

## Синтез гетерогенных наноструктур ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> методом химического осаждения из растворов

© Х.А. Абдуллин,<sup>1</sup> С.К. Жумагулов,<sup>1</sup> Г.А. Исмаилова,<sup>1</sup> Ж.К. Калкозова,<sup>1</sup> В.В. Кудряшов,<sup>2</sup> А.С. Серикканов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа (ННЛОТ), Казахский национальный университет им. аль-Фараби,

050040 Алматы, Казахстан

<sup>2</sup> Satbayev University, Institute of Physics and Technology,

050032 Алматы, Казахстан

e-mail: kh.abdullin@physics.kz

Поступило в Редакцию 25 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 28 января 2020 г.

Принято к публикации 3 февраля 2020 г.

Методом химического осаждения из растворов с последующим термическим отжигом получены нанокристаллический оксид кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и композит ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Показано, что в присутствии частиц оксида цинка во время синтеза механизм роста карбонатов кобальта кардинально изменяется, в результате чего меняются фазовый состав, морфология и свойства материала. Проводящие слои, сформированные из композита ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, имеют электрическое сопротивление при комнатной температуре, которое более чем на три порядка ниже сопротивления слоев из Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а газовые датчики из композита ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> продемонстрировали при комнатной температуре значительно более высокую газочувствительность, чем у контрольных датчиков из оксида кобальта.

**Ключевые слова:** композит ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, гетерогенные наноструктуры, низкотемпературный газовый датчик, химическое осаждение из растворов.

DOI: 10.21883/JTF.2020.07.49454.317-19

### Введение

Оксид кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> является полупроводником *p*-типа проводимости, этот материал весьма перспективен для использования в широком круге практических приложений, таких, как электрохимическое расщепление воды и получение водорода [1], электрохимические сенсоры и фотокаталитическое окисление органических загрязнений в воде [2], анодные материалы для литий-ионных батарей [3]. Благодаря тому, что на поверхности Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> может осуществляться широкий спектр обратимых окислительно-восстановительных реакций, оксид кобальта используется в электродах для ассиметричных суперконденсаторов [4].

Как и многие неорганические полупроводники [5], оксид кобальта весьма перспективен для создания газовых сенсоров, и сенсоры на его основе имеют весьма высокую чувствительность и селективность [6,7]. Предложен ряд механизмов чувствительности Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> к различным газам [7,8]. Гетерогенные наноструктуры на основе Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и различных полупроводников как *p*-типа проводимости [6], так и *n*-типа, таких как ZnO [9–14], имеют улучшенные характеристики по газочувствительности и селективности. Созданы газовые детекторы этанола [9] с рабочей температурой 200°C формальдегида [10] в диапазоне температур 160–360°C. В [11] описан датчик на CO и NO<sub>2</sub> с работой при 150°C и выше. Датчик из Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO [12] продемонстрировал чувствительность к ацетону, этанолу и оксиду азота на уровне 100, 500

и 5 ppm соответственно при работе выше 100°C. Созданные на основе системы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO сенсоры в виде наноструктурированных пленок [13] либо полых наночастиц [14] проявляют более высокую чувствительность, чем из оксида кобальта. Во многих работах [10–14] отмечается, что в смесях оксидов ZnO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> из-за присутствия частиц *n*-типа и *p*-типа проводимости образуются *p*–*n*-гетеропереходы, в результате электронная проводимость материала существенно модифицируется, поэтому полученные композитные материалы демонстрируют новые сенсорные характеристики.

Распространенным методом изготовления сенсорных элементов газовых датчиков является нанесение слоя мелкодисперсного газочувствительного материала на подложку, состоящую из изолятора и контактной системы. Такие датчики часто имеют весьма высокое (более 10<sup>9</sup> Ω) электрическое сопротивление при комнатной температуре [8]. Это является, наряду с медленным откликом, существенным препятствием для работы датчиков при комнатных температурах, поэтому типичные рабочие температуры в большинстве случаев составляют от 100 до 400°C. Однако создание датчиков для работы при комнатной температуре является актуальной задачей с точки зрения снижения энергопотребления, обеспечения взрывобезопасной работы и достижения длительного срока эксплуатации [15,16]. В настоящей работе методом химического осаждения из растворов с последующим отжигом получен композитный материал ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, показаны его возможности для создания

низкоомных слоев и газовых датчиков, работающих при комнатной температуре.

## Эксперимент

Порошки ZnO синтезированы методом химического осаждения из водного раствора нитрата цинка Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и уротропина C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>, взятых в эквимолярных количествах, концентрация раствора составляла 0.015 М. Синтез проводился на магнитной мешалке в водяной бане при 95°C в течение 2 h. Порошки оксида кобальта синтезированы также методом химического осаждения из водного раствора нитрата кобальта Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и карбамида CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O, концентрация раствора составляла 0.1 М. Синтез проводился на магнитной мешалке в водяной бане при 95°C в течение 24 h. Полученный после синтеза порошок, согласно рентгенофазовому анализу, представлял собой фазы гидроксидокарбонатов кобальта, которые превращались в оксид кобальта после отжига на воздухе. Выход синтеза составлял ~ 35–45% относительно теоретического.

Образцы композита ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> были синтезированы таким же методом, как и оксид кобальта, при этом перед синтезом в раствор загружался синтезированный ранее порошок ZnO, молярное соотношение цинка к кобальту составляло 1 : 5, раствор перед синтезом обрабатывался в ультразвуковой ванне в течение 1 h. Полученные после синтеза образцы очищались от остатков непрореагировавших прекурсоров путем повторения несколько раз процесса промывки и центрифугирования, затем сушились. Заметим, что в этом случае выход синтеза методом химического осаждения составлял ~ 80% относительно теоретического, т. е. наличие частиц ZnO в реакционном объеме значительно ускоряло синтез.

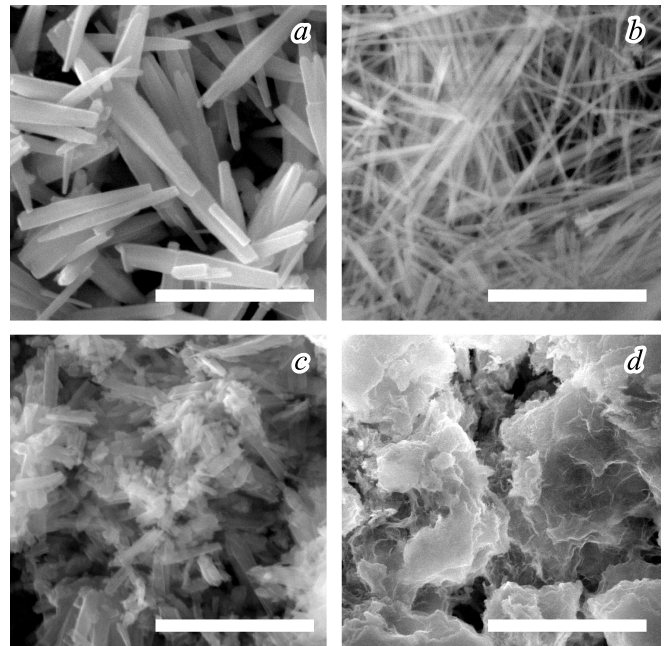
Для создания проводящих слоев из синтезированных материалов около 10 μl суспензии, составленной из Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> или ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (50 mg) в 3 ml этанола, наносилось на керамическую подложку с золотыми электродами с межэлектродным расстоянием 75 μm. Подложки сушились при комнатной температуре на воздухе в течение 3 h и при 110°C в вакууме в течение 15 h.

Газочувствительность датчиков определялась в герметичном кварцевом реакторе в контролируемой атмосфере, которая создавалась с помощью газосмесительного оборудования с контроллерами массового расхода. Измерения проводились при постоянной скорости потока 100 ml/min в атмосфере воздуха либо азота марки о.с.ч. Электронное сопротивление чувствительных слоев регистрировалось с помощью цифрового электрометра Keithley Instruments 6517B или потенциостата Elins P-40X. Морфология полученных образцов ZnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> исследована методом электронной микроскопии с помощью микроскопов Quanta 3D 200i и JEOL 2100. Кристаллическая структура образцов исследована методом широкоугольной рентгеновской дифракции (XRD) с помощью дифрактометра MiniFlex Rigaku.

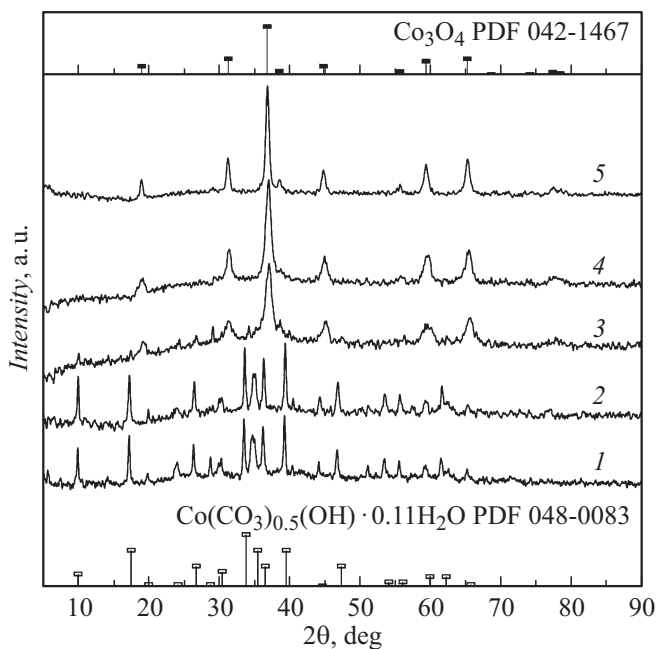
## Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены снимки синтезированных образцов, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Образцы, синтезированные в растворе нитрата цинка (рис. 1, *a*), состоят из наностержней ZnO, о чем свидетельствует рентгенофазовый анализ.

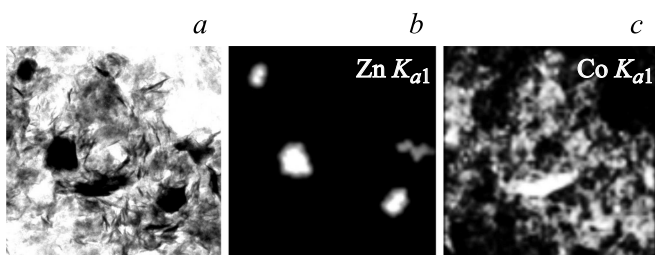
Образцы, синтезированные в растворе нитрата кобальта с карбамидом, представляют собой наностержни (рис. 1, *b*) с поперечными размерами 50 × 60 nm и длиной до 3 μm. На рис. 2 приведены XRD-данные для этих образцов сразу после синтеза (кривая 1) и после изохронного отжига на воздухе. Рентгенограмма исходных образцов хорошо совпадает с карточкой PDF Card No 00-048-0083, соответствующей соединению Co(CO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>(OH)0.11 H<sub>2</sub>O. Этот гидроксокарбонат кобальта обычно получают в аналогичных условиях синтеза [17], и, как было недавно показано [18], на самом деле может соответствовать химической формуле Co<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O. Сравнительно небольшая полуширина линий на рентгеновской дифрактограмме образцов гидроксокарбоната сразу после синтеза свидетельствует о закристаллизованности синтезированных карбонатных стержней. Оценка размеров кристаллитов по формуле Шеррера  $D = (0.89\lambda)/(\beta \cos \theta)$ , где  $\beta$  — ширина на половине максимума (FWHM) линии дифракции рентгеновских лучей, наблюдаемая в экспериментальных рентгеновских спектрах при углах  $2\theta$ ,  $\lambda = 0.1540$  nm — длина волны  $K_{\alpha}$  рентгеновской линии меди, дает величину ~ 40–50 nm, что близко к поперечным размерам



**Рис. 1.** SEM-снимки синтезированных образцов: оксид цинка (*a*), гидроксокарбонат кобальта сразу после синтеза (*b*) и после отжига 370°C на воздухе (*c*), композит ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сразу после синтеза (*d*). Длина масштабного отрезка 2 (*a–c*) и 5 μm (*d*).



**Рис. 2.** XRD-данные для образцов гидроксокарбоната кобальта сразу после синтеза (1) и после изохронного (30 min) отжига на воздухе при температурах 100, 200, 300 и 400°C (кривые 2–5 соответственно).



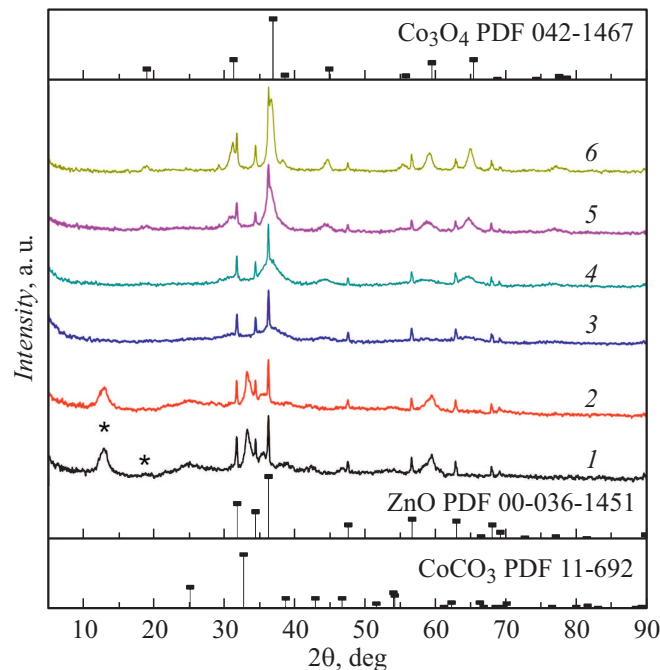
**Рис. 3.** Снимок ТЕМ-образца композита из оксида цинка и карбоната кобальта, размер видимого поля  $3 \times 3 \mu\text{m}$  (а), и рентгеноспектральное картирование того же участка по содержанию цинка (b) и кобальта (с).

стержней (рис. 1, b) гидроксокарбоната кобальта, обнаруживаемых методом SEM.

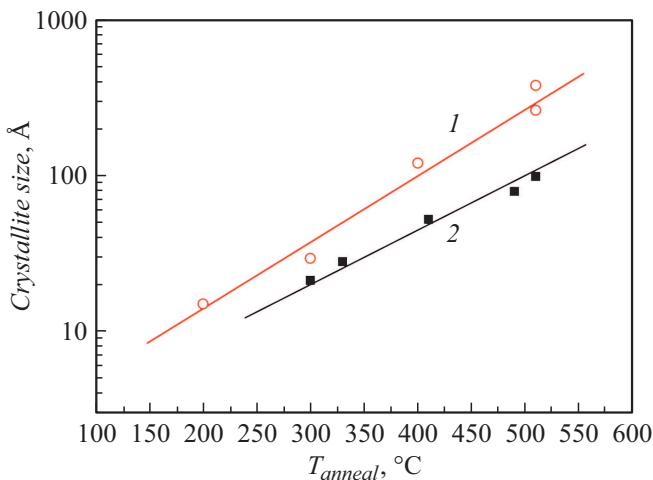
Присутствие частиц ZnO во время синтеза из раствора нитрата кобальта кардинально меняет морфологию и фазовый состав синтезированных образцов, а также выход синтеза, при этом формирование наностержней гидроксокарбоната кобальта не наблюдается. Полученный в этом случае композит состоит из тонких высокодисперсных слоев карбонатов кобальта, окружающих частицы ZnO (рис. 1, d), свободных частиц оксида цинка методом SEM не обнаружено. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (TEM) и рентгеноспектрального картирования (рис. 3) показывают, что композит состоит из частиц ZnO, окруженных тонкими высокодисперсными частицами карбоната кобальта.

На рис. 4 приведены XRD-данные для полученного композита сразу после синтеза и после изохронного отжига на воздухе. Видно, что на всех дифрактограммах присутствуют рефлексы оксида цинка ZnO, порошок которого был введен в ростовой раствор. Также на рентгенограммах образцов сразу после синтеза (кривая 1) наблюдается ряд очень широких и слабых полос, указывающих на присутствие нанокристаллических фаз, идентификация которых из-за низкой интенсивности XRD-рефлексов затруднена. Полосы с максимумом при  $2\theta = 13^\circ$  и  $18.5^\circ$ , отмеченные на рис. 4 звездочками, можно отнести к основным рефлексам гидрата ацетата кобальта ( $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , PDF No. 00-029-0465), полосы в области  $2\theta = 25\text{--}55^\circ$  можно отнести к нанокристаллической фазе карбоната кобальта  $\text{CoCO}_3$ , эталон которой (PDF Card No. 11-692) приведен на рис. 4, пик при  $\sim 60^\circ$  не идентифицирован. Все рефлексы, за исключением относящихся к ZnO, имеют значительную полуширину и соответствуют наночастицам со средними размерами 4–5 nm.

XRD-рефлексы фазы кубического  $\text{Co}_3\text{O}_4$  появляются после отжига 250°C. Все рефлексы, наблюдаемые в образцах после отжигов 350–490°C, можно отнести либо к фазе ZnO, либо к фазе  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Из XRD-данных с использованием формулы Шеррера оценены размеры кристаллитов фазы оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в зависимости от температуры отжига на воздухе. На рис. 5 показана температурная зависимость размеров кристаллитов оксида кобальта в образцах  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и в композитах ZnO/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



**Рис. 4.** XRD-данные для синтезированных образцов композита ZnO/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  сразу после синтеза (1) и после изохронного (30 min) отжига при температурах 170, 250, 330, 410 и 490°C (кривые 2–6 соответственно).



**Рис. 5.** Размеры кристаллитов фазы оксида кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученные из XRD-данных для образцов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1) и ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (2), в зависимости от температуры отжига на воздухе.

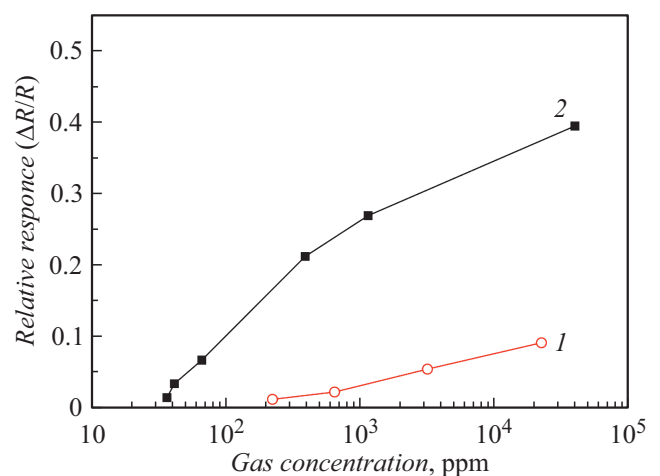
Видно, что размеры кристаллитов в образцах Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> значительно больше, чем в композитах ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Таким образом, частицы ZnO, присутствующие во время синтеза, выступают в качестве затравочных центров для роста карбонатов кобальта. Это, во-первых, ускоряет рост гидрокарбоната кобальта, о чем говорит более высокий выход реакции, и, во-вторых, существенно изменяет механизм роста, о чем свидетельствует отсутствие наностержней гидрокарбоната кобальта. В результате последующего термического отжига формируется гетерогенный композит ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Исследованы электрические свойства слоев ZnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, обнаружено, что их электрические свойства существенно отличаются. Слои из чистого ZnO были весьма высокоомными, их электрическое сопротивление при комнатной температуре составляло более  $10^{12} \Omega$  и не уменьшалось с отжигом. Слои, изготовленные из образцов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, сразу после синтеза также имеют высокое ( $> 10^{12} \Omega$ ) сопротивление, для получения проводящих слоев необходим отжиг. После отжига при одинаковой температуре слои ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> имели значительно более низкое электрическое сопротивление, чем слои Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Электрическое сопротивление при комнатной температуре слоев Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, отожженных при 370°C в течение 30 min, было более 10 M $\Omega$ , в то время как слои из композита ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, подвергнутые такому же отжигу, имели типичные значения электрического сопротивления в области  $\sim 10 \text{ k}\Omega$ . Вольт-амперные характеристики (ВАХ) слоев из Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в диапазоне от 0 до 10 V были линейными, в то время как ВАХ слоев из композита ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> заметно отклонялись от линейных зависимостей, наклон ВАХ возрастал при увеличении напряжения.

Низкое электросопротивление композитов ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> может быть объяснено тем, что композит ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

состоит из высокодисперсных частиц, и контактное сопротивление между зернами материала меньше, чем у Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, имеющих форму стержней (рис. 1). Кроме того, частицы композита состоят из высокоомных слоев Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, окружающих низкоомные стержни ZnO. Хотя на гетерогранице ZnO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> будут формироваться *p-n*-переходы, поскольку оксид цинка ZnO имеет электронную проводимость, а оксид кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> является полупроводником *p*-типа проводимости, трудно ожидать хороших выпрямляющих характеристик гетеропереходов. Во-первых, такие *p-n*-переходы резкие, с высокими значениями туннельных токов. Во-вторых, высокая концентрация дефектов на гетерогранице будет приводить к значительным рекомбинационным токам. Поэтому области высокоомного Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в композите ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> будут шунтироваться низкоомным оксидом цинка, что приведет к пониженному электрическому сопротивлению композита по сравнению с чистым оксидом кобальта. Наличие небольшой нелинейности ВАХ композита ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> является следствием присутствия внутренних *p-n*-переходов и инжекции электронов через потенциальный барьер [19] при протекании тока через образец.

На рис. 6 приведены результаты сравнения газочувствительности датчиков из Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при комнатной температуре в зависимости от концентрации водорода. Видно, что величина отклика, т. е. изменение сопротивления  $\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0$ , для композитов ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> значительно выше, чем слоев Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. По результатам проведенных измерений газочувствительности полученных образцов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при комнатной температуре можно заключить, что датчики из композитов ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> значительно более чувствительны, чем Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Изготовленные датчики продемонстрировали реакцию электросопротивления на водород в атмосфере азота и пары этанола в воздухе, соответствующую материалу *p*-типа проводимости.



**Рис. 6.** Изменение отклика при комнатной температуре датчиков из Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1) и ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (2) от концентрации водорода.

Высокую газочувствительность композита ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> по сравнению с чистым оксидом Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> можно объяснить более мелким размером зерен Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в композите (рис. 5), вследствие чего достигается высокая удельная площадь поверхности, способствующая высокой газочувствительности. Кроме того, весьма важно обеспечить хороший электрический контакт между зернами материала, что достигается значительно проще при морфологии зерен композита (рис. 1) по сравнению с чистым оксидом.

## Заключение

Таким образом, синтез методом химического осаждения с последующим термическим отжигом позволяет получать наночастицы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а наличие наночастиц оксида цинка во время синтеза кардинально изменяет ростовые условия. На поверхности частиц ZnO инициируется рост гидроксокарбоната кобальта, низкая температура синтеза способствует формированию высокодисперсных слоев, при этом выход реакции синтеза увеличивается почти в два раза, а рост наностержней гидроксокарбоната подавляется. Последующий отжиг образцов позволяет получить гетерогенный нанокompозит ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Проводящие слои, сформированные из такого композита, имеют электрическое сопротивление на два и более порядка ниже, чем у слоев Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Газовые датчики из низкоомного композита ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> продемонстрировали при комнатной температуре высокую газочувствительность.

## Финансирование работы

Работа частично выполнена при поддержке гранта № BR05236404 Министерства образования и науки Республики Казахстан.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Babar P.T., Lokhande A.C., Pawar B.S., Gang M.G., Jo E., Go Ch., Suryawanshi M.P., Pawar S.M., Kim J.H. // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 427. P. 253–259.
- [2] Girardi L., Bardini L., Michieli N., Kalinic B., Maurizio C., Rizzi G.A., Mattei G. // Surfaces. 2019. Vol. 2. P. 41–53.
- [3] Wang S., Wang R., Chang J., Hu N., Xu C. // Scientific Reports. 2018. Vol. 8. N 1. P. 3182. DOI:10.1038/s41598-018-21436-4
- [4] Wang R., Sui Y., Huang S., Pu Y., Cao P. // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 331. P. 527–535.
- [5] Васильева Р.Б., Рябова Л.И., Румянцева М.Н., Гасков А.М. // Успехи химии 2004. Т. 73. С. 1019–1038.
- [6] Xu J.M., Cheng J.P. // J. Alloys Comp. 2016. Vol. 686. P. 753–768.
- [7] Vladimirova S., Krivetskiy V., Rumyantseva M., Gaskov A., Mordvinova N., Lebedev O., Martyshev M., Forsh P. // Sensors. 2017. Vol. 17. P. 2216.
- [8] Li Z., Lin Z., Wang N., Wang J., Liu W., Sun K., Fu Y.Q., Wang Z. // Sensors and Actuators B: Chem. 2016. Vol. 235. P. 222–231.
- [9] Li B., Liu J., Liu Q., Chen R., Zhang H., Yu J., Song D., Lia J., Zhang M. Wang J. // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 475. P. 700–709.
- [10] Gao X., Li F., Wang R., Zhang T. // Sensors and Actuators B: Chem. 2018. Vol. 258. P. 1230–1241.
- [11] Fort A., Panzardi E., Vignoli V., Hjiri M., Aida M.S., Mugnaini M., Addabbo T. // Sensors. 2019. Vol. 19. P. 760. DOI:10.3390/s19040760
- [12] Bekermann D., Gasparotto A., Barreca D., Maccato C., Comini E., Sada C., Sberveglieri G. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. Vol. 4. P. 928–934.
- [13] Nan Han, Guofeng Pan, Jie Zheng, Ru Wang, Yudong Wang // Mater. Res. 2019. Vol. 22. N 3. e20180689. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2018-0689
- [14] Ya Xiong, Wangwang Xu, Zongye Zhu, Qingzhong Xue, Wenbo Lu, Degong Ding, Lei Zhu // Sensors and Actuators B: Chem. 2017. Vol. 253. P. 523–532.
- [15] Zhu L., Zeng W. // Sensors and Actuators: A Phys. 2017. Vol. 267. P. 242–261.
- [16] Rumyantseva M., Nasriddinov A., Krivetskiy V., Gaskov A. // Proceedings. 2019. Vol. 14. P. 37. DOI:10.3390/proceedings2019014037
- [17] Zhou T., Gao W., Wang Q., Umar A. // Materials. 2018. Vol. 11. P. 207–223.
- [18] Bhojane P., Le Bail A., Shirage P.M. // Acta Cryst. C. 2019. Vol. 75. P. 61–64.
- [19] Жуков Н.Д., Мосияш Д.С., Синёв И.В., Хазанов А.А., Смирнов А.В., Лапшин И.В. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. P. 72–79.