

УДК: 541.135.4(082):539.216

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ГИДРАТИРОВАННОГО ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ МЕТОДАМИ ПЛАЗМЕННОЙ И ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ

© 2005 О.Я. Березина, А.А. Величко, Е.Л. Казакова, А.Л. Пергамент,
Г. Б. Стефанович, Д. С. Яковлева

Петрозаводский государственный университет

Поступила в редакцию: 1.12.04

Исследована модификация оптических и электрических свойств пленок ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1,6—1,8$) при обработке в СВЧ водородной плазме и при ионно-лучевой (Ar^+) бомбардировке. Показана возможность эффективного восстановления пентаоксида ванадия при плазменной и ионно-лучевой обработке с образованием низших оксидов гомологического ряда V_nO_{2n-1} .

ВВЕДЕНИЕ

Ионно-лучевые (ИЛ), плазменные и плазмохимические методы в настоящее время широко используются для модификации свойств материалов [1]: достаточно сказать, что обработка в низкотемпературной плазме применяется на самых разных этапах технологического процесса производства интегральных схем [2]. Актуальным (и весьма перспективным в смысле возможных технических применений) направлением исследований в физике и химии твердого тела является модификация свойств оксидов переходных металлов [3] при различных воздействиях: при термической, плазмо-, электро- и химической обработке, под действием лазерного излучения, электронной и ионной бомбардировки и т.д. Причина высокой чувствительности соединений переходных металлов к воздействиям такого рода связана с электронным строением атомов d -элементов. Наличие недостроенной d -оболочки приводит к тому, что переходные металлы проявляют в соединениях широкий набор валентных состояний, образуя целый ряд фаз, причем существуют оксиды, не отвечающие формально какому-то целочисленному значению валентности металла. Для большинства оксидов переходных металлов характерны также значительные отклонения от стехиометрического состава в пределах достаточно широкой области гомогенности [3].

Например, в системе ванадий-кислород обнаружены такие фазы, как субоксиды (с содержанием кислорода менее 50 ат. %, монооксид VO , V_2O_3 , фазы гомологических рядов V_nO_{2n-1} и $V_{2n}O_{5n-2}$, VO_2 и, наконец, высший оксид V_2O_5 [3, 4]. Пентаоксид ванадия — это диэлектрик с шириной запрещенной зоны $E_g = 2,5$ эВ. Остальные же оксиды в основном состоянии являются, как правило, полупроводниками (за исключением металлических VO и V_7O_{13}) с относительно невысоким удельным сопротивлением. Замечательным свойством этих соединений является то, что в большинстве из них наблюдается переход металл-диэлектрик (ПМИ) [5] при некоторой критической температуре T_c (см. табл. 1). Явление ПМИ (и связанный с ним эффект переключения) делает низшие оксиды ванадия — в особенности, VO_2 — потенциально перспективными материалами для микро- и оптоэлектроники [4, 6, 7].

Однако, получение низших оксидов ванадия в виде тонких пленок (что как раз и необходимо для их практических применений в электронике) представляет собой непростую технологическую проблему. Например, при реактивном распылении сложность контроля стехиометрического состава связана с узкой областью стабильности каждого оксида [7]. Зачастую, вначале получают пленки V_2O_5 , после чего обычно проводится длительный высокотемпературный (500—1000 °С) отжиг в вакууме или инертной среде или в восстановительной атмосфере (H_2 , CO , CO_2). Однако, и при

Таблица 1

Температуры ПМИ и изменения электропроводности при фазовом переходе для оксидов ванадия [4]

	Оксид	T_p , К	Скачок электропроводности
1	V_2O_3	150	10^{10}
2	V_3O_5	450	10^2
3	V_4O_7	240	10^3
4	V_5O_9	130	10^6
5	V_6O_{11}	170	10^4
6	V_6O_{13}	150	10^6
7	V_8O_{15}	70	10^1
8	VO_2	340	10^5

высокотемпературном восстановлении из V_2O_5 возникает целый ряд проблем: взаимодействие с подложкой, неизбежные загрязнения элементами материалов тиглей и т.п. Поэтому исследование возможности относительно низкотемпературного синтеза тонких пленок низших оксидов ванадия восстановлением из V_2O_5 представляет собой актуальную задачу. Одним из возможных путей решения данной задачи является плазменная обработка пленок пентаоксида ванадия [8].

Кроме того, ранее было показано, что аморфные слои оксидов ванадия можно применять в качестве неорганического резиста для литографии с разрешением меньше 100 нм [9]. При этом ключевые параметры такого резиста (разрешение < 100 нм, чувствительность ~15 мкКл/см² для электронно-лучевого экспонирования) не уступают органическим резистам, а после экспонирования материал обладает высокой плазмо- и термостабильностью, характерной для неорганических веществ и допускающей сухое плазменное проявление. Этим диктуется необходимость дальнейшего изучения процессов плазменной и ионно-лучевой модификации оксидов ванадия.

В данной работе представлены результаты исследования модификации свойств плёнок ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [10] при обработке в СВЧ водородной плазме и при ионно-лучевой (Ar^+) обработке.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовались пленки ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1,6—1,8$), получаемые по методике, описанной в [10, 11]. Образцы наносились на подложки из стекла или ситала, а толщина пленок (d) составляла $1 \div 10$ мкм.

Для ИЛ экспонирования ионами Ar использовалась стандартная приставка ИЛТ (ионно-лучевого травления) к вакуумному универсальному посту ВУП-5М. ИЛ обработка проводилась в вакууме (диапазон рабочего давления в объеме при работе приставки — от $6,0 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ мм. рт. ст.), а ионный ток на образце варьировался от 30 до 600 мкА.

Плазменная обработка образцов осуществлялась в СВЧ реакторе с отделенной плазмой [8]. Отметим, что подвергаемый воздействию образец размещался в стороне от локализованного в области волновода разряда в полузамкнутой полости из алюминиевой жести. Эта полость выполняла двойную роль — экранировала лицевую сторону образца от воздействия сильного УФ излучения плазмы и положительно заряженных ионов (цилиндр Фарадея). Расстояние от образца до зоны разряда составляло до 10 см, при этом за время обработки (~ 1—5 мин) термическое воздействие плазмы было минимальным. Таким образом, реализованная конструкция реактора позволила обеспечить экранировку объекта от нежелательных воздействий, одновременно поверхность образца была легкодоступна воздействию атомарного водорода, эффективно генерируемого СВЧ разрядом при давлении в реакторе $\approx 10 \div 100$ Па [8].

В некоторых случаях перед обработкой образцы $V_2O_5 \cdot nH_2O$ подвергались дегидратационному отжигу [11] на воздухе при 300—350 °С в течение 5—10 минут.

Свойства исходных и модифицированных образцов исследовались оптическими и электрофизическими методами. Спектры пропускания пленок были получены на спектрофотометре СФ-46 в диапазоне длин волн 300—1000 нм. Температурные зависимости сопротивления измерялись стандартным 4-х зондовым методом в интервале температур от 15 до 250 К. При исследовании на постоянном токе измерения проводились с помощью стабилизированного источника питания В1-13 с возможностью прецизионной установки тока до 10^{-9} А.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате ИЛ облучения исследуемых образцов наблюдалась существенная модификация их электрических и оптических свойств. В частности, после ИЛ обработки изменялась электропроводность пленок — при увеличении дозы W до 80 мкКл/см^2 проводимость, определяемая по омическому участку ВАХ, возрастала почти на 2 порядка.

Модификация оптических свойств демонстрируется спектральными зависимостями пропускания на рис. 1. Можно отметить, что изменения оптических свойств V_2O_5 -геля при ИЛ обработке качественно подобны соответствующим изменениям в результате термической обработки (рис. 2): в обоих случаях наблюдается сдвиг края собственного поглощения в коротковолновую область спектра.

Известно, что термообработка на воздухе приводит к дегидратации пленок ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [11], т.е. к уменьшению содержания воды (n). Это сказывается на оптических и электрических свойствах образцов. Термообработка приводит к сдвигу края собственного поглощения в сторону меньших длин волн (увеличение ширины запрещенной зоны E_g) и уменьшению пропускания в длинноволновой области. Аналогичные изменения оптических свойств наблюдаются при термообработке поликристаллических (не гидратированных) пленок V_2O_5 — термохромный эффект [12].

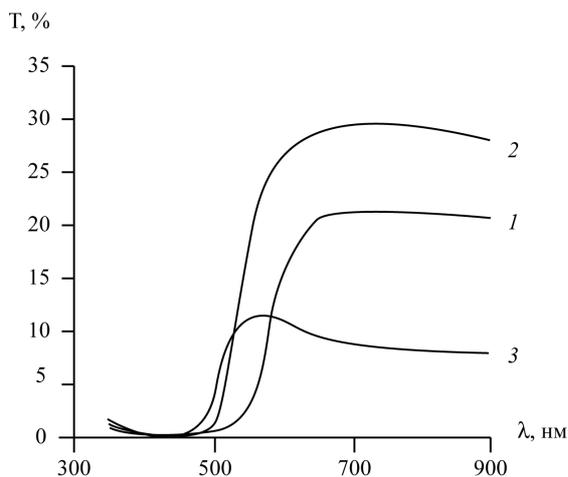


Рис. 1. Зависимость коэффициента пропускания от длины волны для исходной (1) и обработанной ионами аргона (2, 3) плёнок гидратированного пентаоксида ванадия, 2 — $W = 3 \text{ мкКл/см}^2$; 3 — $W = 80 \text{ мкКл/см}^2$

Такое поведение объясняется частичным восстановлением V_2O_5 , которое приводит к росту E_g из-за симметризации кислородных октаэдров [12]. Кроме того, образование кислородных вакансий (увеличение концентрации V^{4+}) ведет к появлению дополнительных донорных уровней в запрещенной зоне и, как следствие, к увеличению поглощения в длинноволновой области спектра ($h\nu < E_g$). С другой стороны, рост концентрации дефектов нестехиометрии донорного типа должен приводить к увеличению проводимости, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, можно предполагать, что определенный вклад в ИЛ модификацию свойств V_2O_5 связан с частичным восстановлением оксида. Необходимо, однако, отметить, что при ИЛ обработке с малыми дозами ($W \sim 3 \text{ мкКл/см}^2$ — см. рис. 1, кривая 2) происходит не увеличение поглощения, а — наоборот — некоторое его уменьшение (рост пропускания). Нам представляется, что этот эффект может быть обусловлен ИЛ распылением (т.е. уменьшением d) пленки. При увеличении W распыление поверхности, разумеется, тоже присутствует, но начинают доминировать процессы модификации объемных свойств. Отметим, однако, что похожая немонотонная зависимость изменения свойств наблюдалась ранее при ИЛ (Ar^+) облучении VO_2 [13]: при $W = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наблюдается рост проводимости материала, а затем ($W = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) — её уменьшение.

Что касается детального механизма модификации свойств $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при ИЛ воздействии,

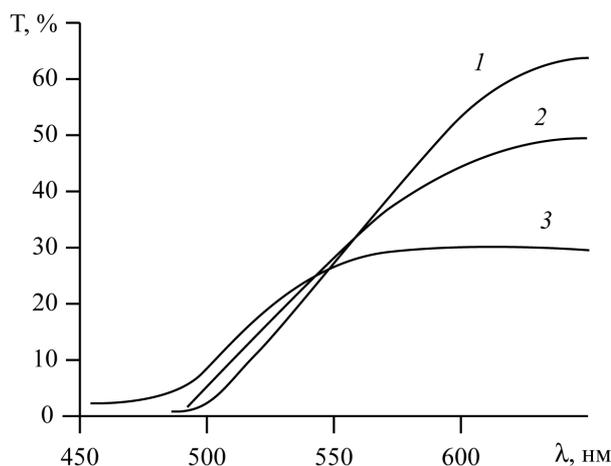


Рис. 2. Зависимость коэффициента пропускания от длины волны для исходной (1) и термообработанной (2, 3) плёнок гидратированного пентаоксида ванадия: 2 — $230 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 — $270 \text{ }^\circ\text{C}$

то он, очевидно, связан с целым комплексом процессов (удаление воды, восстановление оксида, кристаллизация), которые могут протекать одновременно. При этом в зависимости от дозы облучения, тот или иной процесс может превалировать, что и приводит к тому или иному результату в наблюдаемой модификации свойств. Важно подчеркнуть, что хотя при ИЛ может происходить нагрев образцов [13], нетермические процессы также важны, что является следствием специфичности взаимодействия плазмы с веществом [1].

Далее мы исследовали возможность восстановления V_2O_5 в низкотемпературной плазме водорода без дополнительного нагрева образцов, т.е. практически при комнатной температуре. Перед плазменной обработкой образцы $V_2O_5 \cdot nH_2O$ подвергались предварительной термообработке с целью их дегидратации.

Было установлено, что при обработке в СВЧ водородной плазме происходит эффективное восстановление V_2O_5 . Об этом свидетельствовало резкое уменьшение удельного сопротивления образцов. Кроме того, наблюдалось изменение цвета пленок после плазменной обработки. Относительно толстые пленки (т.е. когда интерференционные эффекты не играют заметной роли) V_2O_5 имеют коричнево-желтый цвет, тогда

как все низшие оксиды ванадия имеют цвета от черно-серого до темно-синего. Именно такая модификация оптических свойств и происходила в результате плазменного воздействия.

Для исследования влияния параметров процесса на степень восстановления была проведена серия экспериментов, в которых варьировались давление p , время воздействия t и расстояние между активной зоной разряда и образцом. Было установлено, что, изменяя эти параметры, можно получить практически любой из низших оксидов ванадия (что фиксировалось по особенностям в температурных зависимостях электропроводности при определенных T_i — см. табл. 1). Некоторые примеры представлены на рисунках 3 и 4. На рис. 3 показана температурная зависимость сопротивления R одного из образцов после обработки в плазме. Зависимость $R(T)$ для данного образца соответствует, по-видимому, фазе V_6O_{11} ($T_i = 170$ К).

Температурная зависимость сопротивления еще одного из образцов после обработки в плазме и последующего вакуумного отжига (300°C) представлена на рис. 4 (кривая 1). Данный образец представляет собой смесь фаз с высоким содержанием нестехиометричного (с избытком кислорода) V_2O_3 поскольку в $V_2O_{3+\delta}$, также как и

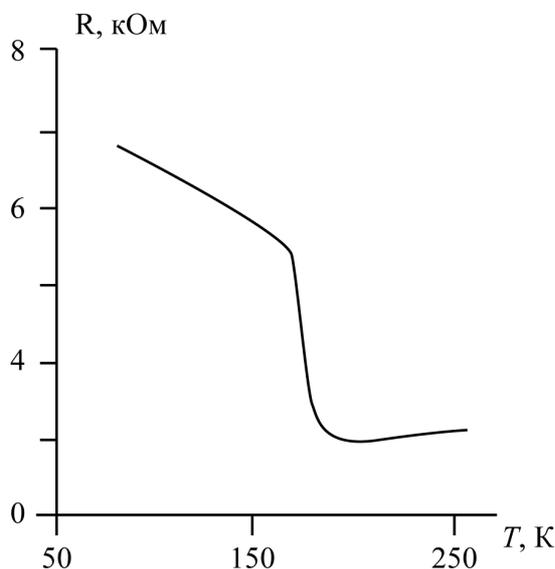


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления образца – плёнки оксида ванадия, подвергнутой плазменной обработке ($t = 1$ мин). Зависимость $R(T)$ для данного образца соответствует фазе, скорее всего V_6O_{11} ($T_i = 170$ К).

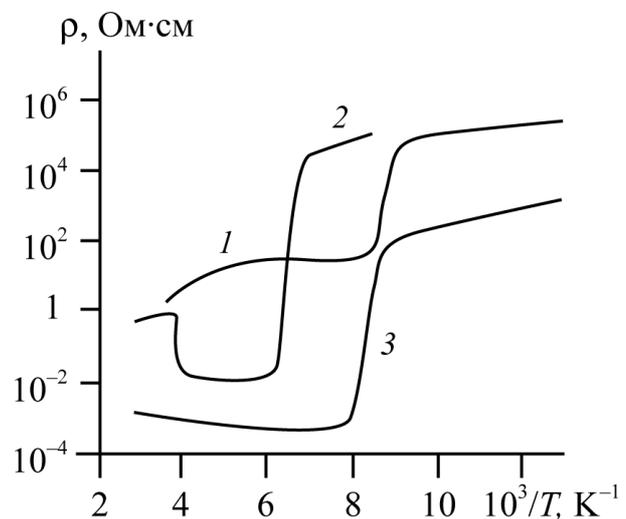


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления образца оксида ванадия после обработки в плазме и последующего вакуумного отжига при $T = 300^\circ\text{C}$ (1). Для сравнения представлены зависимости $\rho(T)$ монокристаллов V_2O_3 , легированных хромом и титаном [3, 5]: 2 — $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x = 0,012$; 3 — $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$, $x = 0,01$

в $(V_{1-x}T_x)_2O_3$ (рис. 4, кривая 3) происходит понижение T_i [3, 5]. Мы полагаем, что оптимизацией параметров (и, возможно, дополнительной термообработкой) можно добиться получения чистых, стехиометричных пленок любого низшего оксида ванадия. При временах обработки меньше 1 мин. происходит, по-видимому, регидратация образцов, т.к. в них наблюдается внутренний электрохромный эффект [10, 11], что свидетельствует о присутствии водорода. Отметим, что возможность гидрогенизации (легирования водородом), например, AsGa в аналогичных условиях показана в [14].

На рис. 5 (кривая 1) представлена зависимость $R(T)$ для образца, полученного при обработке пленки V_2O_5 в водородной плазме в следующих условиях: $p = 100$ Па, $t = 2-3$ мин., а образец располагался в центре разряда. Такая зависимость сопротивления от температуры не наблюдалась ранее ни в одном из оксидов ванадия, в том числе — в легированных и со значительными отклонениями от точного стехиометрического состава в пределах области гомогенности. Отметим, что в области высоких температур зависимость $R(T)$ имеет полупроводниковый характер, который при $T < T_m \approx 100$ К сменяется резким падением сопротивления почти на два порядка (для $d \sim 5$ мкм удельное сопротивление при $T = 20$ К по порядку величины составляет $\rho \approx 0,1$ Ом·см).

Подобная зависимость $R(T)$ характерна для недодопированных ($\delta > 0,1$) высокотемпературных сверхпроводников типа $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, а также для материалов с «инверсным» ПМИ, когда металлическая фаза является не высокотемпературной (как обычно), а низкотемпературной. К таким материалам относятся, например, $NiS_{2-x}Se_x$, манганиты редкоземельных элементов с гигантским магнитосопротивлением (КМС) (см. рис.5, кривая 2), монооксид европия, $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ и некоторые другие [3—5, 15]. Например, в легированном хромом V_2O_5 такой переход (помимо обычного ПМИ при 150 К — см. табл.1) происходит при температуре $T_{i2} = 200-400$ К (рис. 4, кривая 2), в зависимости от концентрации Cr, т.е. при значительно более высоких температурах, чем T_m .

Механизм инверсного ПМИ в сильно легированных магнитных полупроводниках при изменении типа магнитного упорядочения или при его разрушении состоит в следующем [15]. Радиус орбиты электрона на доноре в ферромагнитном полупроводнике при конечных температурах

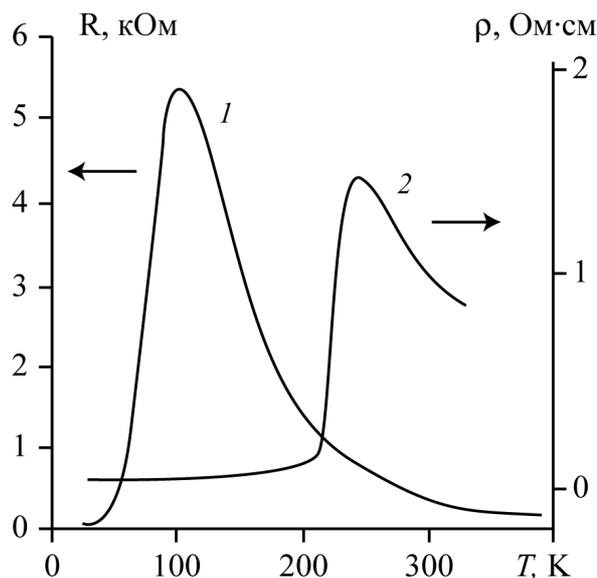


Рис. 5. Температурные зависимости сопротивления: 1 — для образца оксида ванадия после обработки в водородной плазме ($p = 100$ Па, $t = 2$ мин.); 2 — для манганита $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ [16]

меньше, чем при $T = 0$ из-за увеличения намагниченности в окрестности донора, которая устанавливается благодаря косвенному обмену между d -спинами через электрон донора. Разность между средней по кристаллу намагниченностью и локальной намагниченностью в окрестности донора максимальна при температурах, близких к температуре магнитного упорядочения T_c . Следовательно, если при $T = 0$ критерий Мотта [5] выполнен, он может перестать выполняться в окрестности T_c , и при росте температуры должен происходить переход из металлического в изолирующее состояние. Обзор других моделей ПМИ в КМС-манганитах содержится в [16]; все они так или иначе основаны на учете магнитных взаимодействий.

Многие соединения переходных и редкоземельных элементов проявляют также кроссовер типа проводимости (знака ТКС) при определенной температуре T_m . В медно-оксидных высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП), а также в целом ряде других анизотропных слоистых соединений проводимость вдоль слоев монотонно уменьшается с ростом температуры, тогда как проводимость перпендикулярно слоям демонстрирует металлическое поведение лишь при $T < T_m = (50 \div 200)$ К, а при $T > T_m$ ведет себя так же, как в полупроводнике (возрастает при

повышении температуры). Общепринятого теоретического объяснения температурной зависимости проводимости таких сильно коррелированных металлов [17] в настоящее время не существует.

Таким образом, на основании представленных результатов можно предположить, что в образцах V_2O_5 , подвергнутых обработке в низкотемпературной водородной плазме, реализуется фазовый переход в металлическое состояние при температуре ниже $T_m \approx 100$ К. Альтернативный вариант объяснения такой зависимости (рис. 5) $R(T)$ может быть связан с поляронной проводимостью, характерной для V_2O_5 [3, 18]. В этом случае минимум в температурной зависимости подвижности и, соответственно, максимум $\rho(T)$ — при $T_m \sim T_D/2$ (T_D — температура Дебая) обусловлен рассеянием на фононах [5].

Что касается фазового состава этих образцов, то в данном случае возможно образование нового, ранее неизвестного соединения типа водородной бронзы одного из низших оксидов ванадия $H_xV_nO_{2n-1}$. Отметим, что водородные бронзы VO_2 и V_2O_5 известны давно и достаточно хорошо изучены [18]. В то же время, низшие оксиды ванадия в этом отношении изучены значительно меньше, и в литературе практически отсутствуют данные на эту тему. Более детальное исследование состава, структуры и свойств данного соединения, равно как и механизма температурной зависимости проводимости с максимумом $\rho(T)$, представляет безусловный интерес и является предметом дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы установлено, что воздействие низкотемпературной плазмы и ионно-лучевого облучения приводит к существенной модификации электрических и оптических свойств $V_2O_5 \times nH_2O$, что связано с целым комплексом процессов (удаление воды, восстановление оксида, кристаллизация), которые могут протекать одновременно.

В частности, показана возможность эффективного восстановления пентаоксида ванадия в СВЧ водородной плазме и при ИЛ обработке с образованием нестехиометрического V_2O_{5-x} или низших оксидов ванадия. Процесс восстановления в водородной плазме осуществляется при гораздо более низких температурах и за более короткое время (несколько минут), чем при обычном отжиге.

При восстановлении в СВЧ водородной плазме обнаружена новая, ранее неизвестная фаза оксида

ванадия (возможно типа $H_xV_nO_{2n-1}$), характеризующаяся необычной зависимостью сопротивления от температуры с максимумом при $T_i \approx 100$ К.

Отметим также, что исследования плазменной и ионно-лучевой модификации V_2O_5 актуальны с точки зрения синтеза VO_2 и других низших оксидов ванадия. Представленные результаты позволяют предполагать, что такой синтез возможен за счет восстановления V_2O_5 при ионной бомбардировке и при обработке в низкотемпературной плазме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of Plasma Discharges and Material Processing, John Wiley & Sons, Inc. New York. 1994.
2. *Van Zant P.* 1997 Microchip Fabrication 3rd ed (New York: McGraw-Hill), Merhary L, Gonsalves K E, Hu Y, He W, Huang W-S, Angelopoulos M, Bruenger W H, Dzionk C and Torkler M 2002 Microelectron. Eng. 63 391.
3. *Rao C.N.R.* Transition metal oxides. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1989. V. 40. P. 291—326; Rao C.N.R., Raveau B. Transition Metal Oxides: Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides. New-York, Wiley — VCH. 1998. 873 p.
4. *Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А.* Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука. 1979. 189 с.
5. *Mott H.Ф.* Переходы металл-изолятор. М: Наука. 1979. 344 с.
6. *Chudnovskiy F., Luryi S. and Spivak B.* 2002 Future Trends in Microelectronics: the Nano Millennium; Part II: The Future Beyond Silicon and S Luryi, T M Xu and A Zaslavky (New York: Wiley) pp 148—55.
7. *Jerominek H., Picard F., Vincent D.* Vanadium oxide films for optical switching and detection // Optical Engineering. 1993. V. 32. № 9. P. 2092—2099.
8. *А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, С.Н. Кузнецов, Е.Л. Казакова.* «Влияние СВЧ водородной плазмы на свойства пленок оксида ванадия». Материалы конференции по физике низкотемпературной плазмы ФНТП-2001, Петрозаводск, 2001, Т. 2, С. 173—177.
9. *А. А. Величко, Е. Л. Казакова, Д. О. Кикалов, Н. А. Кулдин, А. Л. Пергамент, Г. Б. Стефанович, Д. Г. Стефанович.* Электронно-лучевая модификация свойств оксидов переходных металлов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 4. С. 336—339.

10. *Е. Л. Казакова, Л. А. Луговская, А. Л. Пергамент, Г. Б. Стефанович.* Электронные и ионные процессы в гидратированном пентаоксиде ванадия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 2. С. 187—192.
11. *A.L. Pergament, E.L. Kazakova and G.B. Stefanovich.* Optical and electrical properties of vanadium pentoxide xerogel films: modification in electric field and the role of ion transport // *Jurnal of Physics D: Applied Physics*. 2002. V. 35. P. 2187—2197.
12. *Гаврилюк А.И., Рейнов Н.М., Чудновский Ф.А.* Фото- и термохромизм в аморфных пленках V_2O_5 // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. № 20. С. 1227—1230.
13. *В.Г. Мокеров, А.Р. Бегишев, А.С. Игнатьев* «Локализация 3d электронов в твердых растворах $VO_2 + Ar$ » // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 4. С. 983—988.
14. *Анисимов В. В., Демкин В. П., Квинт И. А. и др.* Микролегирование приповерхностных слоев арсенида галлия ионами водорода // ЖТФ. 2000. Т. 70. № 2. С. 118—120.
15. *Нагаев Э.Л.* Переходы Мотта в сильно легированных магнитных полупроводниках // ФТТ. 1998. Т. 43. № 3. С. 433—437.
16. *Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н.* Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов // УФН. 2001. Т. 171. № 2. С. 121 — 148.
17. *Valla T., Jonson P. D., Yosof Z., Wellst B., Li Q., Loureiro S. M., Cava R. J. et. al.* Coherence-incoherence and dimensional crossover in layered strongly correlated metals // *Nature*. 2002. V. 417. № 6889. P. 627—630.
18. *Волков В.Л.* Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. — Свердловск: УНЦ АН СССР. 1987. 180 с.