

УДК 544.77.023.5

Doi: 10.31772/2712-8970-2022-23-4-763-770

Для цитирования: Синтез и исследование методом электронной микроскопии инверсных опалов из оксида циркония / К. А. Шабанова, Ю. Ю. Логинов, О. В. Шабанова и др. // Сибирский аэрокосмический журнал. 2022. Т. 23, № 4. С. 763–770. Doi: 10.31772/2712-8970-2022-23-4-763-770.

For citation: Shabanova K. A., Loginov Y. Y., Shabanova O. V. et al. [Synthesis and study by electron microscopy of inverse opals from zirconium oxide]. *Siberian Aerospace Journal*. 2022, Vol. 23, No. 4, P. 763–770. Doi: 10.31772/2712-8970-2022-23-4-763-770.

Синтез и исследование методом электронной микроскопии инверсных опалов из оксида циркония

К. А. Шабанова^{1,2*}, Ю. Ю. Логинов¹, О. В. Шабанова³, Д. Кох¹, И. В. Немцев^{2,4,5}

¹Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660037, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский Рабочий», 31

²Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук»

Российская Федерация, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50

³Институт космических технологий ФИЦ КНЦ СО РАН
Российская Федерация, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/45

⁴Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН
Российская Федерация, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, стр. 38

⁵Сибирский федеральный университет, Институт фундаментальной биологии и биотехнологии
Российская Федерация, 660041, г. Красноярск, просп. Свободный, 79, корп. 4

*E-mail: shabanova.ksenia@mail.ru

Диоксид циркония обладает высокой диэлектрической проницаемостью и высокой термической стабильностью. Существует множество методов синтеза нанокристаллических материалов из диоксида циркония. В их число входит гидротермальный синтез, газофазные химические реакции, криохимический синтез, методы плазмохимии – эти методы отличаются дороговизной и сложностью. В данной работе предложен относительно простой метод управления ростом нанокристаллов диоксида циркония путем синтеза в полимерных шаблонах (темплатный синтез инверсных опалов). Инверсные опалы обладают уникальными физико-химическими свойствами, поэтому они могут находить широкое применение в оптике, оптоэлектронике, биологических исследованиях, катализе, в функциональной керамике, что актуально и в ракетно-космической отрасли. В качестве исходного материала использовали водно-спиртовой раствор оксихлорида циркония, которым пропитывали шаблоны из монодисперсных субмикронных сферических частиц из полиметилметакрилата. После пропитки этих шаблонов, раствор затвердевал в условиях ограниченного пространства пор размером 20–40 нм. После этого проводили обжиг полученных шаблонов для удаления полимерной матрицы. При этом формировались структуры, состоящие из нанокристаллов диоксида циркония. Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии проведена оценка морфологии полученных материалов и показано, что в условиях ограниченной диффузии диоксид циркония образует кристаллы размерами 10–30 нм. Также, в зависимости от температуры прокаливания, получают материалы с разными кристаллическими модификациями. В результате показано, что водно-спиртовые растворы оксихлорида циркония являются удобным средством для получения методом темплатного синтеза нанокристаллических материалов, в том числе инверсных опалов из диоксида циркония.

Ключевые слова: диоксид циркония, фотонный кристалл, инверсный опал, темплатный синтез, электронная микроскопия.

Synthesis and study by electron microscopy of inverse opals from zirconium oxide

K. A. Shabanova^{1,2*}, Y. Y. Loginov¹, O. V. Shabanova³, D. Kokh¹, I. V. Nemtsev^{2,4,5}

¹Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
31, Krasnoyarskii Rabochii prospekt, Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation

²Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences"

50, Academgorodok St., Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation

³Institute of Space Technologies "KSC of SB RAS"

50/45, Academgorodok St., Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation

⁴Kirensky Institute of Physics FRC "KSC of SB RAS"

50, b. 38, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation

⁵Siberian Federal University, Institute of Fundamental Biology and Biotechnology

79, Svobodnyi prospekt, Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation

*E-mail: shabanova.ksenia@mail.ru

Zirconia has a high dielectric constant and high thermal stability. There are many methods for the synthesis of nanocrystalline materials from zirconium dioxide. These include hydrothermal synthesis, gas-phase chemical reactions, cryochemical synthesis, plasma chemistry methods - these methods are expensive and complex. In this work, we propose a relatively simple method for controlling the growth of zirconium dioxide nanocrystals by synthesis in polymer templates (template synthesis of inverse opals). Inverse opals have unique physical and chemical properties, so they can be widely used in optics, optoelectronics, biological research, catalysis, functional ceramics, which is also relevant in the rocket and space industry. As a starting material, we used a water-alcohol solution of zirconium oxychloride, with which we impregnated templates of monodisperse submicron spherical particles of polymethyl methacrylate. After impregnation of these templates, the solution solidified in a limited pore space of 20–40 nm. After that, we fired the resulting templates to remove the polymer matrix. In this case, structures consisting of zirconium dioxide nanocrystals were formed. Using the methods of scanning and transmission electron microscopy, we assessed the morphology of the obtained materials, and showed that under conditions of limited diffusion, zirconium dioxide forms crystals with a size of 10–30 nm. Also, depending on the calcination temperature, materials with different crystalline modifications are obtained. As a result, we have shown that aqueous-alcoholic solutions of zirconium oxychloride are a convenient means for obtaining nanocrystalline materials, including inverse opals from zirconium dioxide, by template synthesis.

Keywords: zirconia, photonic crystal, inverse opal, template synthesis, electron microscopy.

Введение

Методы синтеза нанокристаллических материалов с управляемой структурой чрезвычайно актуальны в настоящее время [1–4]. Микро- и нанокристаллические материалы на основе диоксида циркония находят широкое применение в различных областях ракетно-космической отрасли. Это и распыляемые лазером пленки, и легированные редкими и редкоземельными элементами керамики, в том числе и нанопористые. Оксид циркония обладает высокой диэлектрической проницаемостью и высокой термической стабильностью, поэтому методы получения материалов с заданными свойствами на его основе очень разнообразны [5–10]. В их число входит гидротермальный синтез, газофазные химические реакции, криохимический синтез, методы плазмохимии.

Благородный опал – это система упакованных в гранцентрированную кубическую решетку сферических частиц с диаметром порядка длины волны видимого света. Инверсный опал представляет собой периодическую систему субмикронных моноразмерных пор в оптически прозрачном неорганическом каркасе. Как и опал, он является трехмерным фотонным кристаллом (ФК) [11]. Отличительными особенностями ФК является возможность управлением

скоростью оптического излучения и локализацией электромагнитных волн, например, меняя структуру материала, из которого состоит опал.

В зависимости от условий синтеза, структуры опалоподобных ФК обладают уникальными физико-химическими свойствами, поэтому инверсные опалы могут находить широкое применение в оптике, оптоэлектронике, биологических исследованиях, катализе [12].

Целью данной работы было получение образцов инверсных опалов из диоксида циркония методом темплатного синтеза; разных кристаллических модификаций оксида циркония путем прокаливания, а также исследование их с помощью электронной микроскопии.

Темплатный синтез – это получение неорганического материала путем пропитки полимерного шаблона (темплата), например, растворами солей металлов или золь оксидов металлов, с последующим удалением органического материала [13]. Удаление органического шаблона происходит отжигом, после которого неорганический материал принимает форму исходного темплата.

В работе использовался метод электронной микроскопии для оценки морфологии полученных образцов, размера и периодичности пор. Также важно было определить размер и конфигурацию кристаллитов диоксида циркония.

Образцы и методика эксперимента

Осажденные в регулярные структуры, сферические частицы полиметилметакрилата (ПММА) использовались в качестве матриц (темплатов) для получения инверсных опалов [3]. Поскольку поры между частицами очень малы, при проникновении туда жидкости за счет капиллярных сил может произойти растрескивание образца. Пропитывающая жидкость также должна быть не растворяющей по отношению к ПММА и не вызывать химического взаимодействия с матрицей.

Обычно используются коллоидные растворы веществ, которые после гелеобразования и прокаливания образуют твердый прозрачный материал, но также можно использовать истинные растворы, например, оксихлорид циркония (ОХЦ) – неорганическое соединение (оксосоль циркония и соляной кислоты), которое легко растворяется в воде и спирте и при температуре выше 400 °С разлагается до оксида.

Матрицы пропитывались водно-спиртовым раствором оксихлорида циркония: к 25 г ОХЦ $ZrOCl_2$ добавляли 10 мл воды и 50 мл 96-% спирта (рис. 1).

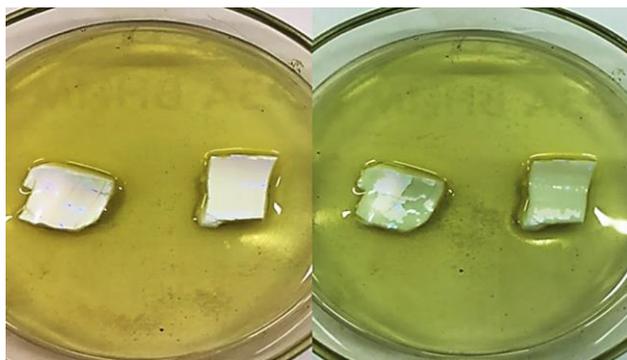


Рис. 1. Пропитка ПММА-матриц водно-спиртовым раствором оксихлорида циркония

Fig. 1. Impregnation of matrices from PMMA with a water-alcohol solution of zirconium oxychloride

При пропитке шаблоны растрескивались, но эта проблема была решена предварительным прокаливанием матриц при температуре 120 °С, т. е. близкой к температуре стеклования, чтобы частицы прочнее сцепились друг с другом. На рис. 2, а представлена электронная микрофотография темплата, на рис. 2, б – электронная микрофотография пропитанной матрицы.

После пропитки образцы накрывали тиглями, чтобы избежать воспламенения полимерного шаблона, и отжигали при температуре 450 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин в течение 6 ч. Таким же образом образцы отжигали при температуре 550 °С. Целью отжига является не только удаление полимерной матрицы путем пиролиза, но и спекание неорганической части. На рис. 2, с представлена электронная микрофотография полученного таким образом инверсного опала.

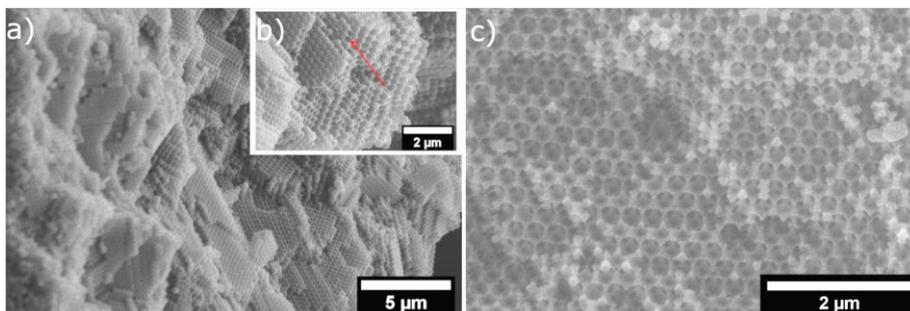


Рис. 2. Электронная микрофотография:
a – темплата из ПММА; b – пропитанного образца; c – инверсного опала

Fig. 2. Electron micrograph: a – PMMA template; b – impregnated sample; c – inverse opal

Для исследования полученных образцов инверсных опалов из оксида циркония (рис. 3) методом электронной микроскопии была проведена пробоподготовка.

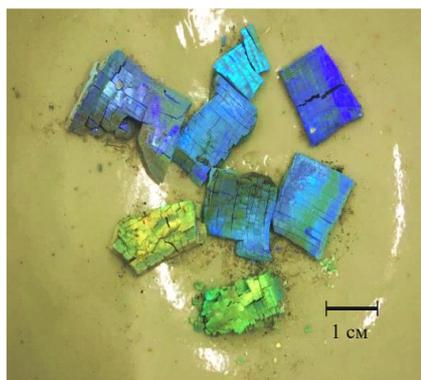


Рис. 3. Полученные инверсные опалы из оксида циркония

Fig. 3. Obtained inverse opals from zirconium oxide

Для растровой электронной микроскопии (РЭМ) готовили маленькие кусочки образцов, с помощью специального клея их закрепляли на прободержателе, затем напыляли платину, чтобы поверхность была электрически проводящей.

Для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) образцы небольшого размера измельчали в мензурках, разбавляли спиртом и подвергали ультразвуковому воздействию в течение 2 мин. Затем каплю получившейся суспензии наносили на сетчатый держатель и помещали в рабочую камеру микроскопа для исследования.

Результаты и обсуждение

На снимках с растрового электронного микроскопа Hitachi S5500 (Япония) (рис. 4) видно, что структура полученного инверсного опала из оксида циркония является высокоупорядоченной и моноразмерной, так как сохранилась доменная структура исходного шаблона. Размеры пор составляют примерно 220 нм, а стенки являются очень тонкими (от

единиц до десятков нанометров). Снимки приведены в разных проекциях, и на одном из них (рис. 4, *a*) четко видно, что стенки состоят из мелкокристаллических образований.

Также проводилось исследование на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700. На микрофотографии (рис. 5, *a*) видно, что неорганический каркас состоит из наноразмерных кристаллов оксида циркония – мелкокристаллические образования, которые были замечены на РЭМ.

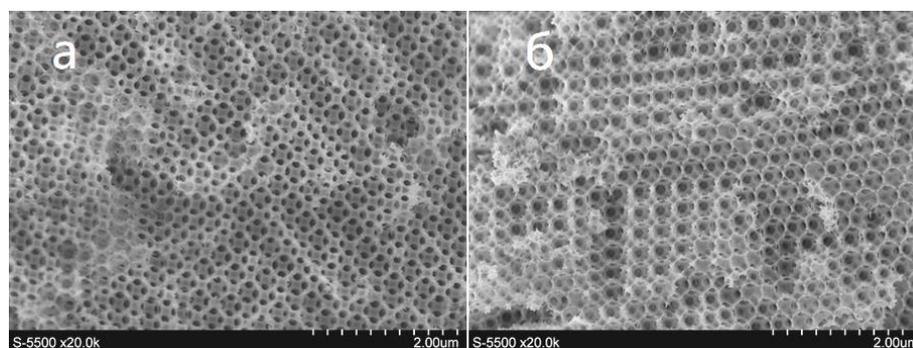


Рис. 4. РЭМ изображения инверсного опала из оксида циркония

Fig. 4. SEM images of an inverted zirconium oxide opal

На этом же оборудовании с целью определения кристаллической структуры инверсного опала из оксида циркония, отожженного при 450 °С, получено изображение дифракции электронов (рис. 5, *б*). Измерены радиусы колец и сделано сравнение с литературными данными [14]. Наиболее вероятной кристаллической конфигурацией ZrO_2 в полученном инверсном опале является тетрагональная (см. таблицу).

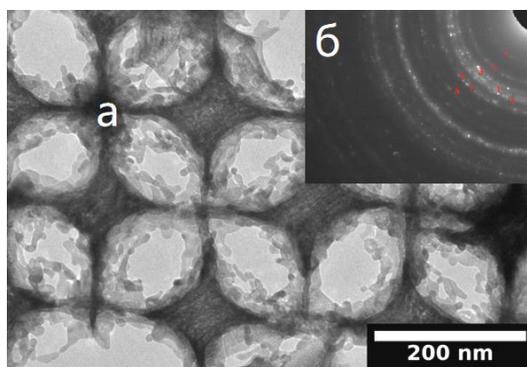


Рис. 5. ПЭМ изображения:

a – микрофотография инверсного опала; *б* – дифракция электронов

Fig. 5. TEM images: *a* – micrograph of inverse opal; *b* – electron diffraction

Сравнение экспериментальных и справочных данных по диаметру электронографических колец для определения кристаллической фазы

	Экспериментальные результаты		Справочные данные
Данные типичны для тетрагональной конфигурации ZrO_2			
Номер кольца	$1/\text{Å}$	Å	Å
1	0,197	5,076	5,10
2	0,276	3,623	3,69
6	0,394	2,538	2,55
8	0,451	2,217	2,21
ZrO_2 близок к тетрагональной конфигурации			

3	0,321	3,115	3,19
4	0,342	2,924	2,85
7	0,412	2,427	2,34
Данные предположительно связаны с примесями			
5	0,358	2,793	2,63

Те же самые исследования были проведены и для инверсных опалов из оксида циркония, отожженных при 550 °С. Кристаллическая фаза у такой структуры также является тетрагональной, но появляется моноклинная модификация. Полученные данные подтверждаются результатами рентгенофазового анализа [15].

Заключение

Получены инверсные опалы из оксида циркония на основе темплатов из субмикронных частиц полиметилметакрилата. Полученные образцы были исследованы методом электронной микроскопии.

На основе проведенной работы можно сделать следующие выводы:

- водно-спиртовые растворы оксихлорида циркония применимы для получения инверсных опалов;
- в зависимости от температурной обработки, получены образцы с тетрагональной и частично тетрагональной и моноклинной модификацией. Можно сделать предположение, что при более высокой температуре обработки (800–1000 °С) можно получить образцы с кубической кристаллической модификацией;
- темплатный синтез позволяет получать нанокристаллические материалы из относительно недорогих компонентов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта № FWES-2022-0012 «Оптические свойства и структурное упорядочение природных и природоподобных органических ламеллярных систем». Исследования были выполнены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Acknowledgment

The work was carried out within the project № FWES-2022-0012 “Optical properties and structural ordering of natural and nature-like organic lamellar systems”. The studies were performed on the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC KSC SB RAS.

Библиографические ссылки

1. Русанов А. И. Удивительный мир наноструктур // Журнал общей химии. 2002. Т. 72, вып. 4. С. 532–549.
2. Сергеев Г. Б. Размерные эффекты в нанохимии // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 22–29.
3. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 57–63.
4. Мелихов И. В. Закономерности кристаллизации с образованием нано-дисперсных твердых фаз // Неорганические материалы. 2000. Т. 36, № 3. С. 350–359.
5. Панова Т. И., Глушкова В. Б. Кинетика роста зерен в керамике на основе ZrO_2 , уплотненной с применением энергии взрыва // Неорганические материалы. 1999. Т. 35, № 2. С. 233–236.
6. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава / О. В. Пожидаева, Э. Н. Корыткова, Д. П. Романов, В. В. Гусаров // Журнал общей химии. 2002. Т. 72, вып. 6. С. 910–914.

7. Подболотов К. Б., Хорт Н. А., Изобелло А. Ю. Фазовый состав и структура керамических образцов на основе диоксида циркония, полученных экзотермическим синтезом // Неорганические материалы, 2021. Т. 57, № 10. С. 1128–1137.
8. Синтез наночастиц диоксида циркония путем термического разложения комплекса циркония с лимонной кислотой / И. В. Кривцов, А. В. Устименко, М. В. Ильяева, В. В. Авдин // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2013. Т. 5, № 4. С. 38–41.
9. Структура и свойства пленок оксида циркония, легированных оксидом иттрия, полученных методом лазерного осаждения в вакууме / Н. А. Босак, А. Н. Чумаков, А. А. Шевченко и др. // Журнал Белорусского гос. ун-та. Физика. 2020. № 2. С. 10–18.
10. Синтез нанокристаллических высокотемпературных фаз диоксида циркония / В. Ф. Петрунин, В. В. Попов, Чжу Хунчжи, А. А. Тимофеев // Неорганические материалы. 2004. Т. 40(3). С. 303–311.
11. Шабанов В. Ф., Зырянов В. Я. Фотонные кристаллы и нанокompозиты: структурообразование, оптические и диэлектрические свойства : монография. М. : Изд-во СО РАН, 2009. 257 с.
12. Шабанов В. Ф., Зырянов В. Я. Метаматериалы и структурно организованные среды для оптоэлектроники, СВЧ-техники и нанофотоники : монография. М. : Изд-во СО РАН, 2013. 369 с.
13. Фотонно-кристаллические структуры на основе субмикронных частиц полиметилметакрилата / И. В. Немцев и др. // Сб. тр. по материалам VI Междунар. конф. и молодеж. Шк. (ИТНТ-2020) : в 4-х томах / под ред. С. В. Карпеева. 2020. С. 608–614.
14. Международная база дифракционных данных: The International Centre for Diffraction Data (ICDD – JCPDS) PDF2.
15. Конверсия леволиновой кислоты в γ -валеролактон в изопропанолe по реакции переноса водорода на ZrO_2 -содержащих катализаторах / В. В. Сычев и др. // Журнал Сиб. федер. ун-та. Химия. 2022. Т. 15, №. 1. С. 137–155.

References

1. Rusanov A. I. [The amazing world of nanostructures]. *Zhurnal obshchey khimii*. 2002, Vol. 72, No. 4, P. 532–549 (In Russ.).
2. Sergeev G. B. [Size effects in nanochemistry]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*. 2002, Vol. XLVI, No. 5, P. 22–29 (In Russ.).
3. Glezer A. M. [Amorphous and nanocrystalline structures: similarities, differences, mutual transitions]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*. 2002, Vol. XLVI, No. 5, P. 57–63 (In Russ.).
4. Melikhov I. V. [Patterns of crystallization with the formation of nano-dispersed solid phases]. *Neorganicheskiye materialy*. 2000, Vol. 36, No. 3, P. 350–359 (In Russ.).
5. Panova T. I., Glushkova V. B., Glushkova V. B. [Kinetics of grain growth in ceramics based on ZrO_2 densified with the use of explosion energy] *Neorganicheskiye materialy*. 1999, Vol. 35, No. 2, P. 233–236 (In Russ.).
6. Pozhidaeva O. V., Korytkova E. N., Romanov D. P., Gusarov V. V. [Formation of zirconium dioxide nanocrystals in hydrothermal media of different chemical composition]. *Journal of General Chemistry*. 2002, Vol. 72, Iss. 6, P. 910–914 (In Russ.).
7. Podbolotov K. B., Nort A., Isobello A. Yu. [Phase composition and structure of ceramic samples based on zirconium dioxide obtained by exothermic synthesis]. *Neorganicheskiye materialy*. 2021, Vol. 57, No. 10, P. 1128–1137 (In Russ.).
8. Krivtsov I. V., Ustimenko A. V., Ilkaeva M. V., Avdin V. V. [Synthesis of zirconium dioxide nanoparticles by thermal decomposition of zirconium complex with citric acid]. *Vestn. YUUrGU. Ser. Khimiya*. 2013, Vol. 5, No. 4, P. 38–41 (In Russ.).

9. Bosak N. A., Chumakov A. N., Shevchenok A. A. et al. [Structure and properties of zirconium oxide films doped with yttrium oxide obtained by laser deposition in vacuum]. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2020, No. 2, P. 10–18.
10. Petrunin V. F., Popov V. V., Hongzhi Z., Timofeev A. A. [Synthesis of nanocrystalline high-temperature phases of zirconium dioxide]. *Inorganic Materials*. 2004, Vol. 40(3), P. 303–311 (In Russ.).
11. Shabanov V. F., Zyryanov V. Ya. *Fotonnyye kristally i nanokompozity: strukturoobrazovaniye, opticheskiye i dielektricheskiye svoystva* [Photonic crystals and nanocomposites: structure formation, optical and dielectric properties]. Moscow, Izdatel'stvo SO RAN Publ., 2009, 257 p.
12. Shabanov V. F., Zyryanov V. Ya. *Metamaterialy i strukturno organizovannyye sredy dlya optoelektroniki, SVCh-tehniki i nanofotoniki* [Metamaterials and structurally organized media for optoelectronics, microwave technology and nanophotonics]. Moscow, Izdatel'stvo SO RAN Publ., 2013, 369 p.
13. Nemtsev I. V. et al. [Photonic crystal structures based on submicron particles of polymethyl methacrylate]. *Proceedings based on the materials of the VI International Conference and Youth School (ITNT-2020)*. In 4 volumes. Ed. S. V. Karpeeva. 2020, P. 608–614.
14. International Diffraction Database: The International Centre for Diffraction Data (ICDD – JCPDS) PDF2.
15. Sychev V. V., Zaitseva Yu. N., Eremina A. O. et al. [Levulinic acid conversion to γ -valerolactone via transfer hydrogenation over Zr-containing catalysts in isopropanol]. *J. Sib. Fed. Univ. Chem*. 2022, Vol. 15(1), P. 137–155.

© Шабанова К. А., Логинов Ю. Ю., Шабанова О. В., Кох Д., Немцев И. В., 2022

Шабанова Ксения Александровна – студент 2 курса магистратуры, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева; инженер отдела молекулярной электроники;

Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук». E-mail: shabanova.ksenia@mail.ru.

Логинов Юрий Юрьевич – доктор физико-математических наук, профессор, проректор по научной и инновационной деятельности; Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева. E-mail: loginov@sibsau.ru.

Шабанова Ольга Вильгельмовна – младший научный сотрудник отдела технологий комплексной переработки сырья; Институт космических технологий Красноярского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук. E-mail: ollach@ya.ru.

Кох Дитер – студент 2 курса магистратуры; Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева. E-mail: diter.koh@gmail.com.

Немцев Иван Васильевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник отдела молекулярной электроники; Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»; Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН; Сибирский федеральный университет, Институт фундаментальной биологии и биотехнологии. E-mail: ivan_nemtsev@mail.ru.

Shabanova Ksenia Alexandrovna – 2nd year student of magistracy, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology; Engineer, Department of Molecular Electronics; Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”. E-mail: shabanova.ksenia@mail.ru, +79135620869.

Loginov Yuri Yurievich – Dr. Sc., Professor, Vice-Rector for Research, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology. E-mail: loginov@sibsau.ru.

Shabanova Olga Vilgelmovna – Junior Researcher of the Department of Technologies for Complex Processing of Raw Materials; Institute of Space Technologies of the Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. E-mail: ollach@ya.ru.

Kokh Dieter – 2nd year student of magistracy, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology. E-mail: diter.koh@gmail.com.

Nemtsev Ivan Vasilyevich – Cand. Sc., Researcher at the Department of Molecular Electronics; Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”; Kirensky Institute of Physics FRC “KSC of SB RAS”; Siberian Federal University, Institute of Fundamental Biology and Biotechnology. E-mail: ivan_nemtsev@mail.ru.
