На правах рукописи

РОМАНОВ Вячеслав Витальевич

Создание и исследование наногетероструктур в узкозонных системах на основе арсенида индия.

(01.04.10 - Физика полупроводников)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Санкт-Петербург 2013 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Научный руководитель:

д.ф.-м. н., вед. научн. сотр., Моисеев Константин Дмитриевич
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе
Российской академии наук)

Официальные оппоненты:

 д.ф.-м.н., проф., Иванов - Омский Владимир Иванович,
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук)

д.ф.-м.н., проф., Сидоров Валерий Георгиевич, (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский Государственный Политехнический университет")

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)"

Защита состоится <u>19 декабря</u> 2013 г. в <u>11-30</u> на заседании диссертационного совета Д 002.205.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Автореферат разослан <u>18 ноября</u> 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, совета Д 002.205.02 д.ф.-м.н., проф.

Adum

Сорокин Л.М.

Актуальность темы.

Наногетероструктуры в узкозонных полупроводниковых системах на основе соединений InAs привлекают пристальный интерес исследователей тем, что на их базе могут быть созданы как источники, так и приемники излучения для средней инфракрасной (ИК) области спектра 2-5 мкм. Данный спектральный диапазон актуален для задач лазерной диодной спектроскопии газов и молекул, систем лазерной дальнометрии, волоконных линий связи третьего поколения, медицинских применений, а также для систем обнаружения взрывоопасных материалов и задач экологического мониторинга, поскольку в области длин волн 2-5 мкм располагается большинство линий поглощений промышленных и природных газов: метан (2.3 мкм, 3.3 мкм), углекислый газ (2.65 мкм, 4.27 мкм), угарный газ (2.34 мкм, 4.67 мкм), аммиак (2.25 мкм, 2.94 мкм) и другие неорганические и органические вещества [1,2]. Как правило, гетероструктуры включают в себя эпитаксиальные слои различных полупроводниковых материалов, которые могут отличаться шириной запрещенной зоны, показателем преломления и т.д., что открывает новые возможности для улучшения характеристик оптоэлектронных приборов. Мировое признания ключевого вклала гетероструктур в прорывные технологии и в современное развитие науки и техники было отмечено присуждением Нобелевской премии академику Ж.И. Алферову в 2000 году [3].

Современное развитие технологий наращивания полупроводниковых соединений, таких как газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (МОГФЭ) и молекулярно пучковая эпитаксия (МПЭ) расширило материальную базу для получения гетероструктур. Данные технологии позволяют создавать наногетероструктуры на основе рассогласованных по параметру кристаллической решетки эпитаксиальных слоев, что дает мощный импульс в создании оптоэлектронных приборов, содержащих множественные квантовые ямы и сверхрешетки. На примере источников когерентного излучения в диапазоне длин волн 1-2 мкм было показано [4], что применение квантовых ям и сверхрешеток, по сравнению с объемными слоями, обеспечивает улучшение характеристик лазера. Необходимость в создании высокоэффективных приборов среднего ИК-диапазона 3-5 мкм, работающих при комнатной температуре, стимулировала ряд новых физических подходов к конструкции активной области светоизлучающей структуры путем применение нанообъектов пониженной размерности таких, как квантовые нити, квантовые штрихи или квантовые точки. На сегодняшний день достигнуты значительные успехи в получении и исследование гетероструктур с квантовыми точками в системах InAs/GaAs и InAsSb/InP [5,6]. На основе данных наногетероструктур были созданы лазеры, работающие в режиме непрерывной генерации в диапазоне длине волны 1.3-2 мкм с низким пороговым током при комнатной температуре.

Для продвижения в область спектра свыше 3 мкм необходимо использовать в качестве матричных слоев узкозонные полупроводниковые материалы такие, как GaSb и InAs. Однако до настоящего времени на основе наногетероструктур с квантовыми точками в узкозонных системах InSb/GaSb и InSb/InAs оптоэлектронные приборы не были созданы. Наиболее длинноволновой из упомянутых систем является система InSb/InAs, в которой квантовые точки InSb образуют с матричным слоем InAs гетеропереход II типа [7]. Поэтому, особый интерес представляет разработка технологии получения наногетероструктур с объектами

пониженной размерности (квантовыми точками, квантовыми штрихами и др.) в узкозонных системах на основе соединений InAs. Также, актуальным является изучение структурных, транспортных и люминесцентных свойств полученных наногетеротсрутур для создания светоизлучающих приборов среднего ИК-диапазона свыше 3 мкм.

Цель работы. Целью настоящей работы являлись разработка технологии эпитаксиального синтеза методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений наногетероструктур II типа в узкозонной системе твердых растворов на основе арсенида индия для возможного применения их в создании оптоэлектронных приборов спектрального диапазона 3-5 мкм.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

- разработка технологии выращивания бинарных (InAs, GaSb), тройных (InAsSb, GaSbAs) и четверных (InAsSbP) твердых растворов методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений и получение эпитаскиальных слоев GaSbAs и InAsSbP предельного состава, изопериодных с подложкой InAs;

- исследование структурных, гальваномагнитных и люминесцентных свойств полученных гетероструктур II типа GaSbAs/InAs и установление их зонных энергетических диаграмм;

- разработка технологии получения квантовых штрихов и квантовых точек InSb на поверхности матрицы бинарного InAs и многокомпонентного твердого раствора InAsSbP;

- исследование влияния технологических условий выращивания, химии поверхности матрицы на плотность, размеры и геометрию формы квантовых объектов;

- изучение электролюминесцентных свойств полученных гетероструктур на основе квантовых объектов в узкозонной матрице и создание прототипа светоизлучающего прибора, работающего в области свыше 3 мкм при комнатной температуре.

Научная новизна.

1. Впервые получены эпитаксиальные слои GaSb_{1-x}As_x, изоморфные с подложкой InAs(001), в диапазоне составов 0.06<x<0.35 методом МОГФЭ при атмосферном давлении.

2. Был предложен оригинальный качественный подход при расчете зависимостей положения потолка валентной зоны и дна зоны проводимости от состава тройного соединения с учетом прогибов в валентной зоне и зоне проводимости для тройного твердого раствора GaSbAs, определен коэффициент прогиба (b=1.42 eV) для зависимости ширины запрещенной зоны тройного твердого раствора GaSb_{1-x}As_x от состава при T=17 К и построена зонная энергетическая диаграмма гетероструктуры GaAsSb/InAs.

3. Определена область составов тройного твердого раствора GaSb_{1-x}As_x (0<x<0.15), при котором гетеропереход II типа GaSb_{1-x}As_x/InAs является разъединенным, и установлено существование на гетерогранице электронного канала с высокой подвижностью электронов (u=2000 см⁻²/B·с при T=77K).

4. Разработана технология получения эпитаксиальных слоев четверного твердого раствора InAsSbP, изоморфных с подложкой InAs(001), с максимальным содержанием фосфора в твердой фазе, которые могут выступать в качестве матричных слоев для квантовых точек и квантовых штрихов InSb.

5. Впервые получены квантовые точки и квантовые штрихи InSb на поверхности InAs(001) с плотностью до 7×10^9 см⁻² методом МОГФЭ в условиях атмосферного давления.

6. Исследовано влияние условий процесса эпитаксии (скорости осаждения, температуры подложки, и т.д.) на плотность, размеры и геометрию форм квантовых точек InSb.

7. Определены факторы влияющие (определена роль поверхностной диффузии адатомов) на эффект самоорганизации квантовых точек на поверхности InAs(001) и оценено влияние химии поверхности InAs(Sb,P) на характер формирования квантовых точек.

8. Впервые наногетероструктуры II типа на основе квантовых штрихов InSb, помещенных в матрицу InAs(Sb,P), были получены методом МОГФЭ.

Практическая ценность работы:

• Разработана методика получения тройного твердого раствора GaSbAs на подложке InAs методом МОГФЭ;

• Впервые разработана методика получения квантовых точек InSb на поверхности матрицы InAs(Sb,P) методом МОГФЭ;

• В наногетероструктуре с квантовыми штрихами InSb, помещенными в матрицу n-InAs, при комнатной температуре обнаружена электролюминесценция на длине волны 3.65 мкм, обусловленная излучательными переходами с участием локализованных состояний квантовых штрихов, что позволило использовать их для создания прототипа светоизлучающего прибора для среднего ИК-диапазона.

На защиту выносятся следующие научные положения:

- 1. Гетеропереход GaSb_{1-x}As_x/InAs является разъединенным II типа в области составов тройного твердого раствора 0<x<0.15, где на одиночной гетерогранице p-GaSb₁₋ _xAs_x/p-InAs существует полуметаллический канал, в котором подвижность электронов, локализованных в самосогласованной квантовой яме на интерфейсе со стороны InAs, меняется с 2000 см²/В⋅с до 350 см²/В⋅с в зависимости от увеличения содержания мышьяка в тройном твердом растворе.
- 2. Эпитаксиальные слои в системе твердых растворов InAs_(1-у-х)Sb_yP_x, изоморфные с подложкой InAs, могут быть получены во всем интервале существования составов 0<x<0.7 и x/y=2.6 при наращивании методом МОГФЭ при низких температурах (менее 510°C) с использованием третбутиларсина как источника мышьяка в газовой фазе.
- 3. Массивы квантовых точек InSb с поверхностной плотностью до 7×10⁹ см⁻² и средними размерами 4 нм в высоту и 20 нм в основании образуются на поверхности узкозонной матрицы на основе соединений InAs при наращивании методом МОГФЭ при условии реализации эффекта самоорганизации согласно механизму Срански-Крастанова.
- 4. Состав узкозонной многокомпонентной матрицы на основе эпитаксиальных слоев InAsSbP, изоморфных с подложкой InAs, при заданной ориентации (001) наряду с условиями эпитаксиального роста определяет характер формирования объектов пониженной размерности InSb. Поверхностная плотность квантовых точек, изменение геометрии квантовых точек и трансформация квантовых штрихов в квантовые точки обусловлены доминирующим механизмом формирования данных объектов (Вольмера-Вебера или Странски-Крастанова).

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих всероссийских и международных конференциях: The 14th International Conference of Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-14), (Metz, France 2008); 7th International Conference on Semiconductor Micro- and Nanoelectronics (ICSMN-2009), (Yerevan, Armenia, 2009); 14th International Conference on Narrow-Gap Semiconductors and Systems (NGS-14), (Sendai, Japan, 2009); The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16), (Beijing, China, 2010); The 10th International Conference on Mid-Infrared Optoelectronics: Materials and Devices (MIOMD-X), (Shanghai, China, 2010); Intern. Sci.-Tech. and Appl. Conf. on opto-nanoelectronics and renewable energy sources, (Varna, Bulgaria, 2010); 7th International Conference on Low Dimensional Structures and Devices (LDSD 2011), (Telchac, México, 2011); 4th International conference on NANO-structures SElf-Assembly (NanoSEA 2012), (S. Margherita di Pula, Italy, 2012); The 11th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (XTOP 2012), (Saint-Petersburg, Russia, 2012); 9th International Conference on Semiconductor Micro- and Nanoelectronics (ICSMN-2013), (Yerevan, Armenia, 2013); 20th International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems (EP2DS20) and 16th International Conference on Modulated Semiconductor Structures (MSS16), (Wroclaw, Poland, 2013), 21st Annual International Conference on Composites or Nano-Engineering (ICCE-21), (Tenerife, Spain, 2013), XI Российская конференция по физике полупроводников «Полупроводники-2013», (Санкт-Петербург, 2013).

<u>Публикации.</u> Основные результаты проведенных исследований опубликованы в 6-ти печатных работах в изданиях, рекомендованных ВАК, и 13-ти публикациях в материалах всероссийских и международных конференций, список которых приведен в конце диссертации.

<u>Структура диссертации.</u> Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и приложения. Она состоит из 173 страниц текста, 70 рисунков, 10 таблиц список литературы из 142 работ.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, проведенных в данной работе, сформулирована ее цель, изложены основные результаты работы и представлены к защите научные положения.

Первая глава носит обзорный характер и посвящен литературным данным по достижениям в области создания наногетероструктур II типа в узкозонных системах на основе твердых растворов арсенида индия. Подчеркнута перспективность создания наноструктур с квантовыми точками в системе InSb/InAs. В **параграфе 1.1** рассмотрена возможность получения эпитаксиальных слоев твердых растворов в системах In-As-Sb-P и Ga-In-Sb-As, согласованных по параметру решетки с подложкой InAs, которые могут быть использованы в качестве матричных слоев для нанообъектов (квантовых нитей, квантовых штрихов, квантовых точек) на основе InSb. Далее, в **параграфе 1.2**, было уделено внимание механизмам формирования трехмерных островков в гетеросистемах, рассогласованных по параметру кристаллической решетки. На примере гетеросистем InAs/GaAs и Ge/Si рассмотрены закономерности зарождения островков, которые определяются балансом поверхностных энергий осаждаемой пленки и подложки на границе раздела пленка–

подложка, а также зависят от внутренней энергии объема островка и объема осаждаемого материала. Разрастание островков может происходить в направлении последовательного изменения формы кластера от простой пирамиды к сложной куполообразной с более высоким значением отношения высоты к размеру основания островка. Отмечено, что если рост протекает по механизму Странски-Крастанова, то роль упругих деформаций и их релаксация в островках становится доминирующей над тенденцией их коалесценции, вплоть установления квазиравновесного состояния, в котором нанобъекты ДО достигают определенных размеров и формы [8]. Более пристальное внимание эффекту самоорганизации при формировании объектов пониженной размерности было удалено в параграфе 1.3, где приведен обзор работ посвященных формированию наноостровков InSb в матрице InAs. Показано, что при стандартном процессе наращивания узкозонных материалов на основе соединений InSb как методом МПЭ, так и методом МОГФЭ плотность массивов когерентных квантовых точек на поверхности InAs не превышало 6×10⁹ см⁻². Только применение специальных методик выращивания, таких как усовершенствованная миграционная эпитаксия в методе МПЭ или попеременное осаждение InSb в методе МОГФЭ [9,10], позволяли получать массивы квантовых точек с большей плотностью (10¹⁰-10¹¹ см⁻²). В свою очередь использование достаточно простого и недорогого метода жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) дает возможность получать массивы квантовых точек InSb на подложке InAs с начальной плотностью 10¹⁰ см⁻² [11]. В параграфе 1.4 была рассмотрена возможность формирования гетеропереходов II типа в системах твердых растворов In-As-Sb-P и Ga-In-Sb-As, отличительной особенностью которых является пространственное разделение электронов и дырок и их локализация в самосогласованных квантовых ямах на гетерогранице. Установлено, что гетеропереход GaInAsSb/InAs в изопериодных гетероструктурах будет ступенчатым для составов четверного твердого раствора, близких к InAs, и разъединенным для составов, близких к GaSb. Однако до настоящего времени детальных исследований одиночных гетеропереходов GaSbAs/InAs на основе тройных твердых растворов, которые также могут быть разъединенными, не проводилось. Актуальность исследования соединения GaSbAs заключается в том, что он является предельным по составу для системы твердых растворов GaSb-InAs, изопериодных подложке InAs, с максимальным значением ширины запрещенной зоны, и образует гетероструктуру I типа в системе квантовых точек GaSbAs/InSb, близкую к зонной диаграмме системы GaSb/InSb. Также, показана актуальность использования в качестве матричного слоя четверного твердого раствора InAsSbP, так как применение данного соединения позволяет управлять энергетической диаграммой наногетероструктур на основе квантовых точек InSb.

Вторая глава является методической и содержит описание технологии получения методом МОГФЭ бинарных (InAs, GaSb), тройных (InAsSb, GaSbAs) и четверных (InAsSbP) твердых растворов [A1,A14]. В **параграфе 2.1** приведено описание экспериментальной установки МОГФЭ. Основные особенности осаждения полупроводниковых соединений из газовой фазы с металлоорганическими соединениями в горизонтальном реакторе при условии атмосферного давления представлены в **параграфе 2.2**. Рассмотрено влияние динамики газового потока в реакторе на процесс кристаллизации полупроводникового соединения. Предварительно проведена оценка влияния температуры в реакторе на процесс эпитаксиального роста. В параграфе 2.3 представлены материалы для эпитаксиального

наращивания методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений, используемые в данной работе. Традиционными источниками третей группы для роста эпитаксиальных слоев на основе GaSb и InAs являются триметилгалий (TMGa), триэтилгалий (TEGa), триметилиндий (TMIn) и триэтилиндий (TEIn). В нашей работе мы применяли в качестве источника галлия TEGa, так как парциальное давление паров триэтилгаллия меньше по сравнению с TMGa и слабо зависит от температуры источника, что облегчает контроль количества TEGa, поступающего в реактор. В качестве источника индия применялся TMIn, поскольку по сравнению с TEIn триметилиндий менее склонен к образованию паразитных реакций с гидридными газами в реакторе МОГФЭ атмосферного давления.

В параграфе 2.4 приведены основные результаты по наращиванию GaSb и InAs, где оценивалась влияние температуры эпитаксии и состав газовой фазы (соотношение реагентов пятой к третьей группе), напускаемых в реактор, на скорость роста и морфологию поверхности бинарных соединений. Были определены оптимальные условия роста данных бинарных соединений. Исследования зависимости скорости роста InAs от температуры показали, что применение третбутиларсина (tBAs) в качестве источника мышьяка позволяет эффективно осаждать бинарное соединение при более низких температурах эпитаксии (T<500 ⁰C), чем в случае, когда в качестве источника пятой группы используется арсина (AsH₃). Надо заметить, что при заращивании наноразмерных объектов (квантовых точек, квантовых штрихов и др.), обогащенных InSb, для предотвращения их деформации необходимы низкие температуры осаждения матричного слоя. B параграфе 2.5 экспериментально оценено влияние состава газовой фазы, соотношения реагентов пятой к третьей группе, напускаемых в реактор, и температуры эпитаксии на скорость роста и состав тройных твердых растворов GaAsSb и InAsSb. Было показано, что расчеты, выполненные на основе термодинамической модели, позволяют предсказать состав твердых растворов InAs₁₋ _xSb_x и GaSb_{1-x}As_x, полученных при температурах роста, близких к 600 ⁰С при условиях значительного преобладания концентрации компонентов пятой группы над третьей (V/III>10). Определены условия ввода поправок, учитывающие неполное разложение источников роста при низких температурах осаждении, а также особенности геометрии реактора в случае, когда отношение V/III в газовой фазе близко к единице.

В параграфе 2.6 показана возможность получения эпитаксиальных слоев в системе твердых растворов $InAs_{1-y-x}Sb_yP_x$, изоморфных с подложкой InAs, во всем интервале существования составов 0 < x < 0.7. Изучено влияние состава газовой фазы, содержащей TMIn, TMSb, PH₃, AsH₃ или tBAs, и температуры эпитаксии на состав эпитаксиального слоя InAsSbP. Отмечено, что содержанием фосфора в твердой фазе можно эффективно управлять путем изменения количества tBAs в газовой фазе оставалась практически постоянным, то есть параметр кристаллической решетки четверного твердого раствора менялся не значительно за счет эффекта самоорганизации соединения, изоморфного с подложкой InAs. Контролируемое дозирование мышьяка при его достаточно низкой концентрации в твердой фазе объясняется отсутствием паразитных реакций с участием tBAs и эффективным разложением данного металлоорганического соединения при низких температурах эпитаксии по сравнению с гидридными соединениями мышьяка (AsH₃). В результате, эпитаксиальные слои твердого

раствора InAsSbP с высоким содержанием фосфора (x>0.5) были получены в режиме планарном 2D-роста.

<u>Третья глава</u> посвящена исследованию свойств структурных И люминесцентных эпитаксиальных слоев GaSbAs, выращенных на InAs, определению подложке зависимости запрещенной ширины зоны полученного тройного твердого раствора от состава, а также, гальваномагнитных свойств исследованию Π типа p-GaSbAs/p-InAs гетероструктур И установлению зонной энергетической диаграммы гетероперехода GaSbAs/InAs [A2,A3]. B параграфе 3.1 представлены результаты анализа структурного качества твердых растворов GaSb₁₋ $_{x}As_{x}$ (x<0.35), полученных методом МОГФЭ. Было показано, кристаллическое что



Рис.1 Фотолюминесцентные спектры эпитаксиальных слоев GaSb_{1-x}As_x

совершенство эпитаксиальных слоев GaSb_{1-x}As_x сохранялось для составов в интервале 0.04<x<0.15. Достаточно хорошее качество данных тройных твердых растворов GaSbAs было подтверждено результатами исследований фотолюминесцентных свойств (**параграф 3.2**). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) эпитаксиальных слоев GaSb_{1-x}As_x для составов x<0.15 ($\Delta a/a < 0.5\%$) при T=17 K содержали одиночную узкую (FWHM=16 мэВ) полосу излучения в



Рис.2 Изменение холловской подвижности от состава тройного твердого раствора в гетеропереходе p-GaAs_{1-x}Sb_x/p-InAs.

интервале энергий фотона 0.5-0.8 эВ, максимум которой смещался в сторону меньших энергий с увеличением содержания мышьяка в твердом растворе, что отвечало уменьшению энергии ширины запрещенной зоны эпитаксиального слоя (рис.1). С возрастанием рассогласования более 0.5% диапазоне В значений $0.5\% < \Delta a/a < 1\%$, в спектре ФЛ появляется вторая излучения, которая полоса может быть приписана рекомбинационным переходам на глубокие акцепторные состояния V_{Ga}Gasb, что обусловлено наличием большого количества структурных дефектов, возникающих В результате сильного напряжения В

эпитаксиальном слое GaSbAs. Основываясь на результатах исследований ФЛ, при математическом описании зависимости ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора GaSb_{1-y}As_x (**параграф 3.3**) был определен коэффициент прогиба зависимости b=1.42 eV при низких температурах T<20 K, что хорошо согласуется с данными (1.43 eV), полученным другими авторами [12].

Параграф 3.4 посвящен исследованию транспортных свойств одиночных изотипных гетероструктур p-GaSb_{1-x}As_x/p-InAs. На рисунке 2 представлена зависимость холловской подвижности от содержания мольной доли мышьяка в тройном твердом растворе GaSb_{1-x}As_x.

Из рисунка видно, что для составов x<0.15 наблюдались отрицательные значения холовской подвижности до 2000 см²/B·с, что было обусловлено существованием электронного канала на гетерогранице p-GaSb_{1-x}As_x/p-InAs. Ранее электронный канал в структурах на основе материалов с дырочным типом проводимости наблюдался в разъединенных гетеропереходах II типа p-GaInSbAs/p-InAs [13]. При этом он был частью полуметаллического канала, который возникал благодаря пространственному разделению электронов и дырок и их локализации в самосогласованных потенциальных ямах по обе стороны одиночной гетерограницы. С возрастанием количества мышьяка в тройном твердом растворе GaSb_{1-x}As_x величина холловской подвижности по абсолютному значению падала и при значениях x>0.15 в гетероструктуре p-GaSb_{1-x}As_x/p-InAs начинала преобладать дырочная проводимость. Наблюдаемая смена знака холловской подвижности происходит за счет исчезновения полуметаллического канала на гетерогранице, вследствие трансформации гетероперехода II типа от разъединенного к ступенчатому.

В параграфе 3.5 был предложен новый подход к расчету зонного спектра тройного твердого раствора GaAsSb с учетом прогибов на зависимостях энергетических зон от состава. Было показано, что зависимость положения дна зоны проводимости тройного твердого раствора отлична от линейной зависимости и имеет прогиб с параметром b_C=0.85, а величина прогиба для потолка валентной зоны by=0.58 эВ была почти в меньше. Полученная величина полтора раза bc/bv хорошо соотношения согласуется С результатами расчетов, выполненных с использованием аппроксимации локальных плотностей. Ha основании выполненного моделирования была продемонстрирована



Рис. 4 ACM изображения 10×10 мкм полученных наноостровков InSb при температуре 440 ^оC и скорости подачи TMIn реактор 8 мкмоль/мин.



Рис.3 Расчетные зависимости положения дна зоны проводимости и потолка валентной зоны тройного твердого раствора $GaSb_{1\text{-}x}As_x$ от состава

трансформация гетероперехода GaSb_{1-x}As_x/InAs (рис.3). Было установлено, что одиночные гетероструктуры GaSb_{1-x}As_x/InAs в интервале составов x<0.15 представляют собой разъединенные гетеропереходы II типа.

Четвертая глава посвящена изучению гетероструктур, содержащих наноразмерные объекты (квантовые точки и квантовые штрихи) InSb как наращенные поверхности матрицы, так на И матрицу на основе соединений, помещенные В обогащенных арсенидом индия [А4-А19]. В начале данной главы основное внимание было уделено технологических исследованию влияния условий роста (состава газовой фазы, температуры эпитаксии, времени напуска реагентов TMIn и TMSb в реактор)

на формирование квантовых точек и квантовых штрихов InSb как непосредственно на поверхности открытой подложки InAs (001), так и на заранее наращенных эпитаксиальных слоях InAs (параграф 4.1) и InAsSbP (параграф 4.2). Исследование форм, размеров и плотности массивов квантовых штрихов InSb осажденных на бинарной поверхности InAs методом МОГФЭ показало, что в узкозонной системе InSb/InAs поверхностные кинетические процессы, играющие основную роль в эпитаксиальном росте квантовых штрихов InSb, зависят от качества поверхности данной матрицы. Если осаждение идет непосредственно на открытую подложку, то в качестве центров кристаллизации в основном выступают дефекты решетки, распределенные на поверхности подложки. При осаждении InSb на предварительно наращенный слой центрами кристаллизации выступали упорядочено расположенные моноатомные ступеньки эпитаксиального слоя. Квантовые штрихи формировались в условиях, когда диффузия адатомов по поверхности матричного слоя доминировала, над скоростью объемной диффузии через приповерхностный слой (рис.4). Средние линейные размеры штрихов составляли 500 нм в длину, 150 нм в ширину и 50 нм в высоту. При этом наблюдалась ориентация их в плоскости матрицы в одном из направлений [110], которое могло не совпадать с направлением потока газовой фазы.

Понижение температуры ^{0}C InSb на 20 осаждения приводило К уменьшению вклада миграции адатомов по поверхности матрицы InAs при формировании квантовых штрихов, и плотность штрихов возрастала на порядок (до 4×10⁹ см⁻²). Уменьшение диффузионной длины реагентов по поверхности приводило к уменьшению длины штрихов и появлению объектов с малыми размерами. В результате



Рис.5 ACM изображения поверхности и профили больших квантовых точек, осажденных на поверхностях InAs a) и InAsSbP б), с поверхностной ориентацией (001).

наблюдалась трансформация квантовых штрихов в квантовые точки (рис.5,а). Гистограммы распределений по размерам квантовых точек InSb, осажденных на поверхности подложки InAs(001), показали, что нет четко выделенного среднего размера островков (рис.6,а). Размеры варьировались от 1 до 35 нм по высоте и от 5 до 100 нм в диаметре основания, а зависимость распределения экспоненциально спадала в направлении максимальных значений. Управляя составом поверхности матричного материала путем добавления к арсениду индия атомов сурьмы и фосфора и, тем самым, изменяя поверхностную энергию матрицы, были получены массивы квантовых точек с поверхностной плотностью 7×10^9 см⁻². При этом наблюдалась бимодальность в распределении по размерам: малые и большие точки InSb присутствовали одновременно на поверхности матрицы (рис.5,б). Из гистограмм были определены средние размеры малых квантовых точек: 4 нм по высоте и 20 нм в диаметре (рис.6,б). Наличие четко выраженного распределения для малых квантовых точек InSb

свидетельствовало о том, что формирование нанообъектов преимущественно протекало по механизму Странски-Крастанова.

В параграфе 4.3 отмечено различие в геометрических формах больших квантовых точек в зависимости от матричного слоя (см.рис.5). Непосредственно на поверхности InAs формируются квантовые точки с восьмиугольником в основании и с боковыми гранями {111} и {201}.С увеличением высоты островка, верхние части боковых граней начинают формироваться в плоскостях {113} и {307}, соответственно. Отношение высоты к диаметру составляет 1:3. Когда осаждение InSb производилось на поверхность четверного твердого

InAsSbP, раствора квантовые точки имели усеченной форму пирамиды с четырехугольником В основании, с боковыми гранями {201} И верхним плато (001). В этом случае отношение высоты К диаметру 2:3. составило Аналогичное поведение



Рис.6 Распределения по высоте квантовых точек InSb осажденных на поверхности InAs (001) а) и InAsSbP (001) б).

в формировании квантовых точек ранее наблюдалось в хорошо изученных системах InAs/GaAs, InAs/InP, Ge/Si [14,15], что подтверждает общность физических подходов при формировании нанообъектов.

представлены параграфе 4.4 результаты исследований электрических B И электролюминесцентных свойств наногетероструктур II типа с квантовыми штрихами InSb, помещенными в матрицу n-InAs. Для изучения была выбрана гетероструктура с квантовыми штрихами, осажденными на эпитаксиальный слой InAs и заращенными покрывающим слоем InAs толщиной порядка 0.4 мкм. Эпитаксиальные слои арсенида индия преднамеренно не легировались. На примере поведения вольтамперных характеристик было показано, что введение квантовых штрихов InSb в объем матрицы n-InAs вносит существенный вклад в транспортные свойства всей гетероструктуры. Впервые была предложена зонная энергетическая диаграмма наногетероструктуры II рода с квантовыми штрихами InSb, помещенными в матрицу InAs. Возрастание токов утечки было объяснено наличием локализованнго уровня дырок квантовых штрихов InSb, который располагался в запрещенной зоне матричного слоя вблизи дна зоны проводимости InAs. На рисунке 7 линией изображено штриховой предполагаемое расположение уровня размерного квантования для дырок в квантовом штрихе InSb.

Спектры электролюминесценции (ЭЛ) гетероструктуры SN-34/2.2 (см. табл.1), полученные при T=77 K, при прямом смещении содержали одиночную полосу излучения асимметричной формы с резким высокоэнергетическим краем и затянутым спадом в области низких энергий фотона (рис.8,а). Излучение появлялось при токе накачки 20 мА вблизи λ =3.34 мкм (0.371 эВ). При увеличении приложенного напряжения максимум полосы



Рис.7 Схематическая зонная энергетическая диаграмма наногетероструктуры II рода с квантовыми штрихами InSb, помещенными в матрицу InAs, в термодинамическом равновесии.

сдвигался в сторону высоких энергий фотона до λ =3.20 мкм (0.388 эВ) при токе накачки свыше 100 мА, т.е. наблюдался так называемый «голубой» сдвиг. При обратном смещении (см. рис.8,б) «голубой» сдвиг максимума полосы ЭЛ был значительно меньше: с λ =3.18 мкм (0.390 эВ) до λ =3.15 мкм (0.394 эВ). При обоих смещениях электролюминесценция была положительная, а энергия фотона регистрируемого излучения была меньше ширины запрещенной зоны матрицы (E_G(InAs)=0.408 эВ при T=77 K).

Табл.1. Послойный состав экспериментальных структур для исследований электрических и электролюминесцентных свойств.

	Подложка	Слой 1	Слой 2	Слой 3
SUB-2	n+-InAs(100):S	n ⁰ -InAs	-	-
SN-34/2.02	n+-InAs(100):S	-	InSb QDh	n ⁰ -InAs
SN-34/2.2	n+-InAs(100):S	n ⁰ -InAs	InSb QDh	n ⁰ -InAs

Наблюдаемые особенности электролюминесцентных свойств образца SN-34/2.2 указывают на тот факт, что мы имеем дело с излучательной рекомбинацией на гетерогранице II типа. В данном случае интерфейсные излучательные переходы между электронами из самосогласованной потенциальной ямы на гетерогранице II типа InSb/InAs И локализованными дырочными состояниями в квантовых штрихах InSb. Различие в ЭЛ при прямом и обратном смещении является следствием неравнозначности слоев матрицы n⁰-InAs. Следовательно, условия локализации электронов В самосогласованных потенциальных ямах различаются в зависимости от матричного слоя. В буферном (нижнем) слое изгиб в зоне проводимости арсенида индия вблизи гетерограницы InSb/InAs может быть меньше, чем в накрывающем (верхнем), в силу специфики формирования интерфейсных деформаций (рис.7). В этом случае, интерфейсная люминесценция при прямом смещении возникает при энергиях фотона меньших, чем при обратном смещении. Сильнолегированная подложка n⁺-InAs, которая может выступать в качестве дополнительного инжектора электронов, обеспечивает значительный приток носителей заряда в область рекомбинации, и интенсивность ЭЛ при прямом смещении больше, чем при обратном смещении, что и наблюдалось в эксперименте. Однако при больших уровнях накачки наблюдается насыщение на токовой зависимости интенсивности ЭЛ при прямом смещении, что может быть объяснено существованием дополнительного барьера на пути протекания тока в виде гомоперехода n⁺-n⁰, тогда как интерфейсная люминесценция при обратном смещении демонстрировала суперлинейную зависимость.

Наиболее поразительным фактом было наблюдение ЭЛ в гетероструктуре с квантовыми штрихами InSb, помещенными в изотипную матрицу n-InAs, при комнатной



Рис. 8. Спектры электролюминесценция наногетероструктур II типа с квантовыми штрихами InSb сформированные в матрице n-InAs при а) - прямом и б) – обратном смещении.

смещения показало, что в одиночной n⁺-n структуре (SUB-2) излучение наблюдалось вблизи λ =3.46 мкм, которая соответствует межзонной излучательной рекомбинации в объеме нелегированного эпитаксиального слоя InAs с энергией перехода 0.358 эВ. Осаждение квантовых штрихов InSb непосредственно на гетерогранице n⁺-InAs/n⁰-InAs (SN-34/2.02) приводило к подавлению люминесценции, тогда как в спектрах электролюминесценции наногетероструктур с нанообъектами сформированными в преднамеренно нелегированной матрице n-InAs (SN-34/2.2) было обнаружено излучение в области длин волн 3.62 мкм (0.3420 эВ).



Рис. 9 Спектры электролюминесценция образцов SUB-2 (серая линия), SN-34/2.02 (штрихпунктирная линия), SN-34/2.2 (черная линия) при а) - прямом смещении и б)- обратном смещении.

Интерфейсная природа излучательной рекомбинации гетероструктурах В с нанообъектами InSb в матрице n-InAs подтверждается измерениями ЭЛ при обратном смещении, подложку подается положительный потенциал. Появление когда на

положительной люминесценции в образце SN-34/2.02 с максимумом излучения вблизи λ =3.58 мкм (0.346 эВ) обусловлено асимметрией n⁺-InAs/InSb/n⁰-InAs гетероструктуры. При данной полярности прикладываемого внешнего электрического поля к разъединенной гетероструктуре II типа n⁺-InAs/InSb/n⁰-InAs потенциальная яма для электронов со стороны нелегированного InAs заполняется инжектируемыми носителями, которые успешно рекомбинируют на дырочные состояния квантовых штрихов InSb. В наногетероструктуре с квантовыми штрихами InSb, помещенными в нелегированной матрице n⁰-InAs (SN-34/2.2), также наблюдается положительная люминесценция вблизи λ=3.58 мкм, которая совпадает с длиной волны излучения для гетероструктуры SN-34/2.02, но отличается от положения пика ЭЛ при прямом смещении. Надо отметить, что для образца SN-34/2.02 разница в положениях пиков ЭЛ наблюдалась также при температуре Т=77 К. Следовательно, природа излучательных переходов для данной наногетероструктуры инвариантна относительно направления потока инжектируемых носителей. Наблюдаемая полоса излучения с энергией 0.342 eV при температуре 300 К демонстрирует возможность создания светоизлучающих приборов среднего ИК-диапазона ($\lambda > 3.5$ мкм) на основе наногетероструктур с квантовыми штрихами InSb, где в качестве матрицы используются узкозонные твердые растворы на основе InAs.

В **общем** <u>заключении</u> к работе сформулированы наиболее важные результаты проведенных исследований, которые состоят в следующем:

- Разработана технология выращивания бинарных (InAs, GaSb), тройных (InAsSb, GaSbAs) и четверных (InAsSbP) твердых растворов, изопериодного с подложкой InAs, методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений.
- Получены эпитаксиальные слои тройного твердого раствора GaSb_{1-x}As_x в интервале • составов 0.04<x<0.30. Исследованы структурные, гальваномагнитные И люминесцентные свойства полученных Π гетероструктур типа GaSbAs/InAs. Установлено, что твердый раствор GaSbAs, согласованный по параметру кристаллической решетки с подложкой InAs, образует разъединенный гетеропереход II типа GaSb_{1-x}As_x/InAs для составов x<0.15, который становится ступенчатым при x>0.15.
- Получены эпитаксиальные слои InAs_(1-у-х)Sb_yP_x, изоморфные с подложкой InAs, во всем интервале существования составов 0<x<0.7 и x/y=2.6 при температуре осаждения 510 °C с использованием третбутиларсина как источника мышьяка в газовой фазе.
- Разработана технология получения квантовых точек InSb на поверхности матрицы бинарного InAs и многокомпонентного твердого раствора InAsSbP.
- Получены квантовые штрихи (до 4 10⁹ см⁻²) и квантовые точки (7 10⁹ сm⁻²) InSb на поверхности InAs (001) стандартным методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений в интервале температур 420–440°С.
- Исследовано влияние технологических условий выращивания, химии поверхности матрицы на плотность, размеры и геометрию формы квантовых объектов. Обнаружено, что повышение скорости осаждения InSb приводит к трансформации формы и размеров квантовых штрихов, в результате на поверхности матричного слоя

формируются квантовые точки. Установлено, что поверхностные кинетические процессы, играют основную роль в формировании данных нанообъектов.

- Получены квантовые точки, формирования которых протекало по механизму Странски-Крастанова на поверхности матрицы InAs(SbP). Обнаружено, что форма полученных квантовых точек зависит от состава матричного слоя.
- Созданы наногетероструктуры на основе квантовых штрихов, помещенных в матрицу n-InAs. Исследование электрических и электролюминесцентных свойств показало, что основной вклад в люминесцентные свойства гетероструктуры определяется излучательными рекомбинационными переходами электронов из матрицы InAs через разъединенную гетерограницу II типа на дырочные состояния в квантовых штрихах InSb.
- Создан прототип светоизлучающего прибора, работающего в диапазоне длин волн свыше 3 мкм при комнатной температуре.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

A1. K Moiseev, V Romanov, T Voronina, T Lagunova, M Mikhailova, Yu Yakovlev "Type II $GaAs_xSb_{1-x}/InAs$ (x<0.35) heterojunction grown by MOVPE near a miscibility gap of the ternary solid solution" The 14th International Conference of Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-14), 1-6 June 2008, Metz, France, pp. 245-246

А2. В.В. Романов, К.Д. Моисеев, Т.И. Воронина, Т.С. Лагунова, Ю.П. Яковлев, "Разъединенный гетеропереход II-типа GaSb_{1-x}As_x/InAs (x<0.15): эволюция зонной энергетической диаграммы тройного твердого раствора" ФТП, 2008, т.42, в.12, с.1434-1438.

A3. K.D. Moiseev, V.V. Romanov, T.I. Voronina, T.S. Lagunova, M.P. Mikhailova, Yu.P. Yakovlev "Type II GaAs_xSb_{1-x}/InAs (x<0.35) heterojunction grown by MOVPE near a miscibility gap of the ternary solid solution" // Journal of Crystal Growth 310 (2008) 4846–4849

A4. K.D. Moiseev, V.V. Romanov, M.P. Mikhailova, P.A. Dement'ev, A.N. Titkov, Yu.P. Yakovlev "InSb Quantum dots and quantum dashes grown on InAs-based matrix by MOVPE" // 7th International Conference on Semiconductor Micro- and Nanoelectronics (ICSMN-2009), July 3-5, 2009, Yerevan, Armenia, pp. 172-175

A5. K. Moiseev, E. Ivanov, V. Romanov, M. Mikhailova, Yu. Yakovlev, E. Hulicius, A. Hospodková, J. Pangrác, T. Šimeček "Intense interface luminescence in narrow-gap InAs-based type II heterostructures at room-temperature" // 14th International Conference on Narrow-Gap Semiconductors and Systems (NGS-14), 13-17 July 2009, Sendai, Japan, pp. 24-25

A6. K.D. Moiseev, E. Ivanov, V. Romanov, M. Mikhailova, Yu. Yakovlev, E. Hulicius, A. Hospodková, J. Pangrác, T. Šimeček "Intense interface luminescence in narrow-gap InAs-based type II heterostructures at room-temperature" // Physics Procedia, 3, 1189-1193 (2010)

A7. M. Grigoryev, V. Romanov, E. Ivanov, M. Mikhailova, K. Moiseev, "Interface luminescence in InAs-based type II heterostructures" // Annual Proc. of Technical University of Varna, pp.83-87 (2010)

A8. K. Moiseev, Ya. Parkhomenko, V. Romanov, P. Dement'ev, E. Ivanov, M. Mikhailova, "Quantum dots and quantum dashes in narrow-gap InSb/InAs(Sb,P) system", The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16), 8-13 August 2010, Beijing, China, p. 103

A9. K. Moiseev, Ya. Parkhomenko, V. Romanov, P. Dement'ev, E. Ivanov, I. Andreev, N. Bert, M. Mikhailova, Yu. Yakovlev, "InSb/InAs(Sb,P) quantum dot and quantum dash heterostructures for mid-infrared spectral range 3-5 μm", The 10th International Conference on Mid-Infrared Optoelectronics: Materials and Devices (MIOMD-X), 5-9 September 2010, Shanghai, China, p. 96 A10. M. Grigoryev, V. Romanov, E. Ivanov, M. Mikhailova, K. Moiseev, "Interface luminescence in InAs-based type II heterostructures", Intern. Sci.-Tech. and Appl. Conf. on opto-nanoelectronics

and renewable energy sources, 22-23 September 2010, Varna, Bulgaria, pp. 83-87)

A11. K. Moiseev, V. Romanov, P. Dement'ev, M. Mikhailova, "Quantum dots and quantum dashes in narrow-gap InSb/InAs(Sb,P) system" // J. Cryst. Growth **318**, 379-384 (2011)

A12. Ya. Parkhomenko, V. Romanov, P. Dement'ev, E. Ivanov, V. Nevedomsky, M. Mikhailova, K. Moiseev "High-density InSb quantum dots in narrow-gap InAsSbP matrix", 7th International Conference on Low Dimensional Structures and Devices (LDSD 2011), May 22 - 27, Telchac – Nuevo Yucatán – México, p. 164

A13. K. Moiseev, Ya. Parkhomenko, M. Grigoryev, V. Romanov, P. Dement'ev, E. Ivanov, V. Nevedomsky, N. Bert, M. Mikhailova, "High-density uniform InSb quantum dots in narrow-gap InAs(Sb,P) matrix", 4th International conference on NANO-structures SElf-Assembly (NanoSEA 2012), 2012, June 25-29, S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy, p. 233

A14. V.V. Romanov, E.V. Verkhovtceva, M.V. Baidakova, M.A. Yagovkina, K.D. Moiseev, "Structure study of InAsSbP epilayers with high phosphorus content grown on InAs substrate", The 11th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (XTOP 2012), 15-20 September 2012, Saint-Petersburg, Russia, p. 253

А15. В.В. Романов, П.А. Дементьев, К.Д. Моисеев, "Особенности формирования наноразмерных объектов в системе InSb/InAs методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений" // ФТП, 2013, т. 47, в. 3, с. 420-425

A16. K.D. Moiseev, V.V. Romanov, P.A. Dement'ev, E.V. Ivanov, "Narrow-gap nanoheterostructures in InSb/InAs(Sb,P) quantum dot system grown by MOVPE", 9th International Conference on Semiconductor Micro- and Nanoelectronics (ICSMN-2013), May 3-5, 2013, Yerevan, Armenia, pp. 113-116

A17. Ya. Parkhomenko, V. Romanov, P. Dement'ev, N. Nevedomsky, N. Bert, E. Ivanov, K. Moiseev, "Type II InSb quantum dots in narrow-gap InAs(Sb,P) matrix: structural, electrical and luminescent properties", 20th International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems (EP2DS20) and 16th International Conference on Modulated Semiconductor Structures (MSS16), 2013, July 1–5, Wroclaw, Poland, p. 367

A18. K.D. Moiseev, Ya.A. Parkhomenko, V.V. Romanov, P.A. Dement'ev, V.N. Nevedomsky, E.V. Ivanov, "Self-assembled type II quantum dots in narrow-gap system InSb/InAs(Sb,P) for mid-infrared optoelectronics", 21st Annual International Conference on Composites or Nano Engineering (ICCE-21), 2013, July 21-27, Tenerife, Spain, pp. 178-179

А19. К.Д. Моисеев, Я.А. Пархоменко, В.В. Романов, П.А. Дементьев, В.Н. Неведомский, Н.А. Берт, Э.В. Иванов, «Особенности формирования квантовых точек InSb в узкозонной матрице InAs(Sb,P)», XI Российская конференция по физике полупроводников «Полупроводники-2013», Санкт-Петербург, 2013, 16-20 сентября, с. 287

Цитируемая литература.

- 1. A.I. Nadezhdinsky, A.M. Prokhorov // Proc. SPIE, 1992, v.1724, p.2
- 2. R.H. Pierson, A.N. Fletcher, E.S.C. Gantz. // Anal. Chem., 1956, v.28, p.1218-1239.
- 3. Алферов Ж.И. // Физика и жизнь, Изд.2-е, М.; СПб.: Наука, 2001
- 4. Алферов Ж.И. // ФТП, 1998, т.32, №1, с.3-18.
- 5. Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А., Копьев П.С., Алфёров Ж.И., Бимберг Д. // ФТП, 1998, т.32, 385-410.
- 6. Y. Qiu, D. Uhl, S. Keo // Appl. Phys. Lett., v.84, (2004), 263-265
- 7. M.-E. Pistol, C. E. Pryor // J. Phys. Chem. C, 2011, v.115, 10931-10939
- 8. D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov. (Chichester, John Wiley & Sons, 1999)
- 9. F. Hatami, S.M. Kim, H.B. Yuen, J.S. Harris // Appl. Phys. Lett., 2006, v.89, 133115.
- S. Shusterman, Y. Paltiel, A. Sher, V. Ezersky, Y. Rosenwaks, // J. Cryst. Growth, 2006, v.291, 363-369.
- 11. A. Krier, X.L. Huang, A. Hammiche // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001, v.34, p. (874-878)
- 12. I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan // J. Appl. Phys., 2001, v.89, No.11, p. 5815-5875.
- M.P. Mikhailova, K.D. Moiseev, Yu.P. Yakovlev, // Semicond. Sci. Technol., <u>19</u>, R109-R128 (2004).
- 14. G. Costantini, A. Rastelli, C. Manzano, P. Acosta-Diaz, G. Katsaros, R. Songmuang, O.G. Schmidt, H. v. Känel, K. Kern // J. Cryst. Growth, 278 (2005) 38-45
- 15. V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, P.S. Kop.ev, D. Bimberg, // Phys. Rev. Lett., 75, 2968 (1995).