

АКУСТИЧНІ ТА РЕНТГЕН-ДИФРАКТОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АНГАРМОНІЙНИХ ЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ НИЗЬКОЇ СИМЕТРІЇ

Експериментально досліджено вплив ангармонізму теплових коливань ґратки на термопружні властивості низькосиметричних монокристалів. Показано, що аналіз анізотропії ангармонійності дозволяє передбачити аномальну поведінку деяких пружних модулів C_{ij} при всесторонньому стиску. Виходячи із відхилень від співвідношень Коші g_{kk} , обговорені питання про анізотропію пружності, пластичності і характер хімічних зв'язків у досліджуваних кристалах.

The influence of thermal lattice fluctuation anharmonism on thermoelastic properties of low-symmetric single crystals is experimentally investigated in work. It is shown, that the analysis of anharmonism anisotropy permits to anticipate abnormal behavior of some elastic modules C_{ij} at comprehensive compression. Proceeding from deviations from Cauchy-relation g_{kk} , questions about anisotropy of elasticity, plasticity and chemical connection character in researched crystals are shortly discussed.

Ангармонізм теплових коливань кристалічних ґраток, незалежно від типу хімічного зв'язку, впливає на всі, без винятку, фундаментальні фізичні властивості твердих тіл. Вивчення ангармонійних ефектів різними фізичними методами ініційовані українськими фізиками М.А. Кривоглазом, Є.А.Тихоновим, Я.Й.Дутчаком. Зокрема, дослідження акустичним і рентген-дифрактометричним методами на кафедрі ФТТ ЧДУ започатковані професором В.П.Михальченком і доцентами Є.І.Гешко і Б.М. Шарлаєм, в основному, для високосиметричних кристалів.

У роботі наведено результати досліджень ангармонійних ефектів у монокристалах ромбічної (йод, галій, антимонід кадмію та цинку), моноклінної (діарсенід цинку) та триклінної (мідний купорос) сингоній. Зокрема, CdSb, ZnSb, ZnAs₂ як перспективні напівпровідникові матеріали, а I₂, Ga й CuSO₄ 5H₂O - модельні кристали з різним характером хімічного зв'язку.

Встановлено, що експериментальні залежності відносних інтегральних інтенсивностей рентгенівських інтерференцій $\ln \frac{I_T}{I_0} \frac{\lambda^2}{\sin^2 \theta} = f(T)$ в

області 78-300 К - спадаючі функції температури [1-6]. Відмінність у кутових коефіцієнтах свідчить про залежність рентгенівських характеристичних температур Θ_{pi} від індексів відбиваючих площин внаслідок анізотропії теплових коливань ґратки. Значення величин Θ_{pi} та середньоквадра-

тичних зміщень атомів $\langle U_i^2 \rangle$ (при кімнатній температурі) наведені у таблиці 1.

Порівнюючи Θ_{pi} та $\langle U_i^2 \rangle$ з відповідними коефіцієнтами термічного розширення α_i , наведеними у [1-6], можна побачити, що анізотропія вказаних величин визначається однозначно і добре погоджується зі структурою досліджуваних речовин. Максимальна жорсткість зв'язку $f = \langle m \rangle \Theta_{pi}^2$ відповідає напрямкам з мінімальним значенням α_i .

Вимірювання швидкостей поширення пружних хвиль v_i ($i=1 \div 18$) різної поляризації та їх температурних залежностей здійснювались ультразвуковим методом з дискретною затримкою на частоті 10 МГц. Значення пружних параметрів досліджуваних кристалів наведені у [7-13,28]. Температурні залежності пружних модулів $C_{ij}(T)$ у межах точності експерименту – лінійні. У таблиці 2 наведені логарифмічні по-

Таблиця 1. Динамічні параметри. В кристалофізичній системі координат $i=1$ відповідає напрямку вздовж осі Ox_1 .

Речовина	Θ_{pi}, K			$\langle U_i^2 \rangle, 10^{-17} m^2$		
	$i=1$	2	3	$i=1$	2	3
I ₂	81	92	108	-	-	-
Ga	310	280	298	6,45	7,85	7,02
CdSb	280	204	215	11,72	9,1	8,2
ZnSb	223	271	283	22,9	17,3	13,8
ZnAs ₂	238	256	262	1,11	0,92	0,88

Таблиця 2. Експериментальні значення $d(\ln C_{ij})/dT$ та g_{kk} (в $10^{-3} \cdot K^{-1}$).

ij	$d(\ln C_{ij})/dT$			
	Ga	CdSb	ZnSb	ZnAs ₂
11	-0,425	-0,316	-0,310	-0,128
22	-0,523	-0,396	-0,385	-0,138
33	-0,346	-0,221	-0,194	-0,119
44	-0,654	-0,481	-0,416	-0,162
55	-0,394	-0,510	-0,629	-0,123
66	-0,654	-0,742	-0,399	-0,131
12	0,041	0,305	-0,277	0,029
13	0,049	2,313	0,263	0,021
15	-	-	-	-0,135
23	-	-	-	0,434
25	-	-	-	-0,245
35	-	-	-	0,319
46	-	-	-	-0,135
$g_{11}=C_{23}-C_{44}$	-7,142	-0,184	-0,176	-2,045
$g_{22}=C_{13}-C_{55}$	-4,915	-2,123	-4,462	-1,731
$g_{33}=C_{12}-C_{66}$	-5,084	-3,236	-3,651	0,692
$g_{44}=C_{25}-C_{46}$	-	-	-	-2,083

хідні по температурі пружних модулів, а також відхиленя від співвідношень Коші g_{kk} .

Аналіз даних таблиці 2 свідчить про посилення сил зв'язку у головних кристалографічних напрямках, оскільки відповідні похідні від'ємні. Максимальне зростання жорсткості зв'язку спостерігається для Ga, а мінімальне – для ZnAs₂. Найбільш ізотропним кристалом виявився діарсенід цинку. Поясненням цього є той факт, що відношення: $\frac{d \ln C_{11}}{dT} : \frac{d \ln C_{22}}{dT} : \frac{d \ln C_{33}}{dT} = 1,07:1,16:1$ близьке до одиниці.

Аномальна поведінка деяких $C_{ij}(T)$, що задовільняють умову $d(\ln C_{ij})/dT > 0$, у загальному випадку не суперечить теорії температурної залежності модулів пружності [14]. Вона свідчить про те, що зі зниженням температури у ґратках відповідних матеріалів має місце розм'якшення деяких акустичних мод коливань атомів.

З іншого боку, відхилення від співвідношень Коші g_{kk} – від'ємні, що свідчить про підсилення ковалентних зв'язків, особливо у Ga [15]. Останнє підтверджується низкою експериментальних робіт [16-17], в яких досліджувались процеси ковзання у галії та інших матеріалах у широкій області температур.

Порівнюючи значення α_i та Θ_i , $\langle U_i^2 \rangle$ і $d(\ln C_{ij})/dT$, наведених у таблицях 1,2, легко побачити їх узгодженість між собою. Відсутність

наочної кореляції пружних властивостей і термічного розширення для галію, антимонідів кадмію та цинку не є несподіваною. Для складних структур, які володіють параметричними ґратками, не існує явних співвідношень, які б зв'язували ці величини.

У таблиці 3 подана оцінка ангармонійності теплових коливань ґраток при кімнатній температурі, виходячи з узальненої міри ангармонійності $\gamma\beta$ (в одиницях $10^6 \cdot K^{-1}$ [18] і баричного коефіцієнта інтенсивностей рентгенівських інтерференцій δ (10^2 кбар⁻¹) [19], що встановлюється співвідношенням: $\delta = \frac{\chi_V \gamma}{m \bar{\theta}_p^2 V^{2/3}}$, де $\gamma = (\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3)/3$ – середнє значення постійної Грюнайзена, β - коефіцієнт об'ємного термічного розширення, α_i, γ_i - компоненти тензора термічного розширення та тензора Грюнайзена, χ_V - об'ємна стискуванність, m - маса молекули, $\bar{\theta}_p^2$ - середнє значення рентгенівської характеристичної температури, V - молекулярний об'єм. У таблиці 3 також наведені пронормовані значення $\gamma\beta$ та δ досліджуваних матеріалів до відповідних значень діарсеніду цинку $\gamma\beta_0$ та δ_0 .

Аналіз результатів показує, що ангармонізм теплових коливань ґраток кристалів суттєво відрізняється. Так, максимальна ангармонійність спостерігається у молекулярному кристалі I₂, а мінімальна – у кристалах з ковалентним характером зв'язку. Як бачимо, анізотропія ангармонійності теплових коливань ґратки визначається однозначно і добре погоджується з відповідними значеннями Θp_i або $\langle U_i^2 \rangle$, а також із температурними залежностями пружних параметрів. Метали займають проміжне положення. Результати оцінки ангармонійності, проведені двома незалежними методами, добре погоджуються між собою. Повний збіг малоімовірний, оскільки

Таблиця 3. Числові дані оцінки ангармонійності теплових коливань ґраток.

	I ₂	Ga	CdSb	ZnSb	ZnAs ₂
$\gamma\beta$	429,97	97,74	34,02	39,32	15,36
$\gamma_1\alpha_1$	271,26	11,61	26,06	21,32	4,83
$\gamma_2\alpha_2$	115,50	51,38	9,99	14,30	4,51
$\gamma_3\alpha_3$	33,48	31,50	2,32	2,11	6,14
δ	0,412	0,151	0,041	0,032	0,011
$\gamma\beta/\gamma\beta_0$	28,6	15,4	2,2	2,60	1,0
δ/δ_0	37,4	13,7	3,73	2,91	1,0
$\mu\gamma$	0,70	0,41	0,30	0,25	0,17

завжди є відмінність між відповідними значеннями компонент тензора γ_i , визначених із даних термопружності та із результатів гідростатичних вимірів [20]. У випадку кристалів некубічних сингоній може виявитися суттєвим характер зміни періодів ґратки a, b, c або їх відношень $c/a, b/a, c/b$ при всесторонньому стискуванні або термічному розширенні. Для досліджуваних кристалів рівняння $\Delta(c/b)$ - ефектів має вигляд [21]:

$$\frac{d \ln(c/b)}{d \ln V} = \left(\frac{\partial \ln(c/b)}{\partial \ln V} \right)_P = \frac{\alpha_3 - \alpha_2}{\beta} = A_{32},$$

$$\frac{d \ln(c/b)}{d \ln V} = \left(\frac{\partial \ln(c/b)}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{\chi_3 - \chi_2}{\beta} = X_{32}.$$

Аналогічно можна записати рівняння для A_{31} і X_{31} , A_{21} і X_{21} , числові величини яких наведені у таблиці 4.

Деякі значення A_{ij} та X_{ij} мають різні знаки, що свідчить про можливу аномальну залежність відповідного модуля зсуву від тиску. Наприклад, для галію та діарсеніду цинку це C_{55} , для антимонідів кадмію та цинку – C_{44} .

З метою перевірки цих передбачень у лабораторії високих тисків Інституту фізики твердого тіла СРСР нами досліджувались залежності пружних модулів антимоніду кадмію від тиску в області 0÷15 кбар ультразвуковим імпульсно-фазовим методом [11]. Результати досліджень однозначно підтвердили наше передбачення про аномальну поведінку C_{44} з тиском, оскільки $dC_{44}/dP > 0$. Одночасно показано, що з ростом тиску стійкість вихідної ґратки CdSb знижується. У загальному характер залежності пружних властивостей CdSb від тиску не відрізняється від характеру поведінки інших сполук [22], в яких під тиском відбуваються поліморфні перетворення без розпаду на компоненти.

З іншого боку, для монокристалів можна очікувати кореляції ангармонійності теплових коливань з пластичністю. До даного часу пластичні властивості твердих тіл в основному описуються емпіричними залежностями. Представляє інтерес

Таблиця 4. Величини аксіальних ефектів.

	I ₂	Ga	CdSb	ZnSb	ZnAs ₂
A ₃₁	-0,534	0,144	-0,531	-0,537	0,068
X ₃₁	0,201	-0,11	-0,072	-0,017	-0,076
A ₃₂	-0,261	-0,258	-0,142	-0,225	0,066
X ₃₂	-0,214	-0,186	0,046	0,093	-0,09
A ₂₁	-0,272	0,402	-0,388	-0,312	0,001
X ₃₁	-0,013	0,076	-0,119	-0,11	0,013

оцінювати пластичність кристалів з допомогою фізичних параметрів, які володіють певною універсальністю і не дуже сильно міняються у широких інтервалах температур та тисків. Френкелем, Канторою та незалежно Джонсоном [24] було запропоновано прийняти добуток коефіцієнта Пуасона μ на параметр Грюнайзена γ за міру впливу ангармонізму коливань ґратки на пластичність монокристалів. Кожний з множників представляє своєрідний "деформаційний ефект": γ - зміна частоти коливань ґратки з деформацією, μ - відносне звуження кристалу при розтязі. Числові значення добутку наведені у таблиці 3. Як і варто було очікувати, найбільша пластичність проявляється у молекулярних кристалах, а найменша – у ковалентних.

Подальший розгляд стосується досліджень компонентів тензора пружних модулів низькосиметричних кристалів, як найменш вивчених. Пружні властивості триклінних кристалів описуються тензором четвертого рангу, який містить 21 незалежну компоненту C_{ij} . Для довільної декартової системи координат закон Гука може бути записаний:

$$T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl}, \quad (1)$$

де T_{ij} - однорідна напруга, S_{ij} - однорідна деформація. У позначеннях Фойгта [24] (1) переписується:

$$T_i = C_{ij} S_j. \quad (2)$$

При такій системі позначень (2) включає 36 компонент тензора пружних модулів C_{ijkl} . З них 21 – незалежна, завдяки тому, що термодинамічний потенціал та пружня енергія мусять бути додатні, як необхідна умова збереження стабільності ґратки.

Нами розроблена методика знаходження компонент тензора пружних модулів триклінних кристалів по експериментальним значенням швидкостей поширення пружних хвиль у різних кристалофізичних напрямках з використанням методу послідовних наближень [25].

Монокристали мідного купоросу належать до триклінної сингонії і вирощені з водного розчину. Досконалість кристалів установлювалась рентгенопографічними й оптичними методами. Густина $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ визначена методом гідростатичного зважування і дорівнює $2,28 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, що добре погоджується з літературними даними [26].

Для спрощення розрахунків незалежних компонент тензора C_{ij} виміри швидкостей поширен-

ня ультразвуку у кристалах v_i ($i=1\div 20$) здійснювались у кристалофізичних напрямках: [100], [010], [001], [110], [011], [101], [111]. Числові значення швидкостей, напрямки поширення, поляризація та мода коливань наведені у таблиці 5 (QL, QS – квазіпоздовжня і квазіпоперечна моди коливань).

Зауважимо, що внаслідок високої хімічної активності монокристалів мідного купоросу, використання кварцових датчиків зі срібним покриттям виявилось неефективним. Тому на кварцові пластинки пульверизаційним методом при температурі 700 К наносився напівпровідниковий шар SnO, який виявився досить стійким по відношенню до вищезгаданих кристалів і може успішно використовуватись для акустичних досліджень хімічно активних кристалів. Крім того, зразки мідного купоросу покривались тонким шаром колоїдального графіту, що забезпечувало поверхневу провідність.

У таблиці 6 наведені числові значення розрахованих нами незалежних компонент тензора пружних модулів при C_{ij} при кімнатній температурі.

Порівняльний аналіз значень C_{ij} , (таблиця 6) з відповідними значеннями у [26] виявляє добру узгодженість. Одночасно спостерігається чітко

Таблиця 5. Швидкості пружних хвиль v_i .

v_i	Напрямок розповсюдження	Поляризація	Мода коливань	Швидкість, 10^3 м/с
v_1	[100]	[100]	QL	5,0132
v_2	[100]	[010]	QS	2,2989
v_3	[100]	[001]	QS	2,5762
v_4	[010]	[010]	QL	3,9651
v_5	[010]	[100]	QS	2,3102
v_6	[010]	[001]	QS	2,6221
v_7	[001]	[001]	QL	5,1033
v_8	[001]	[100]	QS	2,5698
v_9	[001]	[010]	QS	2,6882
v_{10}	[101]	[101]	QL	4,4710
v_{11}	[101]	[010]	QS	2,2380
v_{12}	[101]	[10 $\bar{1}$]	QS	2,2292
v_{13}	[110]	[110]	QL	4,5248
v_{14}	[110]	[001]	QS	2,3052
v_{15}	[110]	[1 $\bar{1}$ 0]	QS	2,3443
v_{16}	[011]	[011]	QL	4,2338
v_{17}	[011]	[100]	QS	2,5643
v_{18}	[011]	[01 $\bar{1}$]	QS	2,4482
v_{19}	[111]	[111]	QL	4,6478
v_{20}	[111]	[111]	QS	2,3228

Таблиця 6. Пружні модулі мідного купоросу.

ij	C_{ij} , ГПа	ij	C_{ij} , ГПа
11	5,729	15	-0,032
22	3,584	16	-0,232
33	5,937	24	-0,272
44	1,650	25	-0,016
55	1,509	26	-0,068
66	1,211	34	-0,084
12	2,046	35	-0,295
23	2,312	36	-0,082
13	3,214	45	-0,180
14	-0,401	46	0,124
		56	-0,348

виражена анізотропія пружності у монокристалах $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Максимальна жорсткість зв'язку проявляється у напрямку [001], а мінімальна – у [010], оскільки $v_3 > v_1 > v_2$ і, відповідно, $C_{33} > C_{11} > C_{22}$.

Числові значення відхилень від співвідношень Коші g_{kk} для кристалів мідного купоросу (в ГПа) такі:

$$g_{11} = C_{23} - C_{44} = 0,794; \quad g_{44} = C_{14} - C_{56} = -0,052;$$

$$g_{22} = C_{13} - C_{55} = 0,705; \quad g_{55} = C_{25} - C_{46} = -0,040;$$

$$g_{33} = C_{12} - C_{66} = 0,835; \quad g_{66} = C_{45} - C_{36} = -0,098.$$

Отже деякі g_{kk} – відмінні від нуля, а максимальне значення відповідає напрямку [001]. У напрямках, розміщених під кутом 45° , можна очікувати ковалентні зв'язки, оскільки $g_{44}, g_{55}, g_{66} < 0$.

На завершення відзначимо, що значення величин C_{ij} дозволяє оцінити не тільки анізотропію пружності, але й зв'язок її зі структурою кристала (див., наприклад, [27]). Повноцінний аналіз дисперсійних співвідношень для акустичних фоновів за даними нейтронної спектроскопії досить важко провести без залучення пружних модулів внаслідок низької роздільної здатності сучасних спектрометрів в області довгохвильових коливань ґратки, де закон "дисперсії" по суті визначають C_{ij} . З огляду на це, виміряні нами значення швидкостей поширення пружних хвиль фактично містять незалежну інформацію, яка доповнює відповідні дані по розсіюванню теплових нейтронів

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гешко Є.І., Михальченко В.П., Чорней С.О. Про температурну залежність інтенсивностей рентгєнівських інтерференцій I_2 // УФЖ. - 1975. - 20. - С.859-861.
2. Гешко Е.И., Михальченко В.П., Шарлай Б.М. Об анизотропии некоторых параметров динамики решетки Ga // УФЖ. - 1974. 19. - С.106-111.

3. *Гешко Е.И., Михальченко В.П., Шарлай Б.М.* Анизотропия фактора Дебая-Валлера сурьмянистого кадмия // УФЖ. - 1971. - **15**. - С.2066-2067.
4. *Балазюк В.Н., Гешко Е.И., Грицюк Б.Н., Раренко И.М., Чорней С.А.* Влияние условий формирования монокристаллов антимоноидов кадмия и цинка на совершенство структуры и термические свойства // Неорганические материалы. - 1988. - **24**. - С.1595-1596.
5. *Балазюк В.Н., Гешко Е.И., Михальченко В.П., Шарлай Б.М.* О температурной зависимости рентгеновских интерференций сурьмянистого цинка // УФЖ. - 1976. - **21**. - С.1739-1740.
6. *Балазюк В.Н., Богачев Г.Ю., Гешко Е.И., Маренкин С.Ф., Михальченко В.П. и др.* О температурной зависимости рентгеновских интерференций монокристаллов диарсенида цинка // ФТТ. - 1993. - **35**. - С.2845-2847.
7. *Балазюк В.Н., Михальченко В.П., Чорней С.О., Шарлай Б.М.* Пружні модулі I_2 // УФЖ. - 1975. - **20**. - С.772-775.
8. *Михальченко В.П., Раренко И.М., Шарлай Б.М.* Пружні модулі галію // УФЖ. - 1972. - **17**. - С.1191-1192.
9. *Балазюк В.Н., Гешко Е.И., Михальченко В.П., Шарлай Б.М.* Температурная зависимость модулей упругости галлия // ФММ. - 1978. - **42**. - С.854-859.
10. *Балазюк В.Н., Михальченко В.П., Раренко И.М., Шарлай Б.М.* Температурная зависимость упругих модулей CdSb // ФТТ. - 1976. - **18**. - С.2843-2845.
11. *Балазюк В.Н., Пересада Г.И., Раренко И.М.* О зависимости констант упругости CdSb от гидростатического давления // ФТТ. - 1978. - **20**. - С.2224-2225.
12. *Балазюк В.Н., Гешко Е.И., Грицюк Б.Н., Михальченко В.П., Шарлай Б.М.* Температурная зависимость компонент тензора упругих модулей ZnSb // Респ. межвед. Научно-технический сборник. Физическая электроника. - №19. - Львов: 1979. - С.34-41.
13. *Балазюк В.Н., Богачев Г.Ю., Курячий В.Я., Михальченко В.П. и др.* Упругие модули диарсенида цинка // ФТТ. - 1995. - **33**. - С.2777-2779.
14. *Лейбфрид Г., Людвиг В.* Теория ангармонических эффектов в кристаллах // М.: Иностранная литература, 1963.
15. *Hausuhl S.* Die Abweichungen von den Cauchy-Relation // Phis. Rondens. Mater. - 1967. - **6**. - S.181-192.
16. *Spooner F.J., Wilson C.G.* Twins in gallium // Nature. - 1963. - **198**. - P.1052-1053.
17. *Михальченко В.П., Кушита Г.П.* Визначення сталої Грюнайзена 12 %-го хромистого фериту рентгенографічним методом // УФЖ. - 1963. - **8**. - С.779-785.
18. *Михальченко В.П.* Про оцінку ангармонійності коливань ґратки по баричному коефіцієнту інтенсивностей рентгенівських інтерференцій // УФЖ. - 1972. - **17**. - С.828-832.
19. *Hiki Y., Thomas J.F., Granato A.V.* Anharmonicity in Noble Metals: Some Thermal properties // Phis. Rev. - 1967. - **153**. - P.764-771.
20. *Михальченко В.П., Шарлай Б.М.* Об анизотропии ангармоничности колебаний решетки CdSb // УФЖ. - 1973. - **18**. - С.677-679.
21. *Михальченко В.П.* Рентгенодифрактометрические исследования некоторых ангармонических эффектов в кристаллах: Дис. ... док. физ.-мат. наук. - Черновцы, 1976.
22. *Peresada G.I., Ponyatovskii E.G.* Pressure dependence of the elastic constants of PbS // Phys. Stat. Sol. (A). - 1976. - **35**. - P.177-180.
23. *Канторова Т.А., Зонитайн Е.М.* О влиянии ангармоничности на процессы пластической деформации // Проблемы прочности. - 1975. - №6. - С.255-261.
24. *Voigt W.* Lehrbuch der Kristallphysik. - Leipzig: B. Teubner, 1910, 1929, 1966 (Nachdruck).
25. *Neighbours J.R., Schacher G.E.* Determination of elastic constants from sound-velocity measurements in crystals of general symmetry // J. Appl. Physics. - 1967. - **38**. - P.5366-5375.
26. *Hausuhl S., Siegert H.* Bestimmung des Elastizitätstrikliner Kristall: Beispiel CuSO₄·5H₂O // Z. für Kristallographik. - 1969. - **199**. - S.142-146.
27. *Михальченко В.П., Раренко И.М., Шарлай Б.М.* Об анизотропии упругости и термического расширения галлия // УФЖ. - 1973. - **18**. - С.218-221.
28. *Балазюк В.Н., Богачев Г.Ю., Гешко Е.И., Михальченко В.П., Раранский Н.Д.* Температурная зависимость упругих свойств диарсенида цинка // Кристаллография. - 1998. - **43**. - С.92-93.