

## Термо- и гальваномагнитные свойства халькогенидов свинца при высоком давлении до 20 ГПа

В. В. Щенников, С. В. Овсянников<sup>1)</sup>

Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 3 декабря 2002 г.

После переработки 15 декабря 2002 г.

Исследован эффект Нернста–Эттингсгаузена (НЭ) при высоком давлении  $P$  в исходной NaCl-фазе и в GeS-фазе высокого давления у  $n$ -PbTe,  $p$ -PbSe и  $p$ -PbS, из которого оценены подвижность  $\mu$  и параметр рассеяния носителей заряда  $r$ . В PbTe и PbSe установлен рост поперечного и продольного эффектов НЭ с давлением, указывающий на переход в бесщелевое состояние вблизи  $P \approx 3$  ГПа. В PbSe обнаружена также инверсия знака поперечного эффекта НЭ, отвечающая изменению механизма рассеяния электронов в GeS-фазе. Наблюдаемое в эксперименте уменьшение эффектов НЭ и магнитосопротивления с ростом  $P$  свидетельствует о не прямой запрещенной зоне  $E_g$  в электронном спектре фаз высокого давления со структурой GeS.

PACS: 62.50.+p, 72.15.Gd, 72.20.Nz

Экспериментальное исследование электрофизических свойств материалов при сверхвысоком давлении является эффективным методом изучения электронной структуры и параметров носителей заряда; один из ярких недавних примеров – обнаружение металлического и сверхпроводящего состояния кислорода при  $P \approx 96$  ГПа [1]. До настоящего времени при сверхвысоком давлении проводились измерения электросопротивления  $\rho$  [1], термоэдс  $S$  [2, 3], поперечного магнитосопротивления (МС) [4]. Эффективность МС-метода проявилась при исследовании фазовых переходов полуметалл – полупроводник – металл при сверхвысоком  $P$  в микро-образцах HgX (X-Te, Se, S, O), где удалось наблюдать обратимую инверсию знака МС, причем оцененные значения электронных подвижностей  $\mu$  соответствовали данным для массивных кристаллов при  $P = 0$  [4]. Подобный метод измерений МС был предложен также в [5] для оценки подвижности и концентрации электронов в полупроводниковых микроструктурах – инфракрасных детекторах размерами  $\sim 100 \times 50 \times 8$  мкм.

Основная трудность при проведении электрических измерений при сверхвысоком  $P$  в камерах с алмазными наковальнями [1–4] связана с малыми размерами образцов, сравнимыми с размерами полупроводниковых микроструктур [5]. Поэтому предпринимаются попытки решить проблему подведения электрических зондов к образцам с помощью современных полупроводниковых технологий, создавая на по-

верхности алмазной наковальни (методом ионной имплантации и т.д.) тонкие ( $\sim 1$  мкм) проводящие слои, изолированные алмазной пленкой [6]. С помощью таких алмазных наковален уже выполняются исследования  $S(P)$ , правда, пока в интервале до 10 ГПа [7], где более корректные результаты получаются в камерах большого объема со сжимаемой капсулой [8].

Измерения термомагнитных (ТМ) эффектов, несущих прямую информацию о  $\mu$  и  $r$  [9], ограничивались диапазоном 0–3 ГПа, где были выполнены единичные работы [10]. Благодаря использованию наковален из синтетических алмазов, удалось расширить интервал  $P$  до 30 ГПа при исследовании элементарных полупроводников VI группы – Te и Se [11, 12]. Однако было неясно, можно ли применить ТМ методику [11, 12] для исследования более сложных полупроводников, где вклад в проводимость дают не одна, а несколько зон, и есть фазовые переходы под давлением [13].

В настоящей работе предприняты исследования ТМ эффектов при сверхвысоком  $P$  в полупроводниках IV–VI групп – PbX (X-Te, Se, S), имеющих прямую щель  $E_g \approx 0.29, 0.27$  и  $0.41$  эВ в точке  $L$  зоны Бриллюэна [14]. Этот класс материалов выбран как удобный объект для разработки методики ТМ измерений при сверхвысоком  $P$ , поскольку он хорошо изучен в обычных условиях [14], а под давлением  $E_g$  у PbX дважды стремится к нулю: в исходной NaCl- фазе [14–16], и в образующейся выше  $\sim 2.5, \sim 4.0$  и  $4.5$ – $6$  ГПа [17, 18] фазе высокого давления типа GeS [14, 19–22] вблизи перехода в металлическую CsCl-фазу при  $P \approx 12$ – $21$  ГПа [17, 18, 20].

<sup>1)</sup>e-mail: sergey-v-o@imp.uran.ru

Исследование кристаллов  $PbX$  представляет и самостоятельный интерес, так как они широко используются в электронике – в производстве фоторезисторов, в качестве модельных материалов для исследования квантовых точек [23], и являются наиболее эффективными для производства термогенераторов в области средних температур 600–1000 К [14]. До настоящего времени ТМ исследования в  $PbX$  проводились только при атмосферном  $P$  на массивных образцах [9] и пленках [24, 25]. На микрообразцах ТМ эффекты не исследовались не только в  $PbX$ , но и в других материалах. Для исследований были взяты монокристаллы  $n$ - $PbTe$ ,  $p$ - $PbSe$  и  $p$ - $PbS$ . Концентрация электронов (дырок) при комнатной температуре составляла  $1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $1.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , соответственно.

Цель работы состояла в изучении подвижности и механизмов рассеяния носителей заряда в  $PbX$  с помощью ТМ измерений при сверхвысоком  $P$  до 20 ГПа.

Методика ТМ измерений под давлением соответствовала описанной в [11, 12]. Высокое квазигидростатическое  $P$  создавалось с помощью камер из синтетических алмазов [3, 11]. Алмазные наковальни использовали в качестве теплопроводов [3, 11]. Для создания градиента температур одну наковальню нагревали с помощью нагревательного элемента и измеряли температуру в фиксированных точках наковален [3, 11, 26]. Значение  $S$  определялось из линейной зависимости термоэлектрического напряжения от разности температур на образце (вставка на рис.1). Образцы имели форму дисков толщиной  $\sim 0.05$ – $0.02$  и диаметром  $\sim 0.3$  мм. Для снятия МС и  $S$  сигналов применялись прижимные платино-серебряные контакты толщиной 5 мкм или использовались хорошо проводящие алмазные наковальни [3, 11, 18], при этом учитывалась вносимая в термоэдс погрешность [3, 18, 26]. Давление в твердой передающей среде (катлинит) оценивалось с точностью  $\pm 10\%$  по градуировочной зависимости от величины усилия, построенной путем регистрации фазовых превращений в реперных веществах  $Bi$ ,  $ZnS$ ,  $GaP$  и т.д. для каждой камеры [13, 26].

При фиксированных  $P$  выполнялись измерения  $S$  и МС в магнитном поле  $B$  до 2 Тл, создаваемом в панцирном электромагните. На замкнутых наковальнях (без образца) эффекты МС и  $S(B)$  отсутствовали. Из-за несимметричного расположения контактов в полупроводниковых образцах обычно присутствуют вклады и четного и нечетного по полю эффектов, например, вклад эффекта Холла в МС [27]. Это обстоятельство было использовано в наших экспериментах для измерения продольного и поперечного эф-

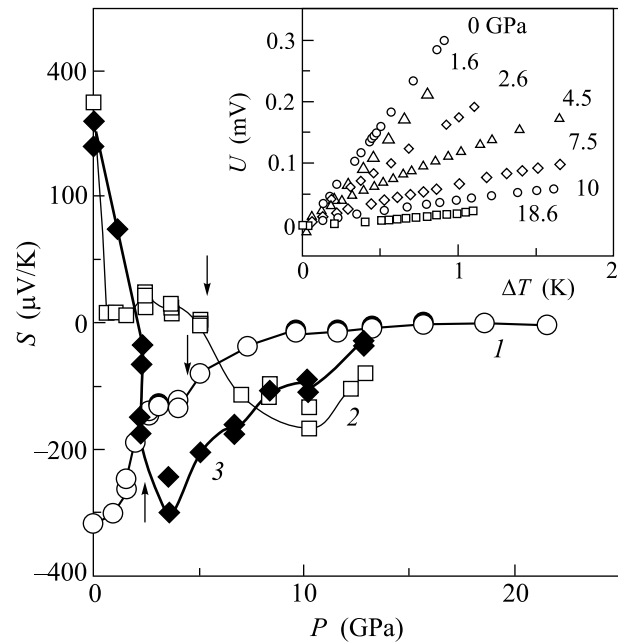


Рис.1. Зависимость термоэдс от давления для образцов  $n$ - $PbTe$  (1),  $p$ - $PbSe$  (2),  $p$ - $PbS$  (3) при  $T = 295$  К. Стрелками отмечено начало фазовых переходов в GeS-фазу. На вставке: зависимость термоэлектрического напряжения  $U$  от разности температур  $\Delta T$  для образца  $n$ - $PbTe$  при  $T = 295$  К и фиксированных давлениях  $P$ , ГПа (приведены на графике)

фектов Нернста-Эттингсгаузена (НЭ) путем поворота камеры в магнитном поле относительно своей оси [11, 12]. Установка позволяла одновременно регистрировать и накапливать в памяти величину магнитного поля, перепад температур  $\Delta T$ , величину тока, и электрические сигналы от образца с последующей передачей данных на компьютер [11, 18].

Электросопротивление и термоэдс кристаллов  $p$ - $PbS$ ,  $p$ - $PbSe$  и  $n$ - $PbTe$  снижались под давлением вследствие уменьшения  $E_g$  (с коэффициентом  $\sim 0.08$  эВ/ГПа для всех  $PbX$ ) [14–16], а затем скачком увеличивались в GeS-фазе (выше  $\sim 2.5$ – $5$  ГПа) (рис.1), где по оценкам [18] открывается полупроводниковая щель  $\sim 0.6$ ,  $\sim 0.4$  и  $\sim 0.1$  эВ. “Размытие” структурных переходов в  $PbX$  (рис.1) наблюдалось также по рамановскому рассеянию при гидростатическом сжатии: в  $PbTe$  характерные для GeS-фазы спектры появлялись при  $P \sim 3$  ГПа (до структурного перехода [20]) и сохранялись до  $\sim 20$  ГПа (выше точки перехода  $P_t \approx 15$  ГПа в CsCl-решетку [20–22]). В GeS-фазе  $S$  снова уменьшалась из-за уменьшения  $E_g$  [18] (рис.1).

Типичные зависимости  $S$  от магнитной индукции  $B$  при поворотах камеры с образцом в магнитном

поле показаны на рис 2. Зависимость  $S(B)$  представляла сумму линейного и квадратичного по  $B$  членов, которые были отнесены к поперечному и продольному ТМ эффектам НЭ, соответственно [9, 11, 27]. Вклад продольного эффекта НЭ в поперечный был заметен при всех положениях камеры (рис.2–4). Коэффициент  $Q$  поперечного эффекта НЭ определялся из линейной составляющей кривой  $S(B)$ . Продольный

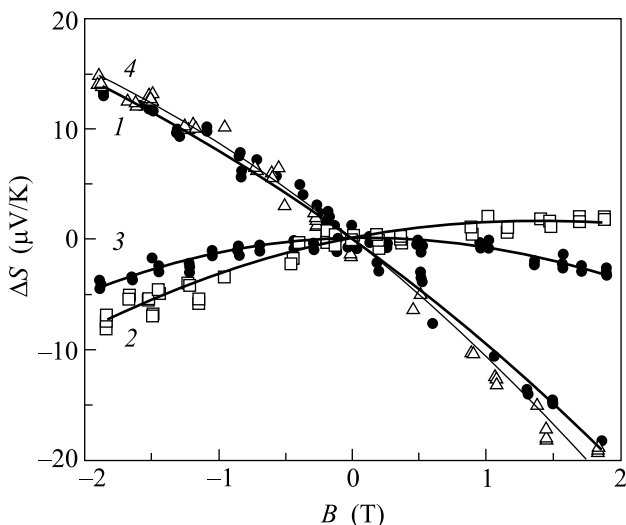


Рис.2. Изменение термоэдс образца  $n$ -PbTe при  $T = 295$  К и фиксированном давлении  $P = 2.4$  ГПа при последовательных поворотах камеры с образцом в магнитном поле: 1 – поперечный эффект НЭ, 2 – смешанный эффект, 3 – продольный эффект НЭ, 4 – возврат в исходное положение (поперечный эффект НЭ)

(квадратичный по  $B$ ) эффект НЭ наблюдался при повороте камеры с образцом на  $90^\circ$ ; остаточный линейный по  $B$  вклад вычитался (рис.2–4).

В PbX под давлением меняется знак  $S$ , что означает изменение доминирующего типа носителей заряда (рис.1). Выражения для МС и коэффициента  $Q$  поперечного эффекта НЭ, которые описывают переход от дырочной к электронной проводимости, имеют вид (в слабых магнитных полях  $\mu B < 1$ ) [9, 27]

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = B^2 b_r \times$$

$$\times \left[ \left( \frac{\sigma_n}{\sigma} \mu_n^2 + \frac{\sigma_p}{\sigma} \mu_p^2 \right) - \left( \frac{\sigma_n}{\sigma} \mu_n - \frac{\sigma_p}{\sigma} \mu_p \right)^2 \cdot \frac{a_r^2}{b_r} \right], \quad (1)$$

$$Q = \frac{k_o}{e} a_r \left[ r \left( \frac{\sigma_n}{\sigma} \mu_n + \frac{\sigma_p}{\sigma} \mu_p \right) + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma^2} (\mu_n + \mu_p) \left( 2r + 5 + \frac{E_g}{kT} \right) \right], \quad (2)$$

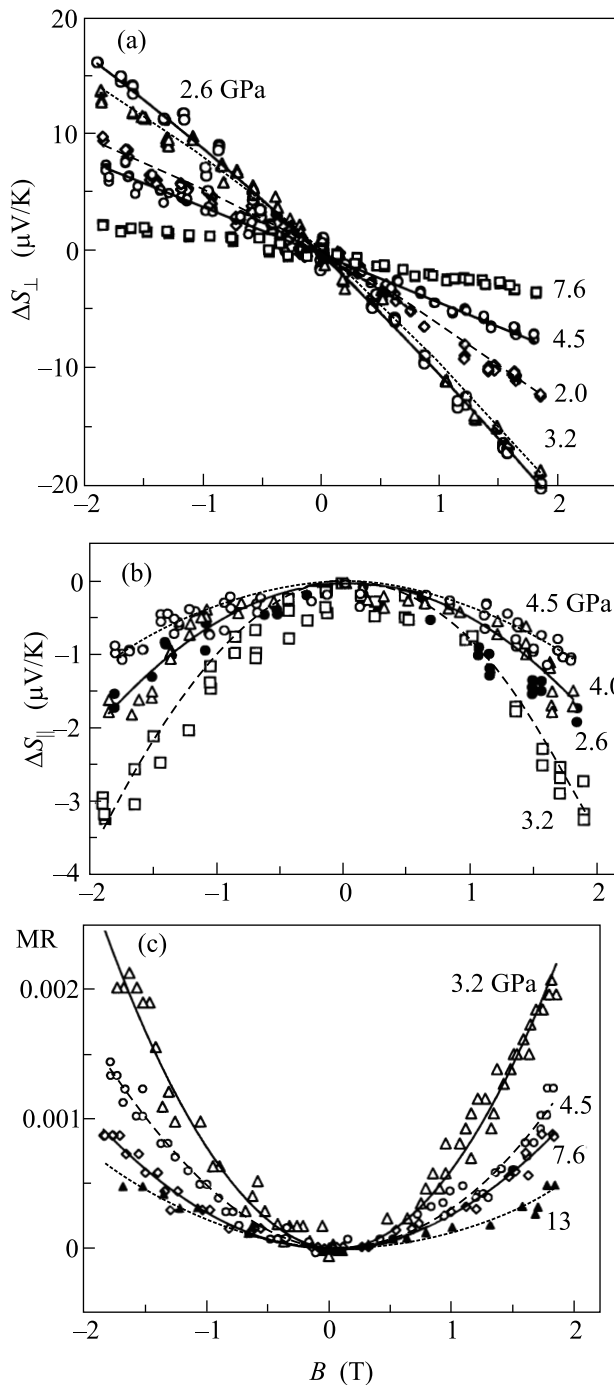


Рис.3. Изменение термоэдс: (а) – поперечный эффект НЭ, (б) – продольный и электросопротивления (с) в магнитном поле для образца  $n$ -PbTe при  $T = 295$  К и фиксированных давлениях  $P$ , ГПа (приведены на графиках)

где  $\rho$  – удельное электросопротивление,  $k$  – постоянная Больцмана,  $a_r$  и  $b_r$  – константы, зависящие от параметра рассеяния  $r$ , определяющего зависимость времени релаксации  $\tau$  от энергии электрона  $\epsilon$ :

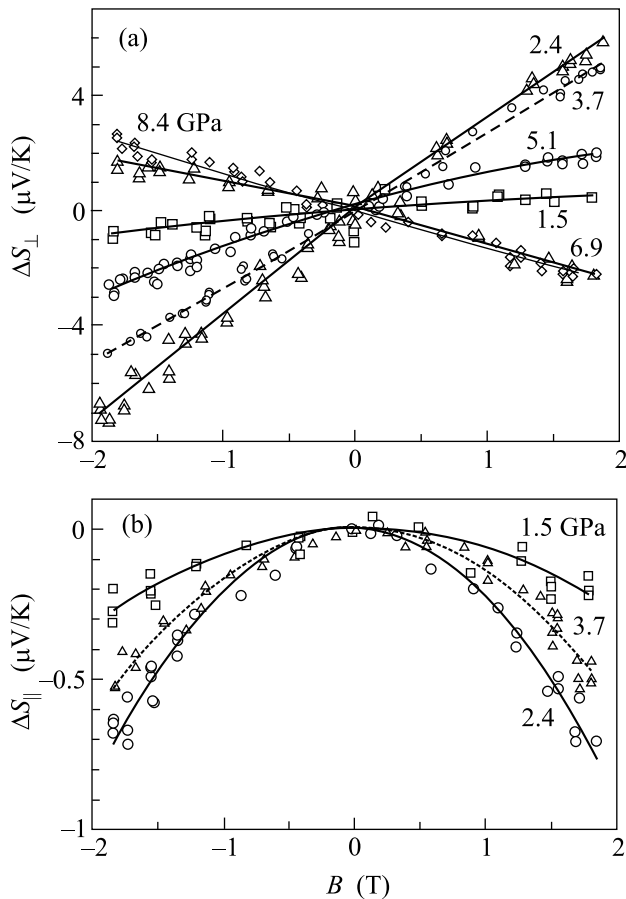


Рис. 4. Изменение термоэдс в магнитном поле: (а) – поперечный эффект НЭ, (б) – продольный для образца  $p$ -PbSe при  $T = 295$  К и фиксированных давлениях  $P$ , ГПа (приведены на графиках)

$\tau(\varepsilon) \sim \varepsilon^r$ . При равенстве нулю электронной,  $\sigma_n$  или дырочной,  $\sigma_p$ , проводимости формулы (1), (2) переходят в однозонные, которые использовались для анализа экспериментальных данных; при этом знак коэффициентов  $\Delta\rho/\rho$  и  $Q$  не изменяется [9, 27]. Продольный эффект НЭ (изменение  $S$  в поперечном магнитном поле), напротив, зависит от знака носителей заряда [27]:

$$\Delta S_{\parallel} = \frac{k_0}{e} (\mu B)^2 \cdot A_2. \quad (3)$$

При наличии двух групп носителей заряда в формулу (3) вместо коэффициента  $A_2$  войдет функция, зависящая от  $r$ ,  $E_g$ ,  $\mu_n/\mu_p$ ,  $\sigma_n/\sigma_p$  [27]. Для случаев рассеяния носителей заряда на акустических колебаниях решетки ( $r = -1/2$ ) и на заряженных центрах ( $r = 3/2$ ) константа  $A_2$  принимает значения  $\sim +1$  и  $-30$ , и, соответственно, величина  $S$  должна или расти или снижаться в магнитном поле [27].

В эксперименте измеряются электрические напряжения:  $\Delta U_{\parallel}(B) = \Delta S_{\parallel}(B) \cdot \Delta T$  и  $\Delta U_{\perp}(B) =$

$= B \cdot Q \cdot \Delta T \cdot (\Delta y / \Delta x)$ , где  $\Delta x$  и  $\Delta y$  – соответственно расстояния между горячим и холодным концами образца и между потенциальными контактами в холловском направлении [11]. Поэтому для поперечного эффекта НЭ измеряемый сигнал пропорционален не только коэффициенту  $Q$ , но и величине  $\Delta y / \Delta x \sim 1$ .

В образце  $n$ -PbTe величина  $S$  возрастает по модулю в магнитном поле (рис.2,3), что соответствует параметру рассеяния  $r = -1/2$ ; такие же значения  $r$  были получены из ТМ измерений при  $P = 0$  [9, 14]. Для PbSe изменение  $S$  в магнитном поле такого же знака (рис.4), но она имеет малую положительную величину (рис.1). Резкий спад  $S(P)$  у образца PbSe в исходной NaCl-фазе (рис.1) отражает возрастание электронного вклада в проводимость. Поэтому естественно предположить, что продольный эффект НЭ в PbSe обусловлен электронами, подвижность которых выше, чем у дырок [14], и тогда ему также должен соответствовать параметр рассеяния  $r = -1/2$ . В квадратичные по  $B$  эффекты наибольший вклад вносят именно самые подвижные носители заряда [27], в данном случае – электроны. Выше 5 ГПа в GeS-фазе PbSe меняется знак поперечного эффекта НЭ (рис.4b), а также продольного эффекта НЭ (на рисунке не показан). Это означает изменение знака  $r$ ; доминирующим, вероятно, становится рассеяние электронов на заряженных центрах ( $r = 3/2$ ) или оптических колебаниях решетки ( $r = 1$ ) [27]. К росту параметра  $r$  могут приводить также дефекты кристаллической структуры, что наблюдалось в тонких пленках тройных халькогенидов свинца [24, 25].

С ростом  $P$  в образцах PbTe и PbSe наблюдался рост обоих ТМ эффектов и МС, которые достигали наибольших значений при одних и тех же давлениях (рис.3,4). У PbSe ТМ эффекты НЭ были заметны до  $\sim 8$  ГПа, а затем сигнал становился сравнимым с экспериментальной погрешностью, а у PbTe – вплоть до перехода в металлическую фазу. При уменьшении  $P$  до 2–3 ГПа ТМ эффекты в PbSe и PbTe вновь увеличивались, причем в PbSe знак поперечного эффекта НЭ опять изменялся (на рис.4 не показано). Для PbS не удалось наблюдать ощутимых изменений термоэдс и электросопротивления в магнитном поле. Величины ТМ эффектов и МС для образцов PbX коррелируют с их подвижностями:  $\mu(\text{PbS}) < \mu(\text{PbSe}) < \mu(\text{PbTe})$  [14].

Поведение МС и эффектов НЭ отражает изменение  $m$  и  $\mu$  под давлением (рис.5). Наблюдаемые максимумы этих эффектов и вычисленных значений  $\mu(P)$  при  $P \sim 3$  ГПа естественно связать с переходом PbX в бесщелевое состояние (БС), когда значения подвижности носителей  $\mu \sim e\tau/m \sim 1/E_g$  должны быть наи-

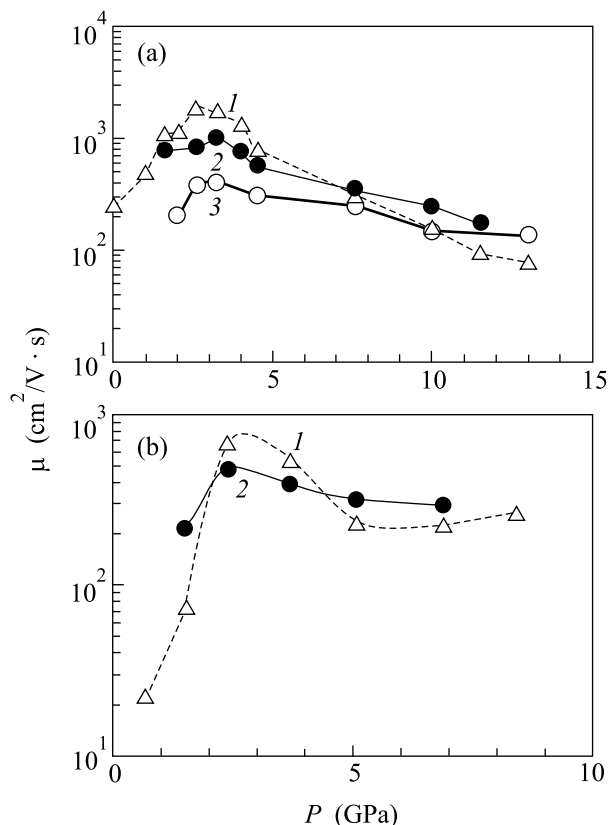


Рис.5. Зависимости значений подвижности от давления для образцов  $n$ -PbTe (a) и  $p$ -PbSe (b), оцененных из поперечного эффекта НЭ (1), продольного эффекта НЭ (2) и МС (3) при  $T = 295$  К

большими [14, 27]. Аналогичные максимумы МС и  $\mu$  в области перехода в БС наблюдались при гелиевых температурах и  $P < 1.8$  ГПа у PbSe и соединений PbSnX [14, 28, 29]. При комнатных температурах переход PbX в бесщелевое состояние, судя по литературным данным, ранее не наблюдался. Оцененные величины подвижностей для PbSe и PbTe при низких  $P$  несколько ниже, чем значения  $\mu$  для монокристаллов и пленок при  $P = 0$  [9, 14, 28, 30], но в БС – превышают их (рис.5а). В случае двухзонной проводимости величины  $\mu$  (рис.5) соответствуют эффективной “подвижности”, учитывающей вклады разных зон (в полуметаллах, например,  $\mu = (\mu_n \mu_p)^{1/2}$  [27]). Поскольку в фазе высокого давления эффекты НЭ и МС уменьшались с ростом  $P$  (рис.2–4), можно сделать вывод, что соотношение  $m \sim E_g$  не выполняется и, значит,  $E_g$  является непрямой, в отличие от NaCl фазы.

Согласно теоретической модели [31, 32], NaCl-структура кристаллов PbX с металлической проводимостью неустойчива по отношению к пайерлсовскому искажению, которое удваивает пе-

риод решетки, если выигрыш в энергии системы, за счет открытия полупроводниковой щели на уровне Ферми, превышает энергию деформации решетки. Из результатов работы следует, что бесщелевое состояние в PbTe и PbSe (металлический тип электронной структуры) реализуется при  $\sim 3$  ГПа, то есть действительно предшествует структурному переходу, при котором параметр решетки в самом деле удваивается [14, 21, 22]. В PbS структурный переход при 2.5 ГПа, исходя из величин  $E_g$  и  $dE_g/dP$  [14–16], должен опережать переход в бесщелевое состояние. Однако из экспериментальных зависимостей  $S(P)$  и  $\rho(P)$  [18] видно, что все три соединения PbX достигают состояния, близкого к металлическому, перед началом структурного превращения.

Таким образом, измерения ТМ эффектов позволили наблюдать при комнатных температурах переход PbX в бесщелевое состояние и оценить значения подвижности и параметра рассеяния носителей заряда в широком интервале  $P$ . Анализ поведения  $E_g$  в NaCl- и GeS-фазах PbX при высоком давлении позволил сделать вывод о непрямой запрещенной щели у второй фазы. Все это показывает несомненные достоинства ТМ метода исследований на микрообразцах при сверхвысоком давлении.

Понижение температуры должно привести к значительному возрастанию ТМ эффектов вследствие сильного роста подвижности электронов и дырок в PbX [14]. По сравнению с обычным термоэлектрическим методом охлаждения, основанном на эффекте Пельтье, ТМ эффекты представляются гораздо более перспективными [33], а использованные в эксперименте алмазные наковальни, теплопроводность которых в несколько раз выше, чем у меди, по существу представляют собой реальное термоэлектрическое устройство. Поэтому методика измерений ТМ эффектов в алмазных камерах под давлением может иметь полезные практические применения [13].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 01-02-17203.

1. K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo et al., *Lett. Nature* **393**, 767 (1998).
2. N. Sakai, K. Takemura, and K. Tsuji, *J. Phys. Soc. Japan* **51**, 1811 (1982).
3. И. М. Пидильковский, В. В. Щенников, Н. Г. Глузман, *ФТП* **17**, 604 (1983).
4. В. В. Щенников, *ФТТ* **35**, 783 (1993).
5. J. R. Lowney, W. R. Thurber, and D. G. Seiler, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3015 (1994).

6. S. T. Weir, J. Akella, C. A. Ruddle et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3400 (2000).
7. J. F. Meng, N. V. Chandra Shekar, D.-Y. Chung et al., *Adv. High Pres. Sci. & Tech.*, Eds. A. K. Bandyopadhyay, D. Varandani, and K. Lal, New Delhi: Alpha Printers, 2001, p. 321.
8. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and N. M. Uliyanitskaya, *High Temp. – High. Pres.* **5**, 261 (1973).
9. И. М. Цидильковский, *Термомагнитные явления в полупроводниках*, М.: Гос. Из-во физ.-мат. лит-ры, 1960.
10. M. M. Akseirod, K. M. Demchuk, and I. M. Tsidilkovskii, *Phys. Stat. Sol.* **27**, 249 (1968).
11. В. В. Щенников, С. В. Овсянников, *Письма в ЖЭТФ* **74**, 546 (2001).
12. V. V. Shchennikov and S. V. Ovsyannikov, *Solid State Commun.* **121**, 323 (2002).
13. S. V. Ovsyannikov and V. V. Shchennikov, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, в печати (2002).
14. Ю. И. Равич, Б. А. Ефимов, И. А. Смирнов, *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца*, М.: Наука, 1968.
15. А. А. Аверкин, С. Касимов, Е. Д. Ненсберг, *ФТТ* **4**, 3669 (1962).
16. А. А. Аверкин, Б. Я. Мойжес, И. А. Смирнов, *ФТТ* **3**, 1859 (1961).
17. Н. Б. Брандт, Д. В. Гицу, Н. С. Попович и др., *Письма в ЖЭТФ* **22**, 225 (1975).
18. В. В. Щенников, С. В. Овсянников, А. Ю. Деревсков, *ФТТ* **44**, 1762 (2002).
19. G. A. Samara and H. G. Drickamer. *J. Chem. Phys.* **37**, 1159 (1962).
20. T. Chattopadhyay, H. G. Von Schnering, W. A. Grosshans, and W. A. Holzapfel, *Physica BC* **139-140**, 356 (1986).
21. S. Ves, Yu. A. Pusep, K. Syassen, and M. Cardona, *Solid State Commun.* **70**, 257 (1989).
22. M. Valeva and M. Momtchilova, *Phys. Rev.* **B50**, 15056 (1994).
23. G. D. Smith, S. Firth, R. J. H. Clark, and M. Cardona, *J. Appl. Phys.* **92**, 4375 (2002).
24. А. Н. Ковалев, В. В. Остробородова, В. И. Парамонов и др., *ФТП* **23**, 2039 (1989).
25. Л. В. Бочкарева, С. П. Зимин, А. А. Сизык, *ФТП* **21**, 1594 (1987).
26. V. V. Shchennikov and A. V. Bazhenov, *Rev. of High Pres. Sci. & Tech.* **6**, 657 (1997).
27. К. Зеерер, *Физика полупроводников*, М.: Мир, 1977.
28. Е. С. Ицкевич, Л. М. Каширская, И. В. Кучеренко и др., *Письма в ЖЭТФ* **43**, 303 (1986).
29. И. В. Кучеренко, Л. М. Каширская, К.-П. Мёллман и др., *ФТП* **23**, 1784 (1989).
30. Н. Б. Брандт, О. Н. Белоусова, В. П. Зломанов, *ФТТ* **19**, 437 (1977).
31. Б. А. Волков, О. А. Панкратов, А. В. Сазонов, *ЖЭТФ* **85**, 1395 (1983).
32. Б. А. Волков, О. Панкратов, С. В. Пахомов, *ЖЭТФ* **86**, 2293 (1984).
33. Г. А. Иванов, Е. К. Иорданишвили, В. Л. Налетов и др., В сб.: *Низкотемпературные термоэлектрические материалы*, под ред. Д. В. Гицу АН Молдавской ССР, Кишинев, 1970.