми расположен вблизи минимума кривой, а в кубическом случае – вблизи максимума.

**АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ**

Существует экспериментальная и теоретическая информация [5, 27–31], что нанокристаллы карбида вольфрама скорее треугольные, чем гексагональные. Однако неизвестно, какова атомная структура наночастиц WC, каковы их электронные и иные свойства.

Я исследовал стехиометрические частицы с числом (*N*) пар WC от 2 до 40, сравнивая их энергию связи, приходящуюся на одну пару WC. Прежде всего я обнаружил, что связи типа NaCl предпочтительны для всех изученных частиц. Гексагональные частицы с расположением атомов W и C, как в массивном hex-WC (послойно), нестабильны и имеют тенденцию самопроизвольно перестраиваться в частицы с тригональной симметрией и упорядочением типа NaCl. Тригональные частицы конкурируют с кубическими: при  $N < 15$  выгодны кубические частицы, а при  $N > 15$  становятся выгодными тригональные. Атомные схемы типичных частиц с кубической и тригональной симметрией показаны на рис. 2А, Б, а зависимость энергии связи от структуры и размера частиц отображены на рис. 3.

Несмотря на то что связывание атомов W и C в наночастицах имеет тот же самый тип NaCl, что и в объемном fcc-WC, длины этих связей отличаются от кристаллических. Например, в отрелаксированной тригональной частице WC<sub>15</sub> расстояния W-C варьируются от 1.98 Å до 2.20 Å, а в кубической частице WC<sub>24</sub> они равны 1.98 Å в углах частицы и возрастают до 2.40 Å с приближением к центру. В целом, средние расстояния W-C ( $d(W-C)_{\text{av}}$ ) в тригональных частицах меньше, чем в кубических (см. табл. 2). Кроме того, в тригональных частицах средние расстояния W-C быстро сходятся к 2.04 Å, в то время как в кубических частицах они имеют тенденцию возрастать до объемной величины 2.20 Å. Возможно, в этом заключается главная причина того, что с увеличением размеров частиц тригональные частицы становятся более выгодными.

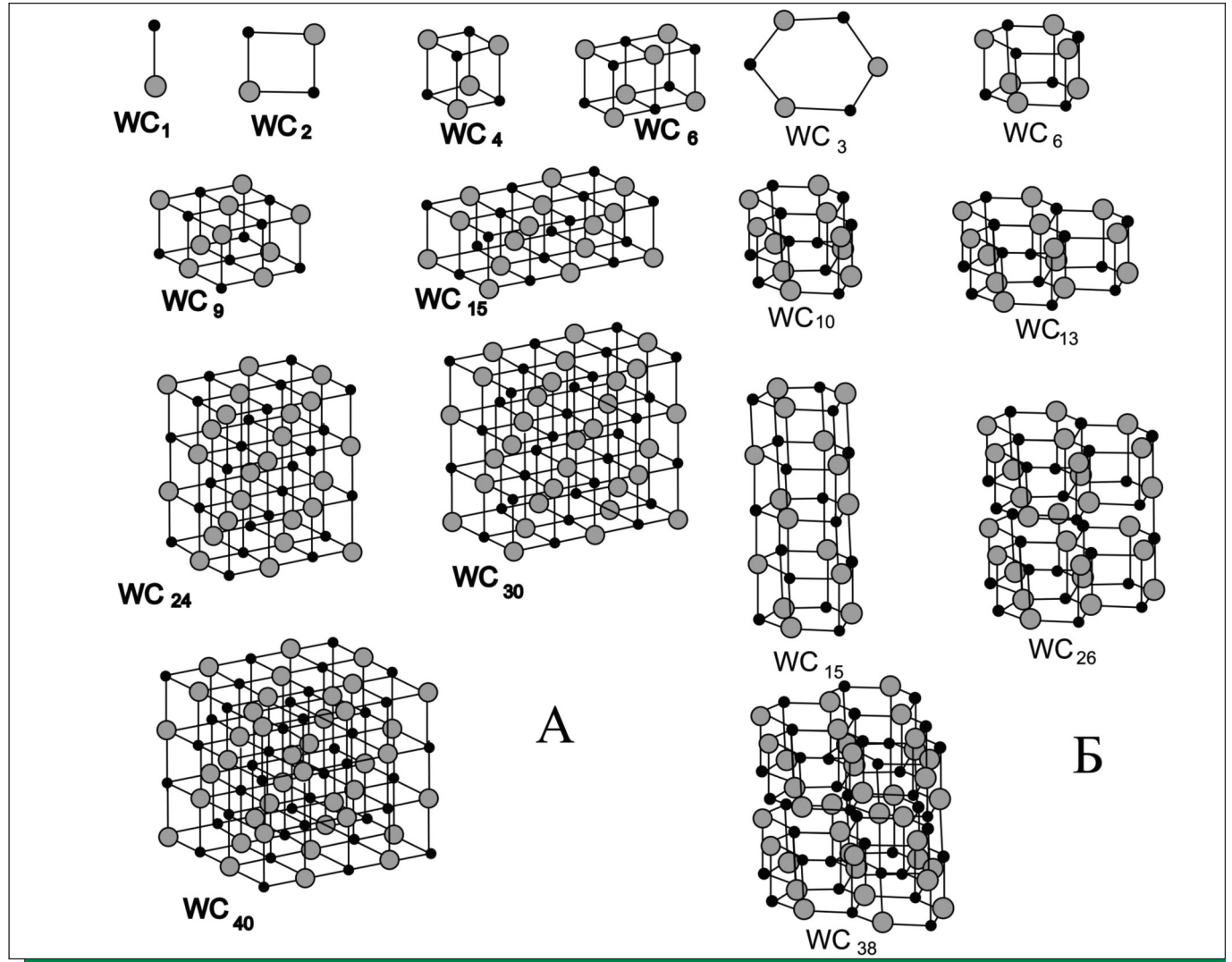
Электронная структура наночастиц WC представлена на рис. 4. Все построенные плотности состояний (ПС) выглядят похожими на ПС массивного fcc-WC, показанную выше на рис. 1 и имеющую уровень Ферми недалеко от локального максимума плотности состояний. Можно предположить, что природа такого сходства лежит в сходстве типа связей атомов W и C в наночастицах (как в тригональных, так и в кубических) с типом связей в объемном fcc-WC. Во всех этих случаях это тип NaCl.

**ВЛИЯНИЕ КОБАЛЬТА**

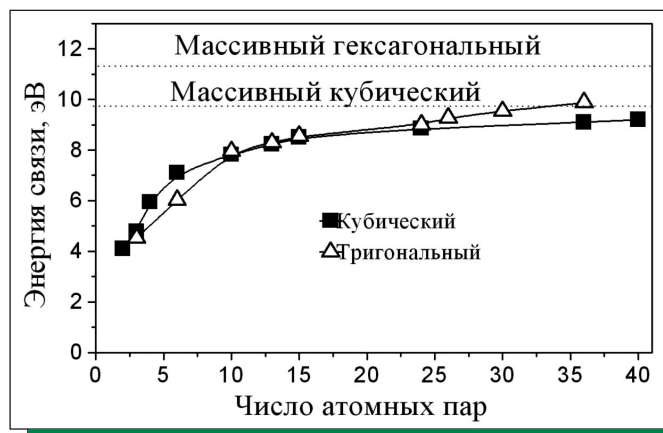
Прочность является одной из наиболее важных механических характеристик карбида вольфрама как материала для режу-

**ТАБЛИЦА 2** | Средние длины связей W-C ( $d(W-C)_{\text{av}}$ ) в кубических и тригональных частицах WC

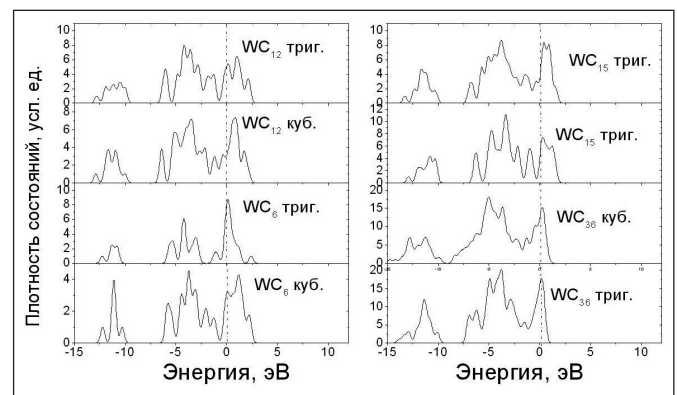
	WC <sub>6</sub>		WC <sub>15</sub>		WC <sub>24</sub>		WC <sub>36</sub>	
	Куб.	Тригон.	Куб.	Тригон.	Куб.	Тригон.	Куб.	Тригон.
$d(W-C)_{\text{av}}$ , Å	2.07	1.98	2.11	2.04	2.12	2.04	2.13	2.04



**РИСУНОК 2** | Атомные схемы наночастиц WC с кубической (А) и тригональной (Б) структурой. Малые черные кружки – атомы углерода, большие серые – атомы вольфрама



**РИСУНОК 3** | Зависимость энергии связи (на одну атомную пару WC) от структуры и размера наночастицы WC



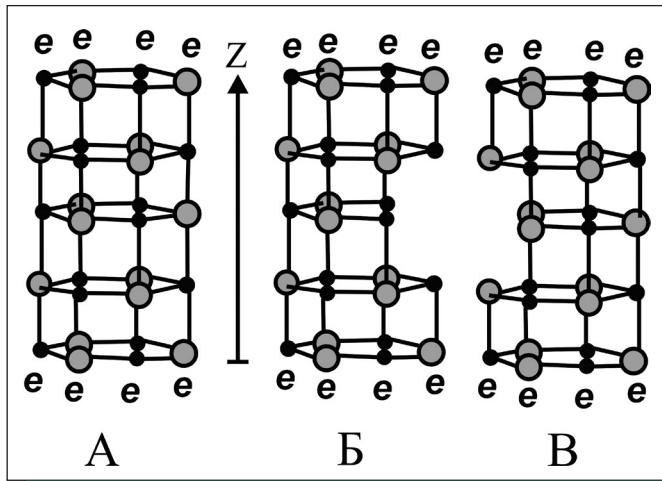
**РИСУНОК 4** | Плотности состояний для кубических и тригональных наночастиц WC. Вертикальные пунктирные линии обозначают уровень Ферми

щих инструментов. Поскольку тригональные частицы более стабильны при реальных размерах, то при исследовании прочности я ограничился именно этим случаем. А именно, для исследования была выбрана частица WC<sub>15</sub>.

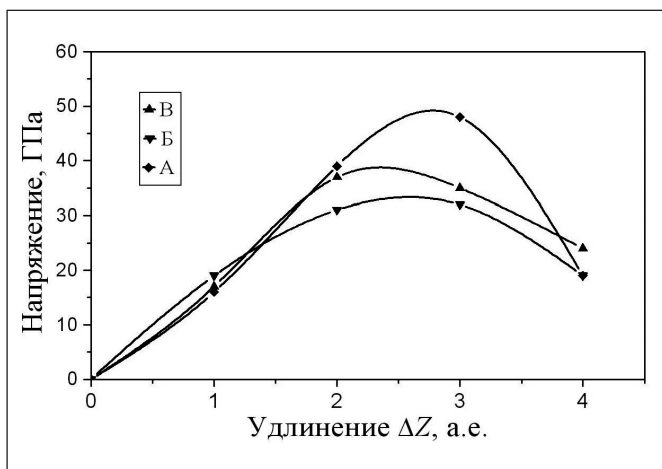
Для нахождения предела прочности на разрыв я удлинял шаг за шагом частицу WC<sub>15</sub> вдоль направления Z, фиксируя

каждый раз координаты крайних атомов и давая возможность релаксировать всем остальным атомам (рис. 5). Величина напряжения  $T$  вычислялась при этом через производную полной энергии  $E$  как функции  $z$ :

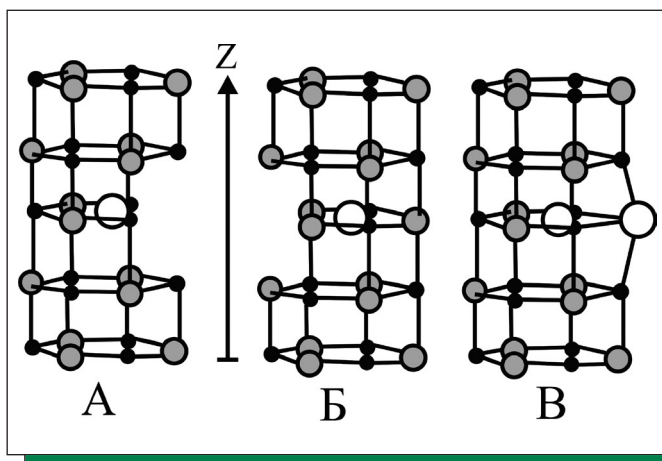
$$T = \frac{dE}{dz} \cdot \frac{1}{S},$$



**РИСУНОК 5** | Атомные схемы, использованные для исследования напряжения разрыва тригональной частицы  $WC_{15}$ . А) идеальная частица; Б) частица с W-вакансией; В) частица с C-вакансией. Вертикальная стрелка Z представляет направление удлинения, символы e – отмечают краевые атомы



**РИСУНОК 6** | Зависимость напряжения от удлинения тригональных частиц  $WC_{15}$ . А) идеальная частица; Б) частица с W-вакансией; В) частица с C-вакансией



**РИСУНОК 7** | Атомные схемы, использованные для исследования напряжения разрыва тригональной частицы  $WC_{15}$ , легированной кобальтом: белые кружки – атомы кобальта. А) частица с W-вакансией и одним атомом кобальта внутри; Б) частица с C-вакансией и одним атомом кобальта внутри; В) частица с W-вакансией и двумя атомами кобальта – один внутри, другой снаружи

где  $S$  – площадь поперечного сечения частицы в плоскости  $XU$ .

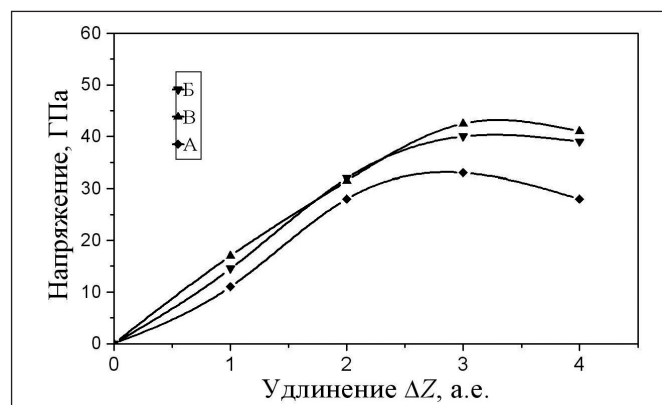
Зависимость напряжения как функции удлинения  $\Delta Z$  для идеальной частицы представлена на рис. 6 (кривая А). Максимум этой зависимости соответствует 48 ГПа, что значительно больше известных величин для массивного карбида вольфрама (0.3–0.4 ГПа) и для твердых сплавов на его основе (0.5–2.0 ГПа). На этом же рисунке представлены результаты аналогичных расчетов для частиц с вакансиями: кривая Б – с W-вакансией; кривая В – с C-вакансией. Можно видеть, что вакансии уменьшают предел прочности, однако это влияние не слишком значительное: коэффициент снижения предела прочности не превышает 0.7–0.8. Т.е. дефектные наночастицы достаточно хорошо сохраняют свою прочность.

В твердых сплавах WC/Co частицы карбида вольфрама окружены атомами кобальта. Если частицы WC имеют некие поверхностные дефекты (в нашем случае вакансии), атомы кобальта могут взаимодействовать с ними и даже проникать в поверхностные слои частицы, как это отмечается в экспериментальных исследованиях [7]. Некоторые примеры такой ситуации продемонстрированы на рис. 7, где в случаях А) и Б) атомы кобальта проникают внутрь частицы WC через вакансии W и C, соответственно, а в случае В) один атом кобальта проникает внутрь частицы, а второй атом Co заполняет вакансию. При этом в случае А) атом Со проникает внутрь частицы безбарьерно, а в случае Б) высота энергетического барьера достаточно мала (около 0.5 эВ). На рис. 8 изображена зависимость напряжения от удлинения частицы  $WC_{15}$  для этих трех случаев.

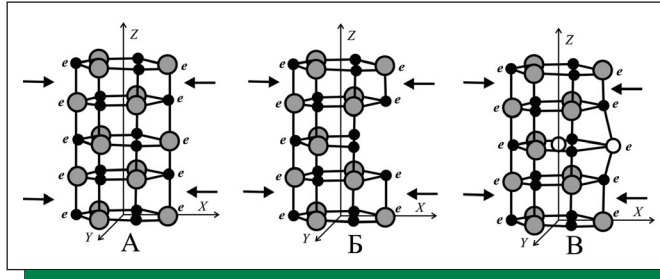
Из сравнения рис. 8 и рис. 6 ясно, что атомы кобальта могут увеличивать предел прочности дефектных частиц WC, доводя его до 90 % от величины, характерной для бездефектного состояния. Другими словами, кобальт может залечивать некоторые поверхностные дефекты частиц WC, улучшая их свойства.

Поскольку речь идет о твердых материалах, естественно сделать особый акцент на их твердости. Однако твердость является технической характеристикой и не имеет точного физического эквивалента. Невозможно напрямую сравнить твердость массивного материала и наночастиц. К тому же, в данной работе нас интересовала не сама твердость наночастиц, а то влияние, какое на нее оказывают дефекты. Поэтому я исследовал способность наночастицы  $WC_{15}$  сопротивляться сжатию, уделяя особое внимание влиянию на этот процесс атомов кобальта.

Схема исследования ясна из рис. 9. Тригональная частица  $WC_{15}$  (А – идеальная, Б – имеющая W-вакансию, В –



**РИСУНОК 8** | Зависимость напряжения от удлинения тригональной частицы  $WC_{15}$ , легированной кобальтом. А) частица с W-вакансией и одним атомом кобальта внутри; Б) частица с C-вакансией одним атомом кобальта внутри; В) частица с W-вакансией и двумя атомами кобальта – один внутри, другой снаружи



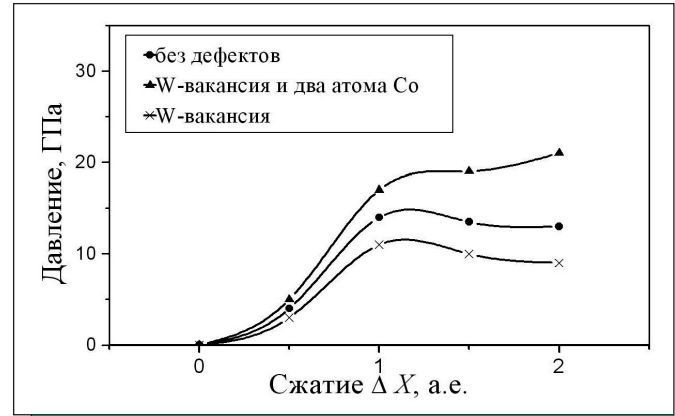
**РИСУНОК 9** | Схема изучения реакции частицы  $WC_{15}$  на сжатие: А) идеальный случай; Б) W-вакансия; В) случай с W-вакансией и двумя атомами кобальта

имеющая W-вакансию и легированная двумя атомами кобальта) сжималась в направлении  $X$  перпендикулярно плоскости  $YZ$ . Атомные схемы для идеальной, имеющей вакансию и легированной частицы взяты такие же, как и при изучении предела прочности. Граничные атомы (помеченные символом  $e$ ) сдвигались перед каждым шагом вычислений и фиксировались во время данного шага вычисления, в то время как остальные атомы могли свободно релаксировать. Величина давления, действующего на частицу, вычислялась через производную полной энергии  $E$  как функции  $x$ :

$$P = \frac{dE}{dx} \cdot \frac{1}{S_{YZ}},$$

где  $S_{YZ}$  — площадь сечения частицы в плоскости  $YZ$ .

Зависимость давления  $P$  от сжатия  $\Delta x$  для всех изученных случаев показана на рис. 10. Легко видеть, что вакансионный дефект делает наночастицу менее твердой, однако наночастица, содержащая вакансию, залеченную кобальтом, может сопротивляться сжатию примерно в полтора раза сильнее, чем



**РИСУНОК 10** | Зависимость давления от сжатия тригональной частицы  $WC_{15}$ : А) идеальный случай; Б) W-вакансия; В) случай с W-вакансией и двумя атомами кобальта

идеальная частица. Другими словами, можно сказать, что кобальт в твердом сплаве WC/Co не только играет роль цементирующей связки, но может проникать в приповерхностные слои кристаллитов WC и повышать их твердость.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантово-механические вычисления подтверждают, что наночастицы WC размером более нанометра обладают тригональной симметрией. Предел прочности на разрыв для наночастиц оказывается в 10–15 раз больше, чем для массивного материала. Атомы кобальта могут залечивать некоторые поверхностные дефекты частиц WC и улучшать их механические свойства. ■

*Работа поддержана Президиумом ДВО РАН и РФФИ (грант № 08-02-98500).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schubert W.D., Bock A., Lux B. // General aspects and limits of conventional ultrafine WC powder manufacture and hard metal production. Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 1995. V. 13. P. 281–286.
- Jia K., Fischer T.E., Gallois B. // Microstructure, hardness and toughness of nanostructure and conventional WC-Co composites. Nanostruct. Mater. 1998. V. 10. P. 875–891.
- Kim B.K., Ha G.H., Lee D.W., Lee G.G., Ahn I.S. // Chemical processing of nanostructured cemented carbide. Advanced Performance Materials. 1998. V. 5. P. 341–352.
- Ferreira J.A.M., Pina Amaral M.A., Antunes F.V., Costa J.D.M. // A study on the mechanical behavior of WC/Co hard metals. Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 2009. V. 27. P. 1–8.
- Christensen M., Wahnström G., Alibert C., Lay S. // Quantitative analysis of WC grain shape in sintered WC-Co cemented carbides. Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 066105–066108.
- Delanoe A., Lay S. // Evolution of the WC grain shape in WC-Co alloys during sintering: Effect of C content. Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 2009. V. 27. P. 140–148.
- Yamamoto T., Ikuhara Y., Watanabe T., Sakuma T., Taniuchi Y., Okada K., Tanase T. // High resolution electron microscopy study in  $Cr_3C_2$ -doped WC-Co. Journ. of Materials Science. 2001. V. 36. P. 3885–3890.
- Beckstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M. // Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics. Comp. Phys. Commun. 1997. V. 107. P. 187–205.
- Dabrowski J., Mussig H.-J., Zavadinsky V.G., Baierle R., Caldas M.J. // Mechanism of dopant segregation to  $SiO_2/Si(001)$  interfaces. Phys. Rev. B 2002. V. 65. P. 245–305.
- Zavadinsky V.G. // The mechanism of ionic conductivity in stabilized cubic zirconia. Phys. Solid State. 2004. V. 46(3). P. 453–457.
- Zavadinsky V.G., Chibisov A.N. // Zirconia nanoparticles and nanostructured systems. J. Phys.: Conf. Ser. 2006. V. 29. P. 173–176.
- Заводинский В.Г. // Квантово-механическое исследование упругих свойств наночастиц и процессов их агломерации. Российские нанотехнологии. 2008. Т. 2. № 11–12. С. 58–62.
- Hohenberg H., Kohn W. // Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. 1964. V. 136. P. B864–B871.
- Kohn W., Sham J.L. // Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev. 1965. V. 140. P. A1133–A1138.
- Cohen M.L., Heine V. Pseudopotential theory of cohesion and structure. In Solid State Physics. New York: Academic Press. 1970. V. 24. P. 250.
- Fuchs M., Scheffler M. // Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density functional theory. Comp. Phys. Commun. 1999. V. 119. P. 67–165.
- Troullier N., Martins J.L. // Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 1993–2006.
- Hamann D.R. // General norm-conserving pseudopotentials. Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 2980–2991.
- Perdew J.P., Wang Y. // Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy. Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 8800–8802.
- Murnaghan F.D. // The compressibility of media under extreme pressures. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1944. V. 30. P. 244–247.
- Monkhorst H.J., Pack J.D. // Special points for Brillouin-zone integrations. Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188–5192.
- Chemical encyclopedia/tungsten carbide <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/813.html>.
- Price D.L., Cooper B.P. // Total energies and bonding for crystallographic structures in titanium-carbon and tungsten-carbon systems. Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 4945–4977.
- Christensen M., Wahnström G. // Co-phase penetration of WC(10  $\bar{1}0$ )/WC(10  $\bar{1}0$ ) grain boundaries from first principles. Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 115415–11525.
- Mattheiss L.F., Hamann D.R. // Bulk and surface electronic structure of hexagonal WC. Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 1731–1738.
- Liu A.Y., Wentzcovitch R.M., Cohen M.L. // Structural and electronic properties of WC. Phys. Rev. B. 1989. V. 38. P. 9483–9489.
- Nabarro F.R.N., Bartolucci Luyckx S., Waghmare U.V. // Slip in tungsten monocarbide: I. Some experimental observations. Materials Science and Engineering: A. 2008. V. 483–484. P. 139–142.
- Nabarro F.R.N., Bartolucci Luyckx S., Waghmare U.V. // Slip in tungsten monocarbide: II. A first-principles study. Materials Science and Engineering: A. 2008. V. 483–484. P. 9–12.
- Kim C.-S., Rohrer G.S. // Geometric and crystallographic characterization of WC surfaces and grain boundaries in WC-Co composites, Interface Sci. 2004. V. 12(1). P. 19–27.
- Shatov A.V., Firtov S.A., Shatova I.V. // The shape of WC crystals in cemented carbides. Mater. Sci. Eng. A. 1998. V. 242. P. 7–14.
- Kim S., Han S.-H., Park J.-K., Kim H.-E. // Variation of WC grain shape with carbon content in the WC-Co alloys during liquid-phase sintering. Scripta Mater. 2003. V. 48(5). P. 635–639.