

УДК 548.571;548.4

©1995

## СОЗДАНИЕ КАТИОННЫХ ФРЕНКЕЛЕВСКИХ ДЕФЕКТОВ В KBr-Li

*М.М.Тайров, Е.А.Васильченко, З.А.Жумабеков*

Ошский государственный педагогический институт,

714000, Ош, Киргизия

(Поступила в Редакцию 21 марта 1994 г.)

В окончательной редакции 11 января 1995 г.)

В кристаллах KBr-Li, подвергнутых механической деформации и радиационным воздействиям, обнаружена новая полоса люминесценции 4.85 eV. Свечение интерпретировано как излучательный распад электронных возбуждений, локализованных около междоузельных ионов  $\text{Li}_i^+$ . Измерен спектр создания  $\text{Li}_i^+$  ВУФ-радиацией при 4.2 К и обсужден механизм создания катионных френкелевских дефектов при распаде экситонов, локализованных около ионов лития.

1. Для щелочно-галогидных кристаллов (ШГК) давно предполагается радиационное создание не только анионных френкелевских дефектов (АФД) ( $F$ ,  $H$  и  $\alpha$ ,  $I$ -пар), но и катионных френкелевских дефектов (КФД) ( $V_F$ ,  $i_c^0$ ,  $v_c^-$ ,  $i_c^+$ -пар) [1]. Однако поиск и исследования КФД в ШГК были начаты гораздо позже, чем исследование АФД [2-4].

Традиционно используемые для изучения АФД оптические методы почти неприменимы для изучения КФД. Единичную анионную вакансию ( $v_a^-$ ) в ШГК легко обнаружить по характерному поглощению окружающих ее галогидных ионов ( $\alpha$ -центры), а поглощение ионов галоида около катионных вакансий ( $v_c^-$ ) лежит, вероятно, в области собственного поглощения ШГК и не может быть зарегистрировано оптическими методами.

Если одиночные междоузельные атомы и ионы ( $H$ - и  $I$ -центры) галоида легко регистрируются по возникающему при облучении характерному поглощению, то поглощение междоузельных ионов щелочного металла ( $i_i^+$ ) ожидается в фундаментальной области спектра и не может быть легко выделено на фоне собственного поглощения. Поглощение междоузельных атомов щелочного металла ( $i_i^0$ ) следует ожидать в облученных ШГК в ближней инфракрасной области спектра, где оно должно сильно перекрываться с поглощением  $F$ -центров и агрегатных электронных центров окраски.

Можно ожидать, что поглощение окружающих  $i_c^+$ -ионов галоида находится в области прозрачности бездефектного кристалла. Однако соответствующие эксперименты до сих пор не осуществлены. Поэтому особый интерес представляет разработка методики обнаружения и слежения за междоузельными катионами. Возможность радиационного создания  $v_c^-$  (при 80 К) и  $v_a^-v_c^-$  (при 300 К) в чистых ШГК обнаружена измерениями ионной проводимости [5].

Возможность создания КФД в ШГК также была подтверждена экспериментами по радиационному созданию  $V_F$ -центров ( $v_c^- e^+$ ), регистрируемых методом электронного парамагнитного резонанса [6].

Создание ШГК собственных междоузельных катионов пока не удалось убедительно продемонстрировать экспериментальным путем. Однако для активированных ШГК индуцированное облучением смещение активатора из регулярных катионных узлов кристалла обнаружено с достоверностью. Для кристаллов, активированных ионами  $Ag^+$ , после рентгеновского облучения были обнаружены люминесцирующие  $V$ -центры ( $Ag_a^-$ -центр представляет собой отрицательно заряженный ион серебра в анионном узле) [7]. Образование  $Ag_a^-$ -центра происходит в результате смещения иона серебра из катионного узла решетки в анионный узел, т. е. в каждом акте создания  $Ag_a^-$ -центра вместе с ним образуется и  $v_c^-$  [8].

Для примесных кристаллов KI-Li и KCl-Li с применением методов измельчения и одноосного сжатия кристаллов обнаружена [9,10] новая полоса излучения с максимумом 4.63 eV в KI-Li и 3.3 eV в KCl-Li, которая приписана свечению экситонов около междоузельных ионов  $Li_i^+$ . Была определена полоса возбуждения этого свечения, которая расположена в длинноволновом хвосте собственной полосы поглощения. При механическом воздействии на кристаллы малые по размеру катионные примесные ионы покидают катионные узлы кристаллической решетки и образуются  $Li_i^+$ -центры и  $v_c^-$  [10].

Продолжая исследования, проведенные на KI-Li [9] и на KCl-Li [10], в настоящей работе мы экспериментально изучили оптическими методами создание примесных катионных дефектов Френкеля после механического и радиационного воздействия на KBr-Li и впервые для ШГК измерили при 4.2 К спектр создания ВУФ-радиацией междоузельных ионов  $Li_i^+$ .

2. Объектами наших исследований являлись кристаллы KBr-Li, выращенные в вакууме методом Стокбаргера из солей, очищенных по специально разработанной в Институт физики АН Эстонии методике [11]. Содержание основных примесей было на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  молярных долей. Для KBr в качестве активатора использовался LiBr, ранее выращенный методом Стокбаргера. В шихту закладывалось 0.3 mol.% LiBr. Коэффициент распределения ионов  $Li^+$  между расплавом и кристаллом составляет в KBr 0.023 [12].

Экспериментальная установка подробно описана в [9,13,14]. Облучение кристаллов осуществлялось свечением дейтериевой лампы типа ЛД (400) через вакуумный монохроматор ВМР-2 или рентгеновскими лучами ( $i = 4$  mA,  $U = 4$  kW) от установки АРОС при температуре 4.2 К. Спектры люминесценции измерялись на установке с монохроматором МДР-2 и фотоэлектронным умножителем ФЭУ-106. В спектры возбуждения и свечения введены соответствующие поправки.

3. Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) в KBr-Li при 80 К и более высоких температурах были изучены Валбисом [15]. Появление в спектре РЛ кроме слабой синглетной и триплетной полос свечения автолокализованного экситона новой полосы излучения с максимумом 2.65 eV в KBr-Li связывалось с введением ионов  $Li^+$ , т. е. с излучением локализованных околотитиевых экситонов.

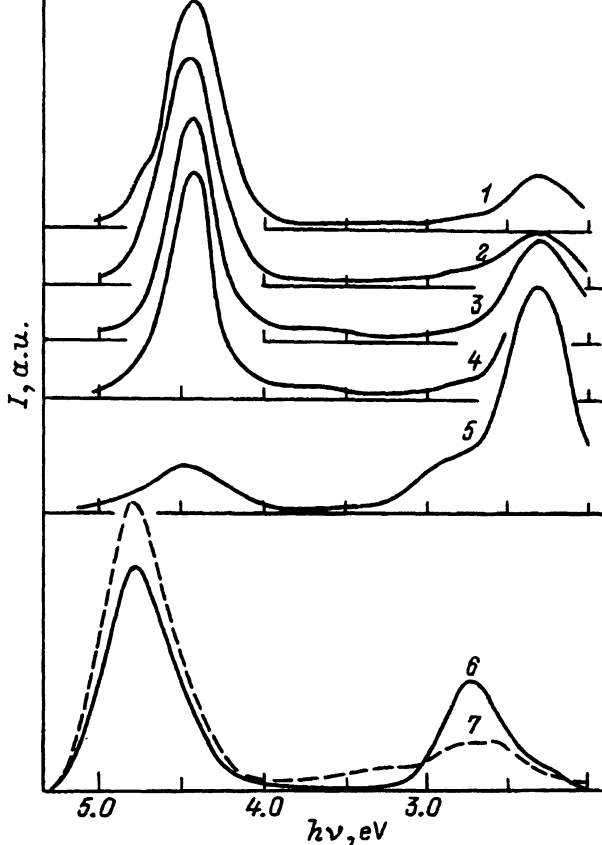


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции (1), туннельной люминесценции образца, облученного  $X$ -лучами при 4.2 К (3), электронно-рекомбинационной люминесценции при стимуляции в  $F$ -полосе поглощения образца, облученного  $X$ -лучами при 4.2 К (4), фотолюминесценции при возбуждении фотонами 7.5 eV (2), 7.0 eV (5), 6.65 eV до деформации (6) и после деформации при 300 К (7) кристалла  $KBr-Li$  при 4.2 К.

На рис. 1 приведены измеренные нами спектры РЛ, фотолюминесценции, электронно-рекомбинационной (при стимуляции фотонами  $X$ -облученного при 4.2 К кристалла в  $F$ -полосе поглощения) люминесценции (ЭРЛ) и туннельной ( $X$ -облученного при 4.2 К кристалла) люминесценции (ТЛ) кристалла  $KBr-Li$  при 4.2 К. В спектрах люминесценции  $KBr-Li$  кроме полос свечения синглетного (4.42 eV) и триплетного (2.28 eV) автолокализованных экситонов, локализованного окололитиевого экситона (2.75 eV) наблюдается новая полоса свечения с максимумом 4.85 eV. Эти полосы люминесценции возбуждаются в различной степени при разных возбуждениях.

Из спектров отражения и возбуждения свечения локализованных около лития экситонов (2.75 eV) и новой полосы излучения (4.85 eV), приведенных на рис. 2 (кривые 1-3), следует, что эти полосы люминесценции в  $KBr-Li$  возбуждаются в основном в области длинноволновой части экситонной полосы поглощения (6.5-6.75 eV). В этой области

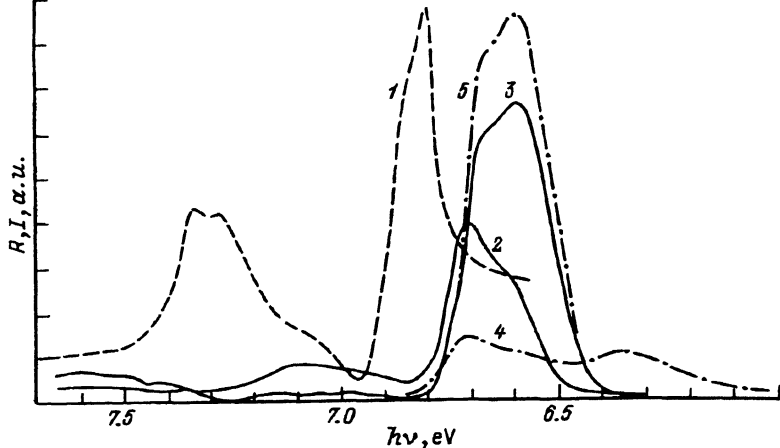


Рис. 2. Спектры отражения (1), возбуждения свечения 2.65 eV (2, 4) и 4.85 eV (3, 5) до деформации (2, 3) и после деформации при 300 К (4, 5) кристалла KBr-Li при 4.2 К.

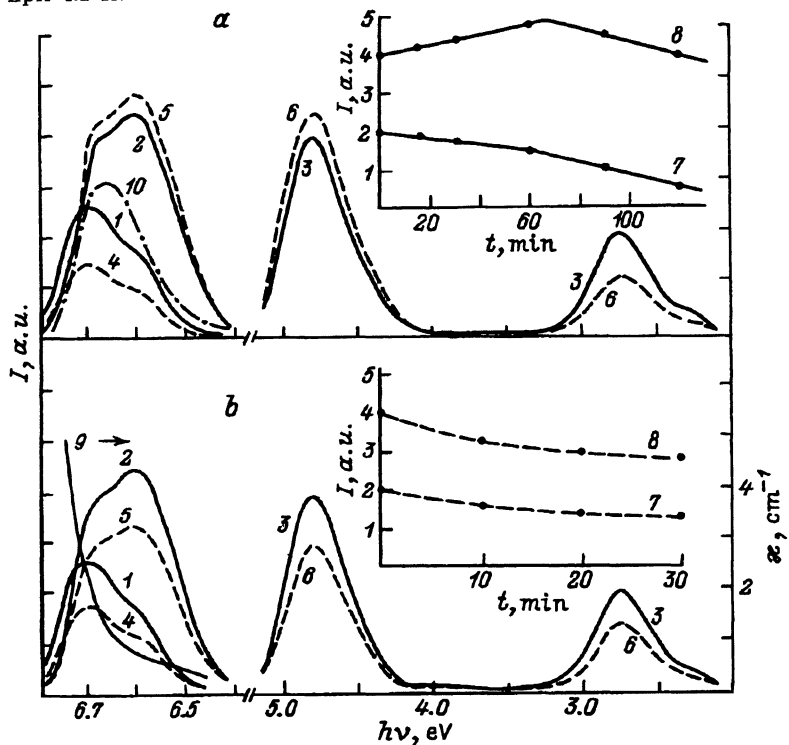


Рис. 3. Спектры возбуждения свечения 2.75 eV (1, 4), 4.85 eV (2, 5), излучения при возбуждении фотонами 6.65 eV (3, 6) кристалла KBr-Li при 4.2 К до облучения (1-3) и после облучения фотонами 6.65 eV (4-6) в течение 90 min (a) или рентгеновскими лучами в течение 30 min (b); дозовая зависимость изменения интенсивности полос излучения 2.75 eV (7) и 4.85 eV (8) при облучении фотонами 6.65 eV (a) или рентгеновскими лучами (b) при 4.2 К; спектры поглощения длинноволнового края фундаментального поглощения KBr (9) и создания  $\text{Li}_i^+$ -центров в KBr-Li при 4.2 К (10).

спектра коэффициент поглощения изменяется от  $\kappa = 0.5$  до  $5 \text{ см}^{-1}$  (кривая 9 на рис. 3, б), т. е. поглощение фотонов происходит по всему объему кристалла. Следовательно, примесные ионы  $\text{Li}^+$  и новые дефекты, ответственные за полосы излучения  $4.85 \text{ eV}$ , в  $\text{KBr-Li}$  распределены по всему объему кристалла.

Механические воздействия (деформационное напряжение), созданные при выкалывании кристаллов, как и в  $\text{KCl-Li}$  [10], могут привести к выходу примесных ионов  $\text{Li}^+$  из катионных узлов решетки в междоузлия  $\text{KBr}$ . Для усиления деформационного напряжения в  $\text{KBr-Li}$  нами применено одноосное сжатие кристаллов. Деформация осуществлялась в направлении кристаллической оси  $[100]$  со скоростью  $0.05 \text{ mm/s}$  до  $\epsilon = 4\%$  при температуре  $300 \text{ K}$ . Такое одноосное сжатие кристаллов должно увеличить деформационное напряжение по всему объему кристалла, что должно повысить вероятность выхода примесных ионов  $\text{Li}^+$  из катионных узлов решетки и уменьшить число ионов  $\text{Li}^+$  в узлах решетки.

Поэтому в спектре деформированного кристалла  $\text{KBr-Li}$  должны наблюдаться ослабление интенсивности свечения  $2.75 \text{ eV}$  и относительное усиление интенсивности свечения  $4.85 \text{ eV}$  при возбуждении в длинноволновом хвосте собственной полосы поглощения. Эксперимент полностью подтвердил наше предположение (ср. кривые 6, 7 на рис. 1; и ср. кривые 2, 4 и 3, 5 на рис. 2). Антибатное поведение полос излучения  $2.75$  и  $4.85 \text{ eV}$  свидетельствует о том, что новыми дефектами могут быть междоузельные ионы  $\text{Li}_i^+$  или  $v_c^-$ .

Как отмечено выше, поглощение или возбуждение ионов галоида около  $v_c^-$  лежит, вероятно, в области собственного поглощения. Поэтому полоса свечения  $4.85 \text{ eV}$ , возбуждаемая в основном в области длинноволнового хвоста собственной полосы поглощения, связана, по нашему мнению, с междоузельными ионами  $\text{Li}_i^+$ . Хранение в темноте деформированного кристалла  $\text{KBr-Li}$  при  $300 \text{ K}$  в течение четырех дней привело к двукратному уменьшению вызванного деформацией усиления интенсивности новых полос.

Это согласуется с предположением о том, что новыми дефектами, ответственными за полосы излучения  $4.85 \text{ eV}$ , в  $\text{KBr-Li}$  являются одиночные ионы  $\text{Li}_i^+$ .

При создании свободных экситонов ( $e^0$ ) в  $\text{KBr-Li}$  происходит излучательная аннигиляция экситонов, локализованных около новых  $\text{Li}_i^+$ -дефектов  $e^0$  ( $\text{Li}_i^+$ ). При создании электронно-дырочных ( $e^- e^+$ ) пар, вероятно, происходит локализация  $e^-$  на  $\text{Li}_i^+$ , а локализация  $e^+$  вблизи избыточного положительного заряда ( $\text{Li}_i^+$ ) маловероятна. Такое предположение подтверждается в эксперименте по ТЛ и ЭРЛ  $\text{KBr-Li}$  (кривые 3, 4 на рис. 1). Несмотря на увеличение концентрации  $\text{Li}_i^+$ -дефектов для деформированного кристалла  $\text{KBr-Li}$ , в спектре ТЛ полоса свечения  $4.85 \text{ eV}$  отсутствует, а полоса свечения  $2.75 \text{ eV}$  наблюдается. Это означает, что при создании  $e^-, e^+$ -пар в  $\text{KBr-Li}$  свечение  $4.85 \text{ eV}$  возникает в результате дырочно-рекомбинационного процесса, т. е. последовательного захвата  $e^-$  с образованием  $\text{Li}_i^0$ -центров и дальнейшим захватом дырки с образованием  $e^0$  ( $\text{Li}_i^+$ ).

Таким образом, при механическом воздействии на кристаллы  $\text{KBr-Li}$  возникают междоузельные ионы  $\text{Li}_i^+$  и  $v_c^-$ . Междоузельные ионы  $\text{Li}_i^+$  являются, как и ионы  $\text{Li}^+$ , ловушками для электронных возбуждений.

4. Как уже отмечалось выше, в  $\text{KBr-Li}$  полосы излучения с максимумами 4.85 eV и 2.75 eV возбуждаются в основном в длинноволновой части собственной полосы поглощения. Рассмотрим изменение интенсивностей полос излучения с максимумами 4.85 и 2.75 eV при возбуждении  $\text{KBr-Li}$  фотонами в максимумах спектров возбуждения этих полос излучений.

На рис. 3, а (кривые 7 и 8) приведены изменения интенсивностей полос излучения с максимумами 4.85 и 2.75 eV кристалла  $\text{KBr-Li}$  при облучении фотонами в длинноволновой области экситонного поглощения, которые прямо создают локализованные экситоны около примесных ионов  $\text{Li}^+$ . Как видно из дозовой зависимости, интервал изменения интенсивности полосы излучения состоит из двух областей. В первой области происходят антибатные изменения интенсивностей полос излучения, т. е. уменьшение интенсивности свечения 2.75 eV и увеличение интенсивности свечения 4.85 eV, которые хорошо видны на спектрах излучения и возбуждения (кривые 3, 6; 1, 4 и 2, 5 на рис. 3). Такое антибатное изменение интенсивностей полос излучения при облучении кристаллов означает, по нашему мнению, во-первых, уменьшение концентрации ионов  $\text{Li}^+$  в узлах кристаллической решетки, во-вторых, образование  $\text{Li}_i^+$ -центров. Отсюда следует, что локализованные около ионов  $\text{Li}^+$  экситоны кроме излучательной аннигиляции (свечение с максимумом 2.75 eV) распадаются на  $\text{KFD}$  с образованием  $\text{Li}_i^+$ -центров (свечение с максимумом 4.85 eV) и  $\nu_c^-$ .

При дальнейшем увеличении дозы облучения происходит уменьшение интенсивностей обеих полос излучения. Такое сложное изменение интенсивностей полос свечения, по-видимому, вызвано двумя конкурирующими процессами, ведущими с увеличением дозы облучения: кроме процесса образования  $\text{Li}_i^+$ -центров существует, по-видимому, процесс, который уменьшает концентрацию образованных  $\text{Li}_i^+$ -центров. По аналогии с  $\text{KCl-Na}$  [16] для  $\text{KBr-Li}$  можно ожидать, что безызлучательная аннигиляция части околотиетивых экситонных возбуждений приводит кроме их распада на  $\text{KFD}$  и к их распаду на  $\text{AFD}$  с рождением пар дефектов: неподвижного  $F_A$  ( $\text{Li}$ )-центра и подвижного  $\text{H}$ -центра. Если при распаде величина разлета дефектов в паре сравнима с расстояниями между ионами  $\text{Li}^+$  в  $\text{KBr}$ , то, вероятно всего, происходит локализация  $\text{H}$ -центров около ионов  $\text{Li}^+$  и возможна локализация около  $\text{Li}_i^+$ -центров. Это и может привести к уменьшению интенсивностей полос свечения 2.75 и 4.85 eV в  $\text{KBr-Li}$  при больших дозах облучения (кривые 7, 8 на рис. 3).

По нашему мнению, междоузельные примесные  $\text{Li}_i^+$ -центры являются, как и примесные ионы  $\text{Li}^+$ , ловушками для междоузельных атомов и ионов галоида.

5. Для выяснения механизмов распада анионных электронных возбуждений на примесные  $\text{KFD}$  нами были измерены спектры создания  $\text{Li}_i^+$ -центров в  $\text{KBr-Li}$  при 4.2 К. За меру числа созданных  $\text{Li}_i^+$ -центров был принят прирост интенсивности полосы свечения с максимумом 4.85 eV при возбуждении фотонами с энергией 6.65 eV. Дозы облучения подобраны так, чтобы процесс образования  $\text{Li}_i^+$ -центров преобладал над процессами, которые уменьшают концентрацию образованных  $\text{Li}_i^+$ -центров. Такая доза при облучении кристаллов  $\text{KBr-Li}$  фотонами 6.65 eV в течение 60 мин составляла  $2 \cdot 10^{12}$  квантов на  $1 \text{ cm}^2$ .

Из спектра создания  $\text{Li}_i^+$  в  $\text{KBr-Li}$  при 4.2 К, приведенного на рис. 3, а (кривая 10), следует, что междоузельные примесные катионы создаются в основном в области 6.7–6.5 eV согласно [17], в спектре поглощения  $\text{KBr}$  даже при 26 К собственное поглощение в области 6.7–6.5 eV меньше  $10 \text{ cm}^{-1}$ , а поглощение реальных кристаллов с содержанием примесей до  $10^{-5}$  молярных долей является уже примесным. Как видно из спектра поглощения нашего чистого кристалла при 4.2 К (кривая 9 на рис. 3, б), работа с  $\text{KBr-Li}$  в области 6.7–6.5 eV мы имеем дело в основном с примесным (околопримесным) поглощением. В [13] для кристалла  $\text{KBr}$  высокой чистоты было показано, что процесс создания при 4.2 К ВУФ-радиацией  $\alpha$ ,  $I$ -пар имеет крайне низкую эффективность при возбуждении фотонами 6.5, 6.6 и 6.7 eV и становится легко измеримым при  $h\nu \geq 6.75 \text{ eV}$  — в области собственного экситонного поглощения. Для  $\text{KBr-Li}$  (рис. 3) мы наблюдали возникновение  $\text{Li}_i^+$  при создании ВУФ-радиацией электронных возбуждений, локализованных около ионов  $\text{Li}^+$  в узлах кристаллической решетки. В кристаллах  $\text{KCl}$  ионы  $\text{Li}^+$  занимают нецентральное положение в катионных узлах, в необлученных же кристаллах  $\text{KBr}$  при температуре жидкого гелия ионы  $\text{Li}^+$  занимают центральное положение [18–20].

В чистых гранецентрированных кубических кристаллах автолокализованные экситоны ориентированы по направлениям  $\langle 100 \rangle$ , имея структуру  $X_2^- e^-$ . Как показано в эксперименте [16] и теоретических расчетах [21], эффективность распада таких автолокализованных экситонов в чистых ШГК на КФД при температуре 4.2 К очень низка. С повышением температуры эффективность распада автолокализованных экситонов на КФД увеличивается. Это объяснено для 4.2 К низкой эффективностью передачи импульса при распаде автолокализованных экситонов к ионам катиона основного вещества и малой вероятностью атермического разделения междоузельных атомов и ионов щелочного металла от вакансии, так как междоузельных катион не создает высокоподвижной краудионной конфигурации.

Ситуация изменяется, если рассматривать безызлучательный распад околотитиевых электронных возбуждений в  $\text{KBr-Li}$ . Известно [22], что в легированных литием гранецентрированных ШГК автолокализованные дырки ( $v_{KA}$ -центры) и междоузельные атомы галоида ( $H_A$ -центры) ориентированы под значительным углом к направлению  $\langle 110 \rangle$ , которое характерно для ориентации  $v_K$ - и  $H$ -центров в этих кристаллах. Естественно считать, что и для локализованных около иона лития экситонов их дырочная молекулярная компонента  $\text{Br}_2^-$  будет ориентирована не по  $\langle 110 \rangle$ , а под углом к этому направлению. Это должно способствовать передаче импульса при безызлучательном распаде околотитиевого экситона к катионам. Ионизационный потенциал свободных атомов  $\text{Li}^0$  (5.39 eV) значительно больше, чем у атомов  $\text{K}^0$  (4.34 eV). Поэтому электронная компонента околотитиевого экситона будет сильнее связана с ионом лития, чем с другими катионами, что будет способствовать передаче импульса именно иону лития. Благоприятно для достаточно долгой концентрации колебательной энергии на примесном ионе лития и то обстоятельство, что колебания легких ионов лития в матрице  $\text{KBr}$  имеют частоты больше предельной частоты колебаний матрицы, т. е. носят локальный характер. Наконец,

экстремально малый размер  $\text{Li}^+$  (ионный радиус почти вдвое меньше, чем у катиона  $\text{K}^+$ ) сопоставим с размером тетраэдрической пустоты в упаковке ионов брома в КВг. Это значительно облегчает перевод лития в междоузлие и его миграцию по кристаллической решетке при безызлучательном распаде околоритиевого экситона. Сказанное хорошо согласуется и с теоретическими соображениями о создании КФД, высказанными в [21].

В заключение отметим, что описанный выше эффект создания междоузельных ионов  $\text{Li}_i^+$  в кристаллах КВг–Li при безызлучательном распаде околоритиевого электронного возбуждения является одним из первых случаев четкого проявления возможности распада электронных возбуждений с рождением КФД, поиск которых ведется уже много лет (см., например, обзор [23]).

Авторы выражают благодарность акад. Ч.Б.Лушику, А.Ч.Лушику и С.Джуманову за обсуждение материалов статьи.

### Список литературы

- [1] Varley J.H.O. J. Nucl. Energy 1, 2, 130 (1954).
- [2] Лушик Ч.Б., Витол Н.К., Эланго М.А. ФТТ 10, 9, 2753 (1968).
- [3] Ёйги Х.Р., Лушик Ч.Б., Малышева А.Ф., Тийслер Э.С. ФТТ 14, 1, 117 (1972).
- [4] Яансон Н.А., Гиндина Р.И., Лушик Ч.Б. ФТТ 16, 2, 379 (1974).
- [5] Lushchik Ch.B., Elango A.A., Gindina R.I. Semiconductors and Insulators 5, 2, 133 (1980).
- [6] Känzig W. J. Phys. Chem. Sol. 17, 12, 88 (1960).
- [7] Etsel H.W., Schulman I.H. J. Chem. Phys. 22, 1549 (1954).
- [8] Арапов Б., Осмонбаев М.Ч., Камалов С. ФТТ 33, 11, 3158 (1991).
- [9] Галаганов В.Г., Осмоналиев К., Васильченко Е.А. Тр. ИФ АН ЭССР 61, 105 (1987).
- [10] Тайиров М.М., Жумабеков З.А. ФТТ 35, 7, 1785 (1993).
- [11] Гиндина Р.И., Маароо А.А., Плоом Л.А., Яансон Н.А. Тр. ИФ АН ЭССР 49, 45 (1979).
- [12] Андреев Г.А. ФТТ 11, 5, 1412 (1969).
- [13] Тайиров М.М., Васильченко Е.А. Тр. ИФ АН ЭССР 61, 82 (1987).
- [14] Тайиров М.М. ФТТ 25, 2, 450 (1983).
- [15] Валбис Я.А. Опт. и спектр. 21, 2, 184 (1966).
- [16] Лушик Ч.Б., Гиндина Р.И., Лушик Н.Е., Тайиров М.М., Шункеев К.Ш. Труды МФ АН ЭССР 53, 146 (1982).
- [17] Tomiki T., Miyata T., Tsukamoto H. Z. Naturforsch. 29a, 145 (1974).
- [18] Wilson W.D., Hatcher R.D., Dienes G.J., Smoluchowski R. Phys. Rev. 161, 3, 888 (1967).
- [19] Harrison J.P., Peressini P.P., Pohl R.O. Phys. Rev. 171, 3, 1037 (1968).
- [20] Quigley R.J., Das T.P. Phys. Rev. 177, 3, 1340 (1969).
- [21] Vakhidov Sh.A., Dzhumanov S. Phys. Stat. Sol. (b) 100, 1, K17 (1980).
- [22] Schoemaker D. Defects and their structure in nonmetallic solids / Ed. B.Henderson, A.E.Hughes. N.Y.–London (1976). P. 173.
- [23] Лушик Ч.Б., Гиндина Р.И., Ёйги Х.В., Плоом Л.А., Пунг Л.А., Тийслер Э.С., Эланго А.А., Яансон Н.А. Тр. ИФ АН ЭССР 43, 7 (1975).