

08,06

Фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия сегнетоэлектрика — полупроводника TlGaSe_2

© А.П. Одринский

Институт технической акустики НАН Белоруссии,
Витебск, Белоруссия

E-mail: odra@mail333.com

(Поступила в Редакцию 27 февраля 2013 г.
В окончательной редакции 2 июля 2013 г.)

В систематических исследованиях кристаллов из различных технологических партий обнаружено пять электрически активных дефектов с энергией термоактивации перезарядки 0.1–0.7 eV. Обсуждаются особенности их регистрации, связанные с наличием в материале сегнетоэлектрических свойств. Представлена найденная закономерность изменения с температурой энтропии перезарядки дефекта, регистрируемого в окрестности фазового перехода.

Работа выполнена в рамках гранта Белорусского фонда фундаментальных исследований № Ф11ЛИТ-008.

1. Введение

Вследствие значительной структурной анизотропии слоистые кристаллы обладают уникальными физическими свойствами, перспективными для ряда применений в оптоэлектронике. Данные материалы можно рассматривать как квазидвумерные системы [1], склонные к самоорганизующемуся наноструктурированию, отличающиеся относительной простотой технологии производства. Вместе с тем важная для практического применения этих материалов область исследования электрической активности дефектов кристаллической структуры остается фактически неизученной¹, представляя также интерес с точки зрения теории фазовых переходов (ФП) [6]. Развитые в рамках полупроводникового материаловедения электронной промышленности методы изучения электрически активных дефектов, такие, как нестационарная спектроскопия глубоких уровней (DLTS [7]), на данных объектах сталкиваются с проблемой значительного удельного сопротивления материала и основным препятствием — наличием неконтролируемой активности внутренних электрических полей, обусловленных доменной структурой кристалла. Следуя подходу работы [8], мы применили фотоэлектрическую релаксационную спектроскопию (PICTS [9] — разновидность DLTS, использующую фотовозбуждение полупроводника) в изучении собственных дефектов TlGaSe_2 , используя апробированные в полупроводниковом материаловедении методики DLTS анализа при интерпретации результатов исследований. Частично результаты исследований были представлены в [10,11].

¹ Наличие в TlGaSe_2 сегнетоэлектрических свойств [2,3] делает неоднозначной интерпретацию результатов ранних исследований дефектов кристалла [4,5].

2. Описание эксперимента

Выращенные методом Бриджмена–Стокбаргера специально не легированные монокристаллы TlGaSe_2 из разных технологических партий обладали проводимостью p -типа при удельном сопротивлении $L1$ $\rho = 2 \cdot 10^6 \Omega\text{cm}$, $L3$ — $1.3 \cdot 10^6 \Omega\text{cm}$, $Az1$ — $3 \cdot 10^6 \Omega\text{cm}$, $Az3$ — $2.8 \cdot 10^6 \Omega\text{cm}$. Образцы типично имели размеры $2 \times 4 \times 0.3$ mm. Омические контакты формировались заливкой торцов серебряной пастой. Качество контактов оценивали по вольтамперной характеристике, которая была линейна при комнатной температуре. Геометрия протекания тока — вдоль слоев кристалла. Световое возбуждение падало перпендикулярно поверхности кристалла — плоскости скола, и соответствовало плотности потока фотонов на поверхности образца $\sim 10^{14} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Использовалось квазимонохроматическое возбуждение в диапазоне энергий фотонов $h\nu_0 = 1.2\text{--}2.3$ eV (излучение ксеноновой лампы ДКСШ-500, прошедшее монохроматор типа МСД-1 при ширине входной и выходной щели 4 мм, что соответствовало $\Delta h\nu \sim 0.15$ eV). Наложение от других порядков дифракционной решетки убиралось соответствующими светофильтрами. Измерительная установка и методика измерений описана в [12,13]. При регистрации релаксации фотоотклика проводилось поточечное накопление и усреднение кинетики релаксации (64 реализации), содержащей 2000 отсчетов, расположенных через фиксированный интервал времени $\Delta t = 6.3 \cdot 10^{-5}$ s. Регистрация проводилась в процессе нагрева образца со скоростью ~ 2 K/min в диапазоне температур 78–330 K, с шагом 1 K. Учитывая наличие у кристалла сегнетоэлектрических свойств, характеризующихся склонностью к неконтролируемой электрической активности, особое внимание при регистрации данных уделялось отслеживанию кинетики фотоотклика образца (визуально на мониторе персонального компьютера и регистрация кинетики фотоотклика в отдельном наборе данных). В ходе предварительных исследований были

подобраны условия и режимы регистрации, оптимальные для обнаружения вклада термоэмиссии неравновесного заполнения дефектов в кинетику релаксации фотоотклика, при которых кинетика хорошо аппроксимировалась суммой двух экспоненциальных составляющих, сопоставимых со спадом концентрации неравновесных свободных носителей и термоэмиссией с дефектов.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведен пример набора спектров с хорошо различимыми пиками, отмеченными на рисунке как A1–A5. Смещение температурного положения пика в наборе спектров обнаруживает изменение характеристического времени релаксации с ростом температуры, типичные для DLTS регистрации термоэмиссии неравновесного заполнения дефектов. Аналогичные пики были обнаружены в спектрах всех исследованных образцов. Поскольку исследовались номинально нелегированные кристаллы, обнаруженные дефекты следует отнести к собственным дефектам либо возможным характерным технологическим примесям. На рис. 2 приведена зависимость „стационарного“ фотоотклика от обратной температуры для светового возбуждения оказавшегося более оптимальным для обнаружения вклада перезарядки дефектов в релаксацию фотоотклика. „Стационарный“ фотоотклик определялся по разности сигнала в моменты времени, предшествующие включению и выключению светового импульса. При ширине запрещенной зоны $E_g = 1.95$ эВ [14], энергия фотонов соответствовала области примесного поглощения, что позволяет рассматривать образец как оптически тонкий, полагая условия фотогенерации неравновесных носителей однородными

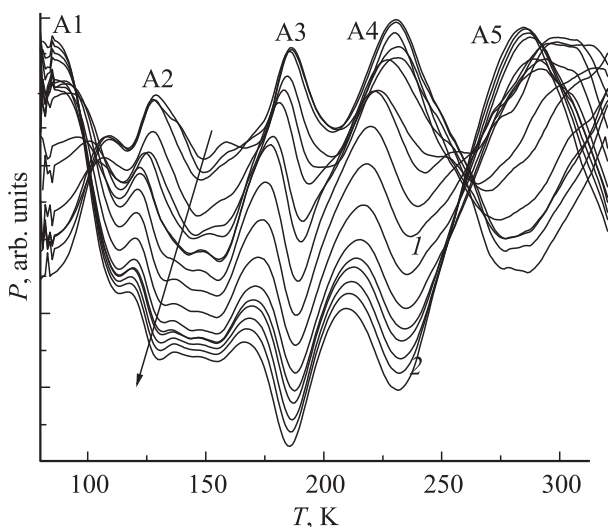


Рис. 1. PICTS-спектры монокристалла TI GaSe_2 (образец L1). Стрелкой отмечено увеличение соответствующего спектру характеристического времени релаксации 1.5–15 мс. Спектры нормированы по высоте максимального пика и сглажены усреднением по десяти температурным точкам.

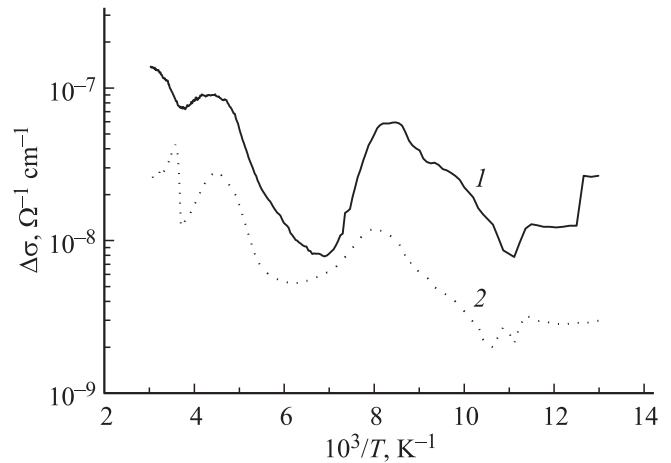


Рис. 2. Зависимость от температуры фотоотклика кристалла TI GaSe_2 , образец Az1. Кривая 1 соответствует возбуждению с энергией фотонов — $h\nu = 1.8$ эВ; 2 — 1.5 эВ.

по кристаллу. Значительное удельное сопротивление кристалла позволяет считать фотопроводимость униполярной, обусловленной основными носителями заряда. Известно также, что для TI GaSe_2 характерно значительное увеличение темнового сопротивления с понижением температуры, по крайней мере на три порядка при охлаждении от комнатной температуры до 150 К [15]. В этих условиях можно полагать уровень оптической инжекции неравновесных носителей значительным и считать, что наиболее вероятно обнаружимы ловушки дырок [16]. Вместе с тем на рис. 2 отчетливо выражен участок термического гашения, сопоставимый с областью температур интенсивной перезарядки при освещении A2 и менее выраженное термическое гашение в области перезарядки A4. Можно предположить, что, являясь ловушками неосновных носителей заряда — электронов, эти дефекты при низких температурах играют роль фотоочувствительных центров [17].

В таблице приведены полученные в рамках DLTS-анализа величины энергии активации перезарядки — E_a и эффективного сечения захвата σ_t совместно с ΔT -диапазоном температур регистрации перезарядки дефекта. Отметим, что область ΔT для A2 включает температуру фазового перехода (ФП) из пара — в несоизмерную сегнетоэлектрическую фазу 120 К, а для A1 из несоизмерной в соизмерную сегнетофазу 107 К [2,3]. По ряду независимых испытаний наиболее стабильным параметром таблицы является ΔT , служивший основанием предварительного сопоставления пиков перезарядки идентичных дефектов. В тоже время значительная вариация наблюдалась² для величин σ_t и E_a , определяемых с использованием общераспространенных методик DLTS-анализа данных независимых испытаний.

² Приведенные в таблице параметры дефектов выбирались как усредненные величины, по методике последовательной отбраковки крайних значений, получаемых по результатам анализа ряда независимых испытаний.

Параметры обнаруженных дефектов

Дефект	Параметры	Образец			
		L1	L3	Az1	Az3
A1	$\Delta T, K$	100–115	81–106	93–117	91–115
	E_a, eV	0.12	0.10	0.11	0.13
	σ_i, cm^2	$3.8 \cdot 10^{-18}$	$3.9 \cdot 10^{-17}$	$9.4 \cdot 10^{-18}$	$9.6 \cdot 10^{-17}$
A2	$\Delta T, K$	120–130	122–142	121–132	122–138
	E_a, eV	0.21	0.23	0.23	0.19
	σ_i, cm^2	$1.0 \cdot 10^{-14}$	$7.0 \cdot 10^{-14}$	$8.8 \cdot 10^{-14}$	$4.8 \cdot 10^{-16}$
A3	$\Delta T, K$	152–166	152–181	142–168	173–196
	E_a, eV	0.30	0.33	0.26	0.42
	σ_i, cm^2	$4.5 \cdot 10^{-14}$	$2.4 \cdot 10^{-13}$	$5.8 \cdot 10^{-15}$	$9.2 \cdot 10^{-12}$
A4	$\Delta T, K$	208–243	214–239	210–243	209–234
	E_a, eV	0.46	0.51	0.48	0.48
	σ_i, cm^2	$4.6 \cdot 10^{-13}$	$2.1 \cdot 10^{-12}$	$4.3 \cdot 10^{-13}$	$4.3 \cdot 10^{-13}$
A5	T, K	305–327	307–328	301–325	293–324
	E_a, eV	0.71	0.58	0.72	0.68
	σ_f, cm^2	$1.3 \cdot 10^{-12}$	$9.1 \cdot 10^{-14}$	$9.0 \cdot 10^{-13}$	$7.8 \cdot 10^{-13}$

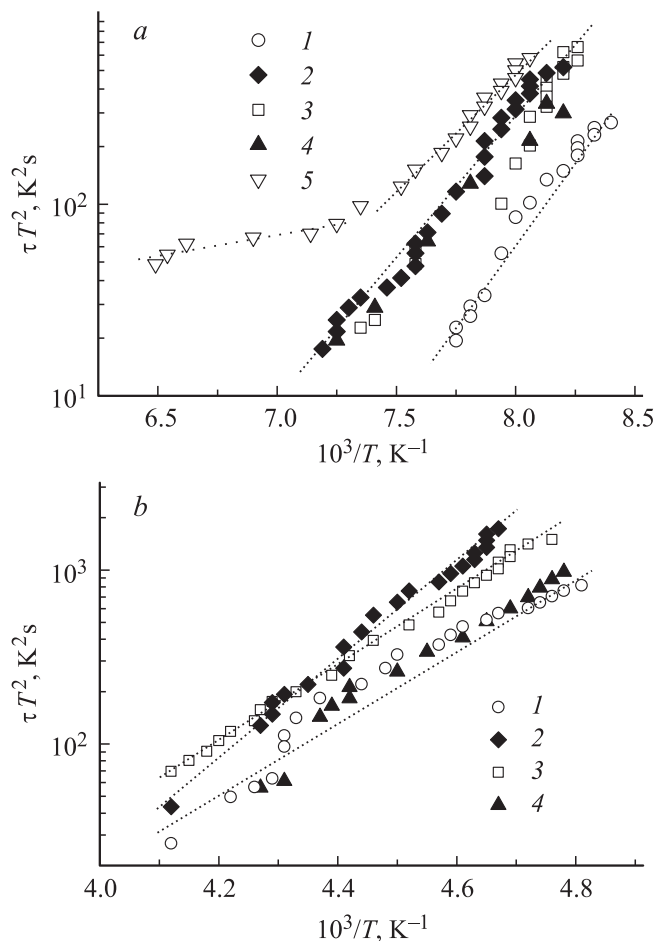


Рис. 3. Зависимость от температуры характеристического времени перезарядки дефекта с учетом T^2 коррекции: *a* — A2, фотовозбуждение с $h\nu = 1.8$ эВ (1 — по данным на образце L1, 2 — L3, 3 — Az1, 4 — Az3 и 5 — Az3 при фотовозбуждении с $h\nu = 1.5$ эВ; *b* — A4, фотовозбуждение с $h\nu = 1.8$ эВ (1 — по данным на образце L1, 2 — L3, 3 — Az1, 4 — Az3).

Эксперименты различались приложенным к образцу напряжением, использовавшимся фотовозбуждением $h\nu$ и начальными условиями измерений — предварительный прогрев образца при $80^\circ C$ в течение h в темноте и повторение регистрации данных без промежуточного прогрева. На рис. 3 представлены примеры графика Аррениуса дефектов A2 и A4. Заметно, что для A4 точки группируются в некоторой относительно компактной области графика. Для A2 соответствующая область увеличивается сопоставимо с изменением масштаба $\sim \Delta T/T$ (см. кривые 1–4). Однако, в отличие от A4, для A2 зависимость не всегда представима как линейная. По результатам отдельных испытаний на графике можно выделить несколько явно выраженных линейных участков, различающихся наклоном (см. рис. 3, *a*, кривая 5), что следует интерпретировать либо как совместную регистрацию термоэмиссии с дефектов, отличающихся энергией термоактивации перезарядки, либо как наличие нескольких механизмов изменения зарядового состояния дефекта с различной энергией термоактивации. В области температур регистрации перезарядки A2 долговременная составляющая кинетики релаксации фотоотклика хорошо описывалась экспоненциальной зависимостью, что свидетельствует в пользу второго варианта. Отметим, что кривая 5 приведена как пример отклонения графика Аррениуса от линейной зависимости, тогда как наличие нескольких линейных участков, различающихся наклоном, наблюдалось и на других образцах. Попытки обнаружить корреляцию наблюдаемой вариации параметров, а также наличия нескольких линейных участков графика Аррениуса с энергией фотонов светового возбуждения не дали результата [18].

Оценка эффективного сечения захвата для A2, регистрируемого в области ФП, в рамках общераспространенных методик DLTS-анализа по результатам отдельных испытаний при явно выраженной линейной зависимости графика Аррениуса имела „сверх гигантскую“

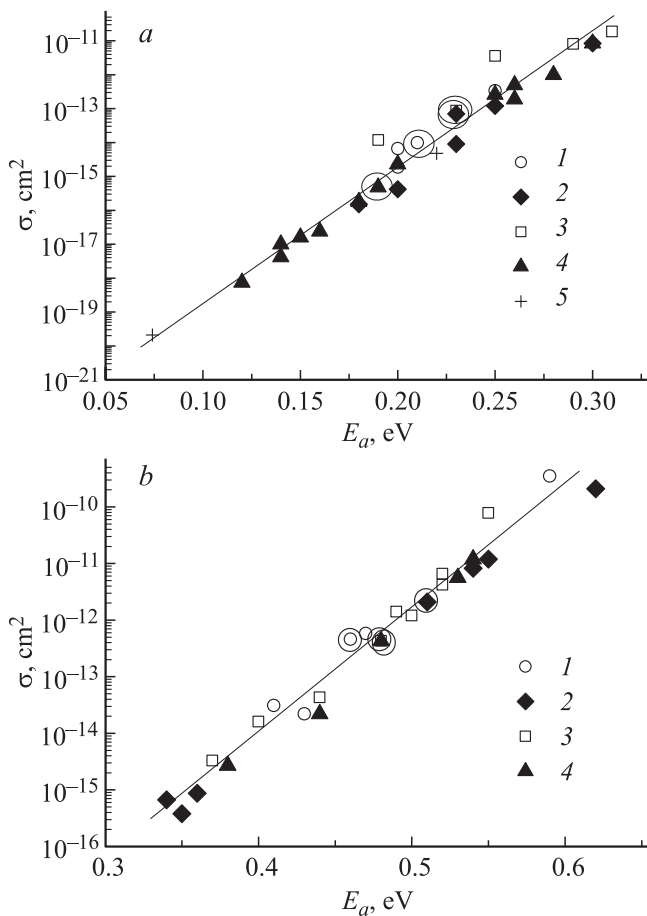


Рис. 4. Диаграмма величины эффективного сечения захвата от энергии термоактивации перезарядки *a* — A2 и *b* — A4, полученных при анализе различных наборов данных регистрации изменения с температурой релаксации фотоотклика: 1 — по данным на образце L1, 2 — L3, 3 — Az1, 4 — Az3, 5 — Az3 соответствует кривой 5 на рис. 3, *a*. Обведены значения параметров, приведенных в таблице.

величину³, согласно [19], определяющей „гигантское“ $\sigma_t \sim 10^{-12} - 10^{-15} \text{ cm}^2$ центра, притягивающего носители заряда. Использование представлений о протяженном характере дефекта (дислокации либо нарушение последовательности чередования слоев) не решает проблему. Так эмуляцией эксперимента⁴ с использованием модели „single trap“ (ST) — ловушки, релаксация неравновесного заполнения которой определяется исключительно тепловой эмиссией, при значениях эффективного се-

³ Наибольшая величина полученного значения эффективного сечения захвата на образце L1 составила $7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$ при энергии термоактивации перезарядки 0.36 eV.

⁴ При моделировании проводился DLTS-анализ кинетики „релаксации фототока“, построенной последовательно в ряде температурных точек, используя численное решение системы кинетических уравнений учитывающей изменение: концентрации свободных носителей заряда; неравновесного заполнения ловушки вследствие термоэмиссии и теплового захвата свободных электронов; а также изменение заполнения гипотетически введенного центра рекомбинации по методике, аналогичной [20], позволяющей моделировать вклад перезарядки ловушки неосновных носителей заряда в кинетику релаксации.

чения захвата $7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$ и энергии термоактивации 0.36 eV, установлено, что термоэмиссия с ловушки должна обнаруживаться в области температур $\geq 170 \text{ K}$, что значительно отличается от фактической ΔT -регистрации.

На рис. 4 представлена систематизация результатов анализа данных независимых испытаний по методике из работы [21] применительно к данным, характеризовавшимся явно выраженной линейной зависимостью графика Аррениуса. На диаграмме хорошо прослеживается корреляция вариации определяемых парно величин (σ_t , E_t) по результатам независимых испытаний в соответствии с правилом Майер–Нельделя (MNR), известным также как компенсационный закон [22]. Хорошее соответствие пар значений (E_a , σ_t) единой линейной зависимости свидетельствует об идентичности дефектов, регистрируемых на образцах из различных технологических партий. В то же время на наших образцах диапазон вариации оценки σ_t фактически для всех регистрируемых дефектов на 2–4 порядка превышает известные из литературы данные DLTS исследований низкоомного CdS [21]. На рис. 4, *a* представлены также значения (E_a , σ_t), полученные в результате DLTS анализа линейных участков зависимости Аррениуса (кривая 5 на рис. 3, *a*), характеризовавшейся наличием точки перегиба. Можно отметить хорошее соответствие определяемых парно значений (E_a , σ_t) единой линейной зависимости и в данном случае, что хорошо согласуется с представлением об изменении зарядового состояния дефекта A2 с участием нескольких механизмов, различающихся энергией термоактивации. На настоящем этапе исследований не представляется возможным судить о природе дополнительного к термоэмиссии механизма изменения зарядового состояния A2, как связанного либо с метастабильными свойствами самого дефекта, либо с присущими области температур ФП значительными изменениями электрических характеристик регулярной кристаллической структуры. Присутствие в кристалле дефекта с метастабильными свойствами, способного при перезарядке изменять конфигурационное положение в кристаллической решетке, часто сопровождается различного рода „эффектами памяти“, регистрируемыми при изучении электрических свойств полупроводника [23], сопоставимыми с наблюдавшимся в TiGaSe_2 эффектом термической памяти несоизмеримой фазы [24], эффектами замороженной остаточной фотопроводимости и фоточувствительности [2,3]. С другой стороны, значительные изменения электрических характеристик кристалла в окрестности температур ФП также следует учитывать, поскольку используемым в наших исследованиях методикам DLTS-анализа присущ определенный формализм. В рамках формализма общераспространенных методик DLTS-анализа определение эффективного сечения захвата и энергии активации перезарядки дефекта является по сути решением обратной задачи — реконструкции параметров *a priori* выбранной ST модели по регистрируемым в эксперименте данным, описывающим изменение с температурой характеристического времени релаксации. Учитывая, что при анализе

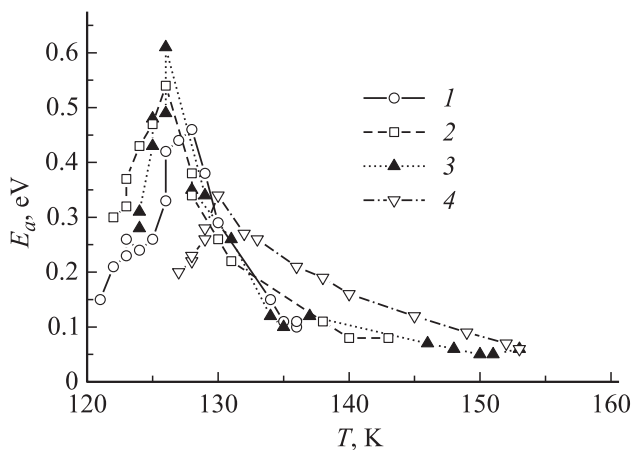


Рис. 5. Зависимость от температуры энергии активации перезарядки дефекта A2. Линии объединяют точки отдельных наборов данных, где каждая точка рассчитывалась по шести соседним точкам графика Аррениуса. 1 — по данным на образце L1; 2 — Az1; 3, 4 — Az3.

используются данные, полученные в довольно широкой области температур регистрации перезарядки, представляется целесообразным для определения параметров дефекта в некоторой окрестности температурной точки использовать DLTS-анализ в более узком диапазоне температур $dT < \Delta T$. Такой подход позволил более детально изучить изменение с температурой оценок E_a и σ_t . На отдельных наборах данных зависимость оценок от температуры не обнаруживалась, тогда как по данным иных независимых испытаний наблюдались значительные вариации с температурой, более характерные для дефектов, регистрируемых в окрестности ФП, где зависимость имела закономерно повторяющийся характер по результатам анализа независимых наборов данных.

На рис. 5 приведены примеры значительного изменения с температурой оценки E_a — кривые 1–3, и более умеренных изменений — кривая 4. Для эффективного сечения захвата наблюдаются аналогичные температурные зависимости в строгом соответствии вариации с температурой E_a согласно MNR, что хорошо сопоставимо с объяснением [21] MNR как обусловленного соответствием энергии активации перезарядки, определяемой в исследовании электрических характеристик материала, с изменением энтальпии [25]:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad (1)$$

где ΔG и ΔS — изменения свободной энергии и энтропии, обусловленные изменением зарядового состояния дефекта. Наличие второго члена соотношения (1) способно объяснить обнаруженную в наших исследованиях вариацию оценок (E_a , σ_t) для дефектов, регистрируемых в области температур фазовых переходов, значительно большую в сравнении с отмечавшейся на не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами полупроводниковых материалах. Действительно, можно предположить, что

неконтролируемая электрическая активность доменной структуры должна влиять на пространственную однородность неравновесного заполнения дефекта. Следовательно, при релаксации заполнения дефектов должна изменяться дополнительно энергия, связанная с участием пространственной неоднородности их заполнения в общей активности внутренних электрических полей кристалла. Следует пояснить, что в условиях периодического светового возбуждения PICTS-эксперимента, для релаксации неравновесного заполнения дефектов, контролируемой ростом с температурой скорости термоэмиссии, на низкотемпературном краю области ΔT следует ожидать увеличения доли дефектов, успевающих за темновой период изменить зарядовое состояние. С другой стороны, на высокотемпературном краю ΔT значительный рост скорости термоэмиссии ведет к уменьшению доли дефектов, заполняемых неравновесными носителями за период светового возбуждения, что также уменьшает долю дефектов, изменяющих зарядовое состояние за темновой период. Таким образом, приведенная на рис. 5 зависимость согласуется с изменением с ростом температуры концентрации дефектов, изменяющих зарядовое состояние в цикле фотовозбуждения — релаксация.

Значительная вариация оценок (σ_t , E_t) наблюдается и для дефектов, регистрируемых в области температур параэлектрического состояния кристалла. Здесь следует отметить, что особое внимание при регистрации данных к контролю формы кинетики фотоотклика и отсутствию перераспределения генерируемых светом носителей заряда (эффект экранирования) не гарантирует отсутствия данных явлений с уменьшением масштаба разбиения образца на систему макрообластей, характеризуемых неоднородностью условий неравновесного заполнения дефектов. Формально доменная структура характерна лишь для сегнетоэлектрической фазы, но можно полагать, что возникшая в сегнетофазе система пространственно неоднородного заполнения набора дефектов кристалла (система электретов) должна сохраняться „замороженной“ и в парафазе вплоть до температур последовательной термоактивации перезарядки соответствующих дефектов. Таким образом, вариацию значений (E_a , σ_t), превышающую известные из литературы данные DLTS исследований, для дефектов, регистрируемых при температурах выше ФП, также можно объяснить влиянием неконтролируемой электрической активности доменной структуры.

4. Заключение

Таким образом, методом PICTS в монокристаллах сегнетоэлектрика–полупроводника $TiGaSe_2$ из разных технологических партий регистрируется набор идентичных дефектов. Предложена интерпретация обнаруженных дефектов как собственных акцепторов (A1, A3, A5) и доноров (A2, A4). При анализе результатов независимых испытаний отмечается значительная вариация

определяемых в рамках DLTS-методик оценок эффективного сечения захвата и энергии активации перезарядки дефекта, строго коррелированных в соответствии с правилом Майер–Нельделя. Используя сужение интервала температур DLTS-анализа, обнаружена закономерность изменения с температурой энергии активации перезарядки дефекта в области температур фазового перехода несоразмерная сегнетоэлектрическая–параэлектрическая фаза.

Список литературы

- [1] A.M. Panich. J. Phys.: Condens. Matter, **20**, 293 202 (2008).
- [2] С.Б. Вахрушев, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Аллахвердиев. Препринт ФТИ им. А.Ф. Иоффе № 886. Л. (1984).
- [3] D.F. McMorrow, R.A. Cowley, P.D. Hatton, J. Banys. J. Phys.: Cond. Matter, **2**, 3699 (1990).
- [4] С.Г. Абдулаева, В.А. Алиев, Н.Т. Мамедов, М.К. Шейкман. ФТП, **17**, 1787 (1983).
- [5] В.А. Алиев, Г.Д. Гусейнов. ФТП, **19**, 1940 (1985).
- [6] В.М. Фридкин. Сегнетоэлектрики–полупроводники. Наука, М. (1976). 264 с.
- [7] D.V. Lang. J. Appl. Phys., **45**, 3023 (1974).
- [8] Ho-Jun Song, Sang-Hyun Yun, Wha-Tek Kim. Solid State Commun. **94** 3, 225 (1995).
- [9] Ch. Hurter, M. Boilou, A. Mitonneau, D. Bois. Appl. Phys. Lett. **32**, 821 (1978).
- [10] V. Grivickas, A. Odrinski, V. Bikbajevs, K. Gulbinas. Phys. Status Solidi B **250**, 160 (2013).
- [11] А.Р. Одринский, V. Grivickas, V. Bikbajevs, K. Gulbinas. *Сб. материалов IV Междунар. конф. „Материалы и структуры современной электроники“* Минск, Беларусь (2012) с. 63.
- [12] И.А. Давыдов, А.П. Одринский. Электроника **11**, 4 (1990).
- [13] А.П. Одринский. *Сб. материалов V Междунар. конф. Полоцк, Беларусь* (2008) с. 80.
- [14] M.P. Haniyas, A.N. Anagnostopoulos, K. Kambas, J. Spyridelis. Mater. Res. Bull. **27**, 25 (1992).
- [15] A.F. Qasrawi, N.M. Gasanly. Mater. Res. Bull. **39**, 1353 (2004).
- [16] J.C. Baland, J.P. Zielinger, C. Noguét, M. Tapiero. J. Phys. D **19**, 57 (1986).
- [17] Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. ИЛ М. (1962). 560 с.
- [18] А.П. Одринский, V. Grivickas, V. Bikbajevs, E.G. Samadli. *Сб. статей VIII Белорусско-Российского семинара „Полупроводниковые лазеры и системы на их основе“*. Минск (2011) с. 221.
- [19] А. Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. Мир, М. (1977). 562 с.
- [20] M. Ichimura. Solid State Electronics **50**, 1761 (2006).
- [21] А.А. Истратов, О.Ф. Вывенко. ФТП **29**, 654 (1995).
- [22] A. Yelon, B. Movaghar, H.M. Branz. Phys. Rev. B **46**, 12 244 (1992).
- [23] A. Chantre. Appl. Phys. A, **48**, 3 (1989).
- [24] М.-Г. Сеидов, Р.А. Сулейманов, С.С. Бабаев, Т.Г. Мамедов, Г.М. Шарифов. ФТТ **20**, 105 (2008).
- [25] P.M. Mooney. In: Identification of Defects in Semiconductors / Ed. by M. Stavola. Ser. Semiconductors and Semimetals. Academic Press, London (1999). V. 51B. P. 102.