Внутрицентровая люминесценция Mn^{2+} в $Cd_{1-x}Mn_x$ Те и $Cd_{1-x-v}Mn_xMg_v$ Те при сильном оптическом возбуждении

© В.Ф. Агекян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 7 сентября 1999 г. В окончательной редакции 28 октября 1999 г.)

Проведено сравнительное исследование кинетических свойств внутрицентровой 3d-люминесценции ионов ${\rm Mn}^{2+}$ в разбавленных магнитных полупроводниках ${\rm Cd}_{1-x}{\rm Mn}_x{\rm Te}$ и ${\rm Cd}_{1-x-y}{\rm Mn}_x{\rm Mg}_y{\rm Te}$. Влияние относительных концентраций катионных компонент на положение максимума внутрицентровой люминесценции свидетельствует о том, что введение магния увеличивает флуктуации кристаллического поля. В результате этого ослабляются процессы, способствующие нелинейному тушению люминесценции. Кинетика затухания 3d-люминесценции в ${\rm Cd}_{1-x}{\rm Mn}_x{\rm Te}$ сильно ускоряется при повышении уровня оптического возбуждения вследствие развития кооперативных процессов в системе возбужденных ионов марганца.

Оптические и магнитные свойства полупроводниковых твердых растворов группы II-VI с магнитной компонентой из группы железа и гетероструктур на их основе интенсивно изучаются в последние два десятилетия (см., например, [1–3]). Эти вещества являются разбавленными магнитными полупроводниками (РМП), интерес к которым определяется их сильными магнитными свойствами, обусловленными высокой концентрацией ионов с большим магнитным моментом незаполненной электронной 3*d*-оболочки. Ион-ионное обменное взаимодействие приводит к магнитному упорядочению в парах и кластерах магнитных ионов. Благодяря обменному взаимодействию дырок и электронов с магнитными ионами образуются магнитные поляроны. Выстраивание магнитных моментов ионов во внешнем поле многократно усиливает поле внутри образца, сильно намагничивая свободные носители через механизм обмена и вызывая гигантские магнитооптические эффекты.

Наиболее изучаемыми являются РМП Cd_{1-x}Mn_xTe и гетероструктуры $CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe$. Одним из самых важных свойств РМП является наличие двух механизмов возбуждения и релаксации электронной системы обычного зонного и внутрицентрового через уровни 3d-оболочки Mn^{2+} . В $Cd_{1-x}Mn_x$ Те при $T=77\,\mathrm{K}$ ширина запрещенной зоны $E_g(x) = (1.59 + 1.55x)$ eV, порог возбуждения внутрицентровых переходов $E_t = 2.15\,\mathrm{eV}$ (концентрационная зависимость E_t слаба по сравнению $c E_g(x)$). Таким образом, при $x > 0.4 E_g(x) > E_t$, и нижайшими возбужденными состояниями являются состояния 3*d*-оболочки. Спектр поглощения 3*d*-оболочки формируется переходами из основного состояния ${}^{6}A_{1}(S)$ в возбужденные ${}^4T_1(G)$, ${}^4T_2(G)$, ${}^4A_1(G)$, ${}^4E(G)$. Широкая полоса внутрицентровой люминесценции (переход ${}^{4}T_{1}(G) - {}^{6}A_{1}(S)$) имеет максимум около 2.0 eV, так что стоксовы потери значительны. Эта яркая люминесценция возбуждается и неоптическим методом при инжекции носителей, вследствие чего широкозонные кристаллы группы II-VI, содержащие Mn, применяются в электролюминесцентных устройствах [4].

Изучение 3d-люминесценции $Cd_{1-x}Mn_x$ Те и других РМП в условиях сильного оптического возбуждения интересно в плане сравнения с инжекционным насыщением электролюминесцентных приборов. Спектроскопия внутрицентровых переходов представляет интерес и в других отношениях. В структурах с квантовыми ямами, где барьерным веществом является $Cd_{1-x}Mn_x$ Te $c \ x > 0.4$, барьерная 3d-люминесценция влияет на кинетику излучательной релаксации в квантовой яме CdTe. Переходы в 3*d*-оболочке являются интеркомбинационными, и при ее возбуждении момент иона Mn^{2+} уменьшается от 5/2 до 3/2, ослабляя соответственно внутреннее поле и обменные взаимодействия. Это в свою очередь приводит к фотоиндуцированному изменению магнитных и магнитооптических свойств.

В качестве других аспектов спектроскопических исследований внутрицентровых процессов можно назвать насыщение поглощения и оптическую бистабильность на полосах 3*d*-поглощения, актуальные при сильном оптическом возбуждении [5], и свойства нанокристаллов группы II–VI, содержащих Mn [6].

В последнее время усилилось изучение полупроводников группы II-VI, содержащих легкие элементы, и гетероструктур на их основе, что связано с интересом к продвижению в коротковолновую область спектра. Появились и новые многокомпонентные РМП, в частности, $Cd_{1-x-y}Mn_xMg_yTe$ [7], применяющийся в гетероструктурах с различными комбинациями магнитных и немагнитных квантовых ям и барьеров [8]. Трехкатионные РМП позволяют независимо управлять величиной E_g , которая определяется значениями x и y (в $Cd_{1-x-y}Mn_xMg_y$ Te $E_g(x,y) = (1.59 + 1.55x + 1.80y) \text{ eV}$, и магнитными свойствами, определяющимися значением х. На этом принципе были созданы сверхрешетки, в которых потенциальный профиль появляется только во внешнем магнитном поле и зависит от ориентации спиновых моментов электронов и дырок [9].

Ранее мы сообщали о концентрационной и температурной зависимостях насыщения внутрицентровой 3d-люминесценции в $Cd_{1-x}Mn_x$ Те при повышении уровня оптического возбуждения [10]. В настоящей работе исследованы влияние уровня возбуждения на кинетику 3d-люминесценции в $Cd_{1-x}Mn_x$ Те и особенности этой люминесценции в трехкатионном РМП $Cd_{1-x-y}Mn_xMg_y$ Те.

1. Эксперимент

Монокристаллы $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (x = 0.4-0.75) и $Cd_{1-x-y}Mn_xMg_y$ Te (x = 0.05-0.55, y = 0.25-0.55) были выращены по методу Бриджмена-Стокбаргера. Интегральная интенсивность полосы 2 eV 3d-люминесценции регистрировалась от свежих сколов в режиме постоянного тока и с временным разрешением 100 ns при T = 4 и 77 K. Оптическое возбуждение производилось второй гармоникой Nd³⁺-YAG лазера с энергией фотонов $2.34\,\mathrm{eV}$, длительностью импульсов $0.15\,\mu\mathrm{s}$, частотой повторения 1 kHz и числом фотонов в импульсе до 10^{13} . Плотность возбуждения I_e в максимуме импульса достигала $9 \, \text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$, для исследований при слабом возбуждении до $50\,\mathrm{W}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$ применялся Ar^+ лазер. Измерения I_e проводилось методом электрооптического сканирования в модуляторе МЛ-102А. Фотопроводимость измерялась в импульсных электрических полях до $10 \,\mathrm{kV} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$.

2. Экспериментальные результаты

Для сравнения с результатами исследования $Cd_{1-x}Mn_x$ Те [10] определены зависимости интенсивности люминесценции I_l от I_e для РМП $Cd_{1-x-y}Mn_xMg_y$ Те. Значения интенсивности измерялись

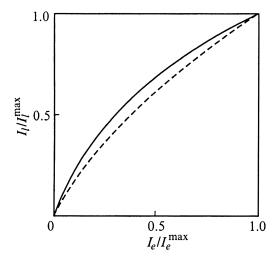


Рис. 1. Зависимости пиковых значений импульсов люминесценции I_l в РМП ${\rm Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te}$ (сплошная линия) и ${\rm Cd_{0.25}Mn_{0.5}Mg_{0.25}Te}$ (штриховая линия) от интенсивности оптического возбуждения I_e . $I_e^{\rm max}=2\,{\rm kW\cdot cm^{-2}},\,T=77\,{\rm K}.$

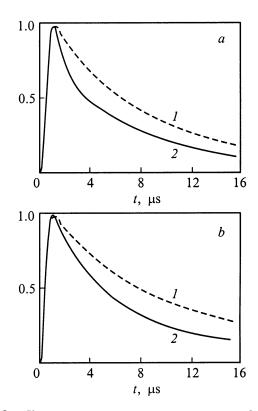


Рис. 2. Кинетика затухания полосы излучения 2 eV при минимальной и максимальной интенсивностях импульсного возбуждения $I_e^{\min} = 0.1 \, \mathrm{kW} \cdot \mathrm{cm}^{-2} \, (1)$ и $I_e^{\max} = 9 \, \mathrm{kW} \cdot \mathrm{cm}^{-2} \, (2)$ в РМП $\mathrm{Cd}_{0.5}\mathrm{Mn}_{0.5}\mathrm{Te} \, (a)$ и $\mathrm{Cd}_{0.25}\mathrm{Mn}_{0.5}\mathrm{Mg}_{0.25}\mathrm{Te} \, (b)$.

в максимуме импульса люминесценции интегрально по полосе 2 eV. На рис. 1 приведены данные для двух образцов с одинаковым содержанием Мп — $Cd_{0.5}Mn_{0.5}$ Te и $Cd_{0.25}Mn_{0.5}Mg_{0.25}$ Te. Видно, что при введении Мд эффект насыщения сильно ослабляется. Изменение концентрации Мп (у) в широких пределах от 0.05 до 0.55 не влияет существенно на зависимость $I_{l}(I_{e})$. Уменьшение нелинейности этой зависимости в трехкатионном РМП может быть связано с усилением флуктуаций кристаллического поля в твердом растворе, которого следует ожидать при введении в него Mg²⁺, ионный радиус которого (0.74 Å) много меньше, чем ионные радиусы Cd^{2+} (0.99 Å) и Mn^{2+} (0.91 Å). Увеличение разброса величин локальных полей, в которых находятся ионы Mn²⁺, ослабляет миграцию возбуждения и делает линейную излучательную релаксацию в Mn²⁺ (полоса 2 eV) более вероятной по сравнению с возможными нелинейными процессами.

Рис. 2 иллюстрирует кинетику затухания полосы люминесценции 2 eV для различных уровней импульсного возбуждения. С ростом I_e сильно меняется скорость затухания внутрицентровой люминесценции в $\mathrm{Cd}_{0.5}\mathrm{Mn}_{0.5}\mathrm{Te}$, тогда как кривая затухания для $\mathrm{Cd}_{0.25}\mathrm{Mn}_{0.5}\mathrm{Mg}_{0.25}\mathrm{Te}$ при $I_e=9\,\mathrm{kW}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$ соответствует кривой затухания для $\mathrm{Cd}_{0.5}\mathrm{Mn}_{0.5}\mathrm{Te}$ при значениях I_e на порядок меньших. Это согласуется с ослаблением насыщения люминесценции при введении в твердый раствор магния.

Полученные результаты демонстрируют развитие при высоких уровнях I_e некоторого эффективного механизма нелинейного тушения в $\mathrm{Cd}_{1-x}\mathrm{Mn}_x\mathrm{Te}$, ограничивающего излучательную релаксацию, и ослабление этого механизма при введении в твердый раствор магния.

Импульс фототока I_p (рис. 3) получен при возбуждении РМП $\mathrm{Cd}_{0.5}\mathrm{Mn}_{0.5}\mathrm{Te}$ с $E_g(0.5)=2.38\,\mathrm{eV}$ световым импульсом с энергией квантов $2.34\,\mathrm{eV}$, т.е. межзонный переход не осуществляется и возбуждение происходит только в полосу поглощения 3d-оболочки ионов Mn^{2+} . На вставке к рис. 3 показаны зависимости $I_p(I_e)$ для различных моментов регистрации фототока относительно его максимального значения. При регистрации в момент возбуждения кристалла лазерным импульсом эта зависимость является сверхлинейной, т.е. характерной для двухфотонного (двухступенчатого) образования свободных носителей при возбуждении 3d-оболочки.

Влияние катионного замещения на энергетическое положение максимума E_m внутрицентровой люминесценции $\mathrm{Mn^{2+}}$ может быть индикатором изменения внутрикристаллического поля. Измерения, проведенные на серии образцов $\mathrm{Cd_{1-}}_{x-y}\mathrm{Mn_x}\mathrm{Mg_y}\mathrm{Te}$ с различными значениями x и y, показывают, что замещение $\mathrm{Mn-Cd}$ при фиксированной концентрации Mg мало влияет на E_m , однако увеличение y при замещениях $\mathrm{Mg-Cd}$ и $\mathrm{Mg-Mn}$ существенно сдвигает E_m в коротковолновую сторону (рис. 4). Таким образом, предположение об усилении флуктуаций локального поля, действующего на ионы $\mathrm{Mn^{2+}}$, при введении Mg подтверждается, и это должно оказывать существенное влияние на нелинейные свойства

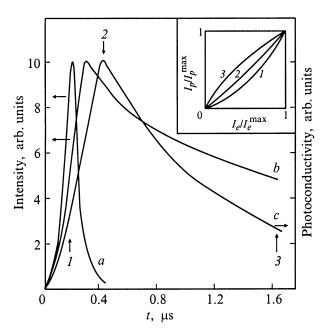


Рис. 3. Импульсы лазера (a), люминесценции (b) и фотопроводимости (c) в РМП $\mathrm{Cd}_{0.5}\mathrm{Mn}_{0.5}\mathrm{Te}$, $T=77\,\mathrm{K}$ (кривые нормированы). На вставке приведены зависимости величины фототока I_p от I_e для различных моментов регистрации t относительно максимума фотопроводимости (указаны на рисунке стрелками). $I_e^{\mathrm{max}}=9\,\mathrm{kW}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$.

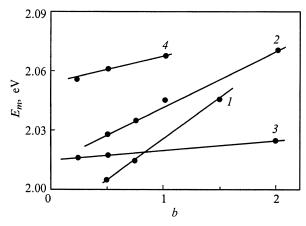


Рис. 4. Влияние относительных концентраций катионных компонент на положение максимума внутрицентровой люминесценции E_m иона $\mathrm{Mn^{2+}}$ в РМП $\mathrm{Cd_{1-x-y}Mn_xMg_yTe}$. $1-b=y/(1-x-y),\ x=0.375$ (замещение Mg-Cd); $2-b=y/x\ 1-x-y=0.25$ (замещение Mg-Mn); $3-b=x/(1-x-y),\ y=0.25$ (замещение Mn-Cd); $4-b=x/(1-x-y),\ y=0.5$ (замещение Mn-Cd). Линии проведены для лучшего зрительного восприятия.

внутрицентровой люминесценции в $Cd_{1-x-y}Mn_xMg_y$ Те. В изменение свойств внутрицентровой люминесценции Mn^{2+} в трехкатионном РМП вносит вклад и увеличение концентрации дефектов, сопровождающее усложение состава твердого раствора. Образование таких дефектов, в частности, уменьшает квантовый выход люминесценции по сравнению с $Cd_{1-x}Mn_x$ Те.

3. Обсуждение результатов

В работе [10] мы отмечали, что нелинейность зависимости $I_l(I_e)$ в большой степени определяется передачей возбуждения с иона Mn^{2+} на такой же возбужденный ион. Этот механизм кооперативного тушения, схема которого приведена на рис. 5, применялся, в частности, к кристаллам, активированным редкоземельными ионами [11]. Заселение возбужденных состояний Mn^{2+} описывается уравнениями

$$dn_1/dt = G(t) - w_1 n_1 - 2q_1 n_1^2 + w_{21} n_2,$$

$$dn_2/dt = q_1 n_1^2 - w_{21} n_2 - w_2 n_2,$$

$$G(t) = \alpha I_e(t)/h\nu,$$
(1)

где три из четырех параметров w_1, q_1, w_{21}, w_2 являются независимыми.

Квант $h\nu=2.34\,\mathrm{eV}$ переводит ион Mn^{2+} из состояния θ (уровень 6A_1) в состояние I (уровень 4T_1). Уровень I характеризуется концентрацией n_1 , скоростью линейной релаксации в состояние θ w_1 , которая имеет излучательную и безызлучательную составляющие, и скоростью кооперативного тушения $w^+=2q_1n_1$ (q_1 — константа связи). Величина w^+ зависит от вероятности события $(I+I) \to (\theta+2)$, при котором два

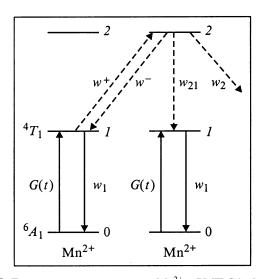


Рис. 5. Трехуровневая схема ионов $\mathrm{Mn^{2+}}$ в РМП $\mathrm{Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te}$, иллюстрирующая механизмы кооперативного возбуждения и его релаксации (обозначения см. в тексте).

соседних иона Mn²⁺, находящиеся в возбужденном состоянии 1, превращаются в невозбужденный ион (состояние 0) и ион, возбужденный в состояние 2 (рис. 5). Кооперативный процесс определяется также эффективностью миграции экситонов типа Френкеля по ионам Mn^{2+} . Миграция в свою очередь зависит от концентрации марганца, температуры, флуктуаций кристаллического поля и скорости линейной релаксации $1 \to 0$, причем введение магния меняет два последних параметра. В уравнение (1) входят также следующие величины: α — коэффициент поглощения на частоте $h\nu$; $I_e(t)$ — интенсивность импульсного возбуждения; n_2 — концентрация ионов Mn^{2+} в состоянии 2, определяемая следующими составляющими: 1) скоростью кооперативного возбуждения w^+ ; 2) скоростью w_{21} линейной релаксации из состояния 2 в состояние 1; 3) скоростью w_2 линейной релаксации излучательной и безызлучательной, из состояния 2 в любые состояния кроме 1.

Таким образом, вклад кооперативного процесса в нелинейное тушение определяется соотношением скоростей w_1, w_2 и w_{21} . В приближении слабого возбуждения, когда не учитываются квадратичные члены, $dn_1/dt = \alpha I_e/h\nu - w_1n_1$, и это соотношение определяет скорость линейной релаксации, от которой зависят интенсивность и кинетика затухания полосы внутрицентрового излучения $2 \, \mathrm{eV}$ (переход $I \to 0$). Обработка экспериментальных данных при $T = 77 \, \mathrm{K}$ дает для РМП $\mathrm{Cd}_{0.5}\mathrm{Mn}_{0.5}\mathrm{Te}$ $w_1 = 7 \cdot 10^4 \, \mathrm{s}^{-1}$ (время затухания $\tau_1 = 15 \, \mu \mathrm{s}$). Для $\mathrm{Cd}_{0.25}\mathrm{Mn}_{0.5}\mathrm{Mg}_{0.25}\mathrm{Te}$ величина w_1 , как и ожидалось, больше и составляет $4 \cdot 10^5 \, \mathrm{s}^{-1}$.

Миграция возбуждения, соответствующего состояния I иона $\mathrm{Mn^{2+}}$, усиливается при нагревании кристалла. Многие эксперименты указывают на то, что в области $80~\mathrm{K}$ и выше происходит существенное уменьшение разности конфигурационных координат для состояний 0

и I [12,13]. Таким образом, при повышении температуры не только усиливаются процессы с участием фотонов, но и уменьшается энергетический барьер для прыжка возбуждения. Миграция становится более "резонансной", не требующей значительного изменения координат лигандов при возбуждении иона марганца. Что касается динамики кооперативного процесса, то переход $I \to 0$ сопровождается при низких температурах значительными стоксовыми потерями, в то время как при переходе $I \to 2$ конфигурационная координата меняется мало. Это означает, что кооперативный процесс даже при низких температурах не требует значительной колебательной релаксации в окружении уже возбужденного иона Mn^{2+} (состояние I) при переносе на него второй порции возбуждения.

Линейная релаксация из состояния 2 описывается скоростью w_2 и может происходить следующими способами: 1) передача возбуждения с уровня 2 иона Mn^{2+} на зонные состояния с последующим возвращением возбуждения со дна зоны проводимости на уровень 1 иона Mn^{2+} ; 2) излучательная или безызлучательная релаксация $2 \rightarrow 1$ внутри иона марганца. Вероятность автоионизации из состояния 2 в зону должна значительно превышать вероятность внутриионной релаксации, так как уровень 2 находится в области высокой плотности состояний зоны проводимости. После переноса электрона в зону проводимости происходит его быстрая релаксация на дно зоны проводимости с излучением оптических фононов. К этому состоянию применяется второе уравнение из системы (1). Далее происходят либо образование экситона Ванье и его излучательная рекомбинация со скоростью w_2 (межзонное излучение), либо возвращение электрона на 3*d*-уровни марганца со скоростью w_{21} . Величину w_2/w_{21} можно оценить, сравнив интенсивности межзонной и внутриионной люминесценций, отношение которых зависит от взаимного положения дна зоны проводимости и порога возбуждения 3d-люминесценции Mn^{2+} . Известно, что межзонная экситонная люминесценция при увеличении x (начиная с x = 0.4) быстро ослабляется, так что в исследованном образце $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ она на порядок слабее, чем внутриионная люминесценция марганца. Этот механизм объясняет слабую фоточувствительность кристаллов CdMnTe и CdMnMgTe: Электроны в зоне проводимости возникают в результате кооперативного процесса и после быстрого охлаждения уходят из нее на уровни марганца. Импульс фототока в таких условиях должен быть пропорционален $n_1^2(t)$. Результаты обработки зависимости $n_1(t)$ (кинетика внутрицентровой люминесценции) и импульса фототока согласуются с этой зависимостью.

Предложенная модель хорошо описывает экспериментально измеренную кинетику затухания полосы 2 eV для уровней возбуждения РМП ${\rm Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te}$, близких к минимальному и максимальному при следующих значениях параметров: $w_1=7\cdot 10^4\,{\rm s^{-1}}$ ($\tau=15\,\mu{\rm s}$), $q=4\cdot 10^{-13}\,{\rm s^{-1}cm^3}$, $w_{21}=5\cdot 10^4\,{\rm s^{-1}}$, $w_2=2\cdot 10^4\,{\rm s^{-1}}$.

Для максимальных уровней накачки скорость кооперативного процесса $qn_1^{\max}=4\cdot 10^5\,\mathrm{s^{-1}}$ и на порядок выше скорости линейной релаксации w_1 . Максимальной накачке соответствуют заселенности уровней I и 2 $n_1=9\cdot 10^{17}$ и $n_2=2\cdot 10^{17}\,\mathrm{cm^{-3}}$. При средних уровнях возбуждения эксперимент согласуется с моделью лишь при несколько иных значениях параметров, что требует уточнения модели.

Другой причиной нелинейности $I_l(I_e)$ может быть двухступенчатое (или двухфотонное) поглощение света в одном ионе Mn^{2+} . В этом случае уравнения, определяющие кинетику заселенности уровней I и 2, можно записать в виде

$$dn_1/dt = G(t) - w_1n_1 - \sigma I_e(t)n_1 + w_{21}n_2,$$

 $dn_2/dt = \sigma I_e(t)n_1 - w_{21}n_2 - w_{21}n_2,$
 $G(t) = \alpha I_e/h\nu,$

где σ — сечение двухступенчатого поглощения $0 \to 2$ через уровень I. В этом случае процесс также описывается четырьмя параметрами, из которых три независимы. Анализ нашего эксперимента показывает, что даже при максимальном уровне возбуждения этот механизм не может удовлетворить данным о кинетике полосы $2\,\mathrm{eV}$. Принципиальное отличие от модели кооперативного процесса заключается в том, что двухфотонные и двухступенчатые механизмы ограничены во времени продолжительностью лазерного импульса.

Итак, в нашей работе исследована нелинейность внутрицентровой люминесценции ионов $\mathrm{Mn^{2+}}$ в РМП $\mathrm{Cd_{0.5}Mn_{0.5}}$ Те, связанная с кооперативным тушением, и оценены факторы, ослабляющие нелинейность при введении в этот РМП третьей катионной компоненты — магния.

Список литературы

- [1] O. Goede, W. Heimbrodt. Phys. Stat. Sol. **B146**, 11 (1988).
- [2] J.K. Furdyna. J. Appl. Phys. 64, R29 (1988).
- [3] P.A. Wolff. Semiconductors and Semimetals Vol. 25 / Ed. by J.K. Furdyna, J. Kossut. Academic Press, London (1988).
- [4] A. Fuh, R.P. Gallinger, O. Caporaletti. Can. J. Phys. 65, 1060 (1987).
- [5] K. Dou, S.H. Huang, J.Q. Yu, W.P. Qin et al. Solid State Commun. 76, 1165 (1990).
- [6] Y. Oka, K. Yanata. J. Lumin. 70, 21 (1996).
- [7] V.F. Aguekian, L.K. Gridneva, A. Yu. Serov. Solid State Commun. 87, 635 (1993).
- [8] R. Hellman, A. Euteneuer, E.O. Gobel, G. Mackh et al. Cryst. Growth 159, 976 (1996).
- [9] M. von Ortenberg. Phys. Rev. Lett. 49, 1041 (1982).
- [10] В.Ф. Агекян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов. ФТТ 41, 49 (1999).
- [11] В.В. Овсянкин, П.П. Феофилов. Оптика и спектроскопия 37, 262 (1973).
- [12] J. Watanabe, H. Arai, T. Nouchi, J. Nakahara. J. Phys. Soc. Japan 61, 2227 (1992).
- [13] J.E. MacKay, W.M. Becker, J. Spalek, U. Debska. Phys. Rev. 42, 1743 (1990).