

03,10

Акустический отклик при воздействии наносекундных лазерных импульсов на тонкопленочную гетеросистему In/CdTe

© А.И. Власенко¹, В.П. Велещук¹, В.А. Гнатюк¹, С.Н. Левицкий¹,
З.К. Власенко¹, Г.Д. Ивлев², Е.И. Гацкевич³

¹ Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,
Киев, Украина

² Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь

³ Белорусский национальный технический университет,
Минск, Беларусь

E-mail: vvvit@ukr.net

(Поступила в Редакцию 27 июня 2014 г.

В окончательной редакции 3 декабря 2014 г.)

Фототермоакустическим методом проведена диагностика термобародинамических процессов, происходящих при наносекундном лазерном облучении (7 ns , $\lambda = 532 \text{ nm}$) в естественных условиях (на воздухе) и в жидкой среде (вода), тонкопленочной системы металл In (400 nm)—полупроводник CdTe. На основе анализа полученных данных установлена зависимость давления, возникающего в области энерговыделения, от плотности энергии облучения системы и определен порог плавления пленки In. При облучении In/CdTe в воде давление больше, чем на воздухе — в 17 раз на пороге плавления пленки In и в 30 раз при его двукратном превышении. Выяснено, что импульсная лазерная обработка образцов In/CdTe/Au в воде позволяет получать диодные структуры с лучшими параметрами — меньшими токами утечки и более крутой вольтамперной характеристикой при прямом смещении p – n -перехода.

Работа выполнена при поддержке ГФФИ Украины (проект № Ф 54.1/0.33) и БРФФИ (проект № Ф 13К-117).

1. Введение

Одним из перспективных методов формирования мелкого и резкого p – n -перехода при создании, например, диодов для детекторов ионизирующего излучения на основе CdTe является наносекундное лазерное облучение структуры пленка In/CdTe [1,2]. В данной методике реализуется преимущественно не тепловой, а бародиффузионный механизм введения примеси In в CdTe, за счет резких градиентов возникающего давления [3,4].

Для увеличения коэффициента диффузии и концентрации электрически-активных легирующих атомов нужно повышать плотность энергии E в лазерном импульсе. Но это приводит к образованию нежелательных дефектов в зоне лазерного легирования полупроводника, что является одной из проблем данной методики при ее реализации в обычных условиях облучения In/CdTe, т.е. в воздушной атмосфере. При облучении структуры в прозрачных для лазерного пучка жидкостях, например в воде, возможно возникновение резких градиентов давления при меньших E , без значительного нагрева поверхностной области кристалла CdTe и нежелательного дефектообразования.

При проведении экспериментов в этом направлении исследований важно контролировать величину давления P , возникающего вследствие лазернотимулированных наносекундных процессов нагрева, плавления, газо- и плазмообразования, происходящих в окрестности начальной (резкой) границы раздела $\text{H}_2\text{O}/\text{In}$. Их ини-

цирование по мере повышения E , в частности, достижение плавления пленки In, может приводить к значительному скачкообразному возрастанию P . При этом температура плавления индия при облучении In/CdTe в условиях „зажатой“ поверхности может смещаться в сторону больших значений за счет зависимости от давления. Соответственно возникает задача определения порога плавления In, которая решена в данной работе на основе применения фототермоакустического (ФТА) метода [5–9] диагностики лазерного воздействия.

Цель работы заключается в исследовании *in situ* этим методом (путем детектирования и анализа акустического отклика) термобародинамических процессов, происходящих под действием наносекундных лазерных импульсов при облучении гетероструктуры пленка In/CdTe в естественных условиях (на воздухе) и в жидкости — воде.

2. Эксперимент

В качестве материала подложек для получения гетероструктур In/CdTe использовались пластины p -CdTe(111) размером $5 \times 5 \text{ mm}$ (толщина $0.3\text{--}0.5 \text{ mm}$) с удельным сопротивлением $(2\text{--}4) \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Перед нанесением пленки индия поверхность пластин полировалась механически и обрабатывалась затем в полирующем травителе. Пленка In толщиной 400 nm , кото-

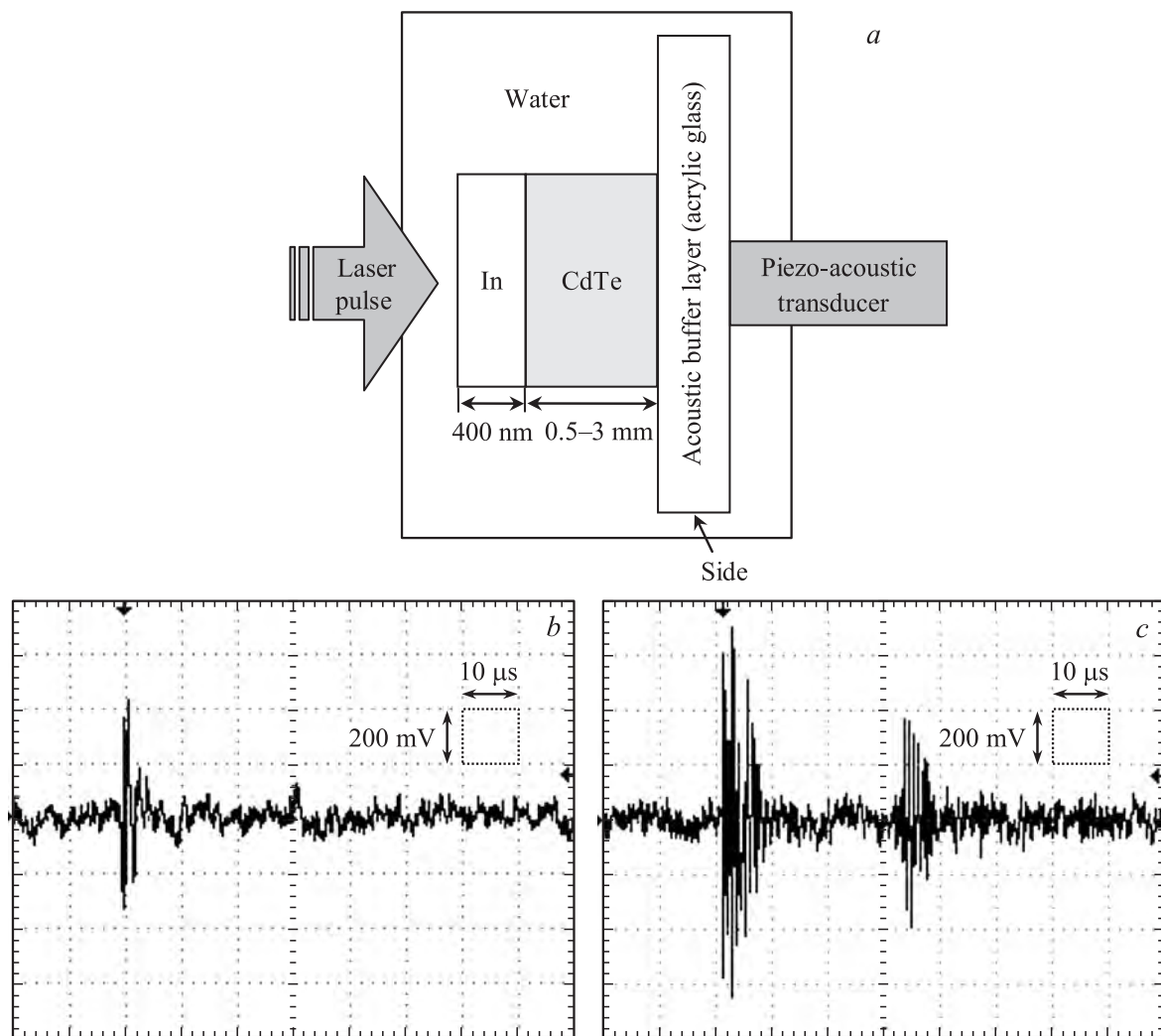


Рис. 1. Схема эксперимента при облучении в воде с применением ФТА-метода (а) и сигналы пьезодатчика при лазерном облучении образцов In/CdTe в воде при $E_{\text{inc}} = 1.2 \text{ mJ/cm}^2$ (b) и 20.5 mJ/cm^2 (c).

рая впоследствии служила как электрический контакт для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур, а также второй электрод Au наносился путем термического напыления в вакууме при давлении 10^{-5} atm .

Изучалось воздействие одиночных импульсов излучения второй гармоники YAG : Nd-лазера ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $\tau_{\text{imp}} = 7 \text{ ns}$) на образцы In/CdTe при облучении их на воздухе и в кювете с дистиллированной водой. Диаметр лазерного пятна (облучаемой зоны) составлял 1 mm , распределение энергии по площади было достаточно равномерным. Значение E менялось калиброванными фильтрами.

Акустический отклик при лазерном воздействии детектировался пьезоэлектрическим преобразователем с обратной стороны образца. Пьезодатчик (тип П-113 с комплекта акустического прибора АФ-15) представлял собой пьезоэлемент ЦТС-18 в форме усеченного конуса в металлическом корпусе с керамиче-

ским протектором для акустического контакта. Резонансная частота — 400 kHz . Электрические сигналы пьезодатчика регистрировались в частотном диапазоне $200\text{--}2000 \text{ kHz}$. Аппаратный коэффициент усиления ($A_{\text{in}}/A_{\text{out}}$) сигналов находился в пределах линейности динамического диапазона усилительного тракта и составлял $50\text{--}74 \text{ dB}$. Образец на подложке из плексигласа (толщина 1 cm , диаметр 10 cm) и пьезоэлектрический преобразователь находились в медной ячейке с водой (рис. 1, а). Измеренный коэффициент поглощения входного стекла и воды на длине волны 532 nm составлял 11% .

Также проводилась регистрация вспышки лазерной плазмы фотокамерой с фильтрами типа ОС 14, КС 11-19 для вырезания излучения лазера. Такая плазма, которая возникает за счет диэлектрического пробоя в продуктах испарения индия, в жидкости будет гаситься. Морфологию поверхности кристаллов до и после облучения контролировали оптическим микроскопом МИ-9.

Физические параметры индия

Скорость звука (продольная мода c_l), м/с	Плотность ρ , kg/m^3	Коэффициент поглощения $\alpha_{\lambda=0.532}$, 1/м	Коэффициент отражения R	Коэфф. лин. терм. расшир. α_T , 1/К (293–333 К)	T_{melt} , °С
1400	7310	$6 \cdot 10^7$	0.8	$3.3 \cdot 10^{-5}$	157
Теплоемкость C_p , $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	Температуропроводность χ , m^2/s	Теплопроводность λ , $\text{J}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$	Модуль упругости E , Па	Модуль сдвига G , Па	Коэффициент Пуассона ν
234.46	$5.0761 \cdot 10^{-5}$	87	$1.1 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^9$	0.46

3. Результаты

Характерные акустические сигналы при облучении структуры In/CdTe в воде для двух значений плотности энергии лазерного импульса E_{inc} приведены на рис. 1, b, c. Здесь второй импульс соответствует отражению от боковой грани акустического буфера.

Зависимости амплитуды акустического отклика от плотности энергии лазерного импульса $A(E_{\text{inc}})$ при облучении системы In(400 nm)/CdTe в воде и на воздухе различаются (рис. 2). На кривых имеется точка перегиба, после которой амплитуда сигнала начинает возрастать с ростом плотности энергии облучения быстрее. При облучении структуры в воде указанное возрастание начинается со значения 80 mJ/cm^2 , при облучении на воздухе — со значения 115 mJ/cm^2 .

Плотность энергии облучения, при которой меняется наклон кривой, соответствует порогу плавления пленки индия, поскольку в момент плавления происходит резкий прирост объема [7,8]. При облучении в воде порог плавления несколько ниже.

В процессе лазерного облучения параметры индия и близлежащего слоя воды (коэффициенты поглощения излучения, коэффициенты теплопроводности и др.) могут изменяться, что приводит к тепловой нелиней-

ности [7,10–13]. Но при ступенчатом ударном сжатии при давлении до 27 GPa и температуре до 1000 K коэффициент теплопроводности индия не зависит от температуры, а его трехкратное увеличение обусловлено лишь изменением объема при сжатии [14].

Как следует из рис. 2, в области фототермоакустического сигнала при облучении в воде амплитуда A_{water} превышает A_{air} в 17 раз. При облучении с плотностями энергий выше порога плавления, например при $E_{\text{inc}} = 150 \text{ mJ/cm}^2$, отношение $A_{\text{water}}/A_{\text{air}} \approx 30$. Амплитуда A пропорциональна поперечной составляющей деформации и, соответственно, сжатию.

4. Расчет фототермоакустического давления при наносекундном облучении In/CdTe в воде

В случае ФТА-сигнала при зажатой грани давление рассчитывалось согласно выражению [11,12]

$$P_{\text{PTA}}(x = 0) = \frac{(1 - R)I_{\text{inc}}\beta_T c}{(N + 1)C_p} \tag{1}$$

Здесь учтены отношения акустических импедансов индия и воды $N = \rho_{\text{In}}c_{\text{In}}/\rho_{\text{water}}c_{\text{water}} = 7.6$. I_{inc} — интенсивность лазерного излучения, ρ — плотность индия, c — скорость распространения акустических волн, β_T — коэффициент объемного теплового расширения, $\beta_T = 3 \cdot \alpha_T$, C_p — теплоемкость, R — коэффициент оптического отражения. Физические параметры In приведены в таблице.

При плавлении In на величину давления ΔP_{melt} влияют изменение плотности $\Delta\rho_{\text{In}} = \rho_{\text{solid}} - \rho_{\text{melt}}$ и скорость распространения фронта расплава. В линейном по $\Delta\rho_{\text{In}}$ приближении ΔP_{melt} определяется согласно выражению [15,16]

$$\Delta P_{\text{melt}} = \Delta\rho_{\text{In}}d(Vh)/dt, \tag{2}$$

где V — скорость изменения толщины слоя расплава h . На основе численного решения задачи Стефана для нашего случая была рассчитана зависимость глубины проплава h от времени t . Для структур In/CdTe с толщиной пленки 400 nm скорость движения межфазной границы вглубь образца $V = dh/dt$ изменяется от 5.7 м/с

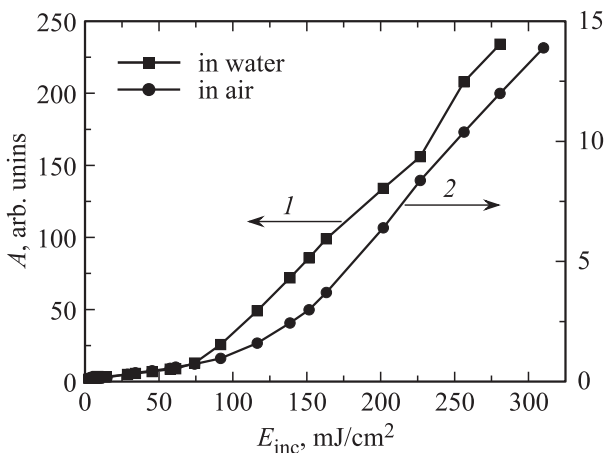


Рис. 2. Зависимости амплитуды акустического отклика от энергии облучения гетероструктуры In/CdTe в воде (1) и на воздухе (2).

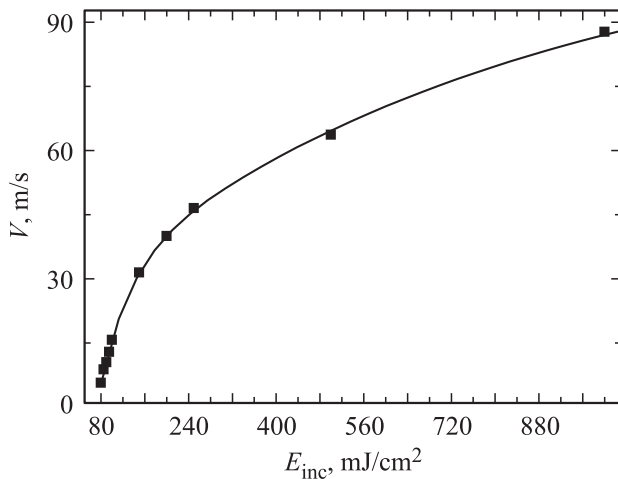


Рис. 3. Зависимость максимальной скорости фронта расплав–твёрдая фаза пленки индия ($h_{in} = 400 \text{ nm}$) от энергии импульса ($\tau_{imp} = 7 \text{ ns}$) при лазерном облучении In/CdTe неодимовым лазером.

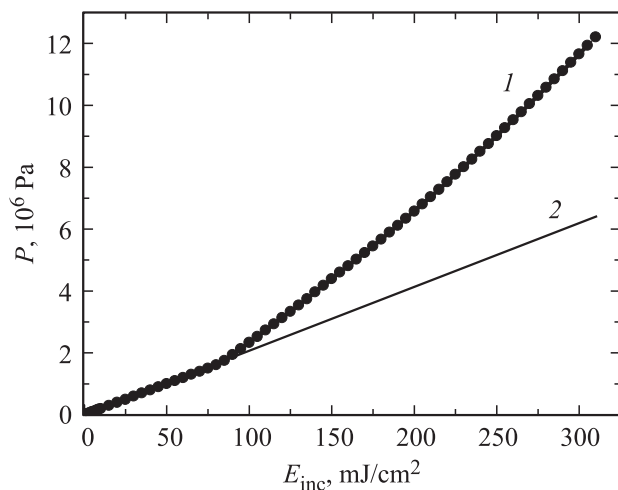


Рис. 4. Зависимость давления P от падающей плотности энергии при лазерном облучении неодимовым лазером ($\tau_{imp} = 7 \text{ ns}$) In/CdTe в воде (1), (2) — аппроксимация выражения (1) выше порога плавления.

до 88 m/s при увеличении E_{inc} от 80 до 1000 mJ/cm^2 . Зависимость $V(E)$ близка к логарифмической (рис. 3).

Расчеты глубины проплава от времени $h(t)$ нами сделаны также в работе [3]. Значение ΔP_{melt} квадратично зависит от значения V , как и в [15,16], и возрастает с ростом разности $\Delta\rho_{In}$. Плотность индия при плавлении и дальнейшем нагреве расплава ($\Delta\rho_{In}$ в формуле (2)) уменьшается [17], т.е. при локальном плавлении при облучении происходит быстрое (за время, соизмеримое с τ_{imp}) увеличение объема. При этом $\rho_{In, T=157^\circ\text{C}} = 7000 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{In, T=400^\circ\text{C}} = 6800 \text{ kg/m}^3$.

По выражениям (1) и (2) и с учетом зависимости на рис. 3 рассчитана зависимость суммарного давления $P = P_{FTA} + \Delta P_{melt}$ от E_{inc} лазера (рис. 4). Видно, что

прирост давления за счет плавления (выражение (2)) соизмерим с ФТА-сигналом (выражение (1)), при этом зависимость после порога плавления вообще не является линейной (здесь порог плавления 80 mJ/cm^2 взят из рис. 2). Данная зависимость аналогична зависимости на рис. 2. При расчете не учтены влияния испарения и мгновенного закипания воды. Их учет, по-видимому, приведет к еще более резкой зависимости давления от плотности энергии облучения [10].

Также отметим, что выражение (1) справедливо в случае малых плотностей энергии импульса, когда можно пренебречь изменением физических параметров индия вследствие лазерного воздействия при формировании акустического отклика, т.е. до порога плавления. Аппроксимация выражения (1) для плотностей энергии облучения выше порога плавления, т.е. без дополнительных механизмов возбуждения акустических импульсов, показана на рис. 4, кривая 2.

Сопоставляя расчеты и эксперимент, мы можем получить значения давления: рассчитав давление в области малых значений ФТА-сигнала, например, согласно выражению (1) (линейная область до $E_{inc} = 60 \text{ mJ/cm}^2$, рис. 4), можно найти давления для всех значений энергий на рис. 2.

При „ударной“ деформации скорость деформации при наносекундном облучении в случае ФТА-эффекта описывается выражением $\dot{\epsilon}_{zz} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot \frac{\alpha_T \Delta T}{\tau_{imp}}$ [4], при этом амплитуда регистрируемого сигнала фототермоакустического отклика пропорциональна приращению температуры и приращению деформаций, и обратно пропорциональна длительности лазерного импульса [9].

При значениях $\tau_{imp} = 7 \text{ ns}$ и $\Delta T = 500\text{--}1000^\circ\text{C}$ для In ($\nu = 0.46$) $\dot{\epsilon}_{zz} \approx (6\text{--}12) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Скорость деформации при плавлении $\dot{\epsilon}_{melt} = \frac{\Delta h/h_0}{\tau_{imp}}$ за счет изменения объема также составляет величину порядка 10^6 s^{-1} (как и в [3,4]). Здесь Δh — приращение линейного размера, h_0 — начальный размер приповерхностного слоя, который плавится. Таким образом, при используемых нами энергиях лазерного импульса скорость деформации в линейном приближении при плавлении $\dot{\epsilon}_{melt}$ соизмерима со скоростью деформации при ФТА-преобразовании $\dot{\epsilon}_{zz}$, что и определяет ход зависимости на рис. 4. Это дополнительный аргумент в пользу того, что перегиб (изменение наклона) на рис. 2 имеет место при плотностях энергии облучения, соответствующих порогу плавления индия.

5. Вольт-амперные характеристики структур In/CdTe

Проведены измерения ВАХ образцов In/CdTe до и после однократного лазерного облучения в воде и воздухе. Типичные ВАХ показаны на примере структур для пленок толщиной 400 nm (рис. 5). Наблюдается существенное усиление выпрямляющих свойств контакта In/CdTe

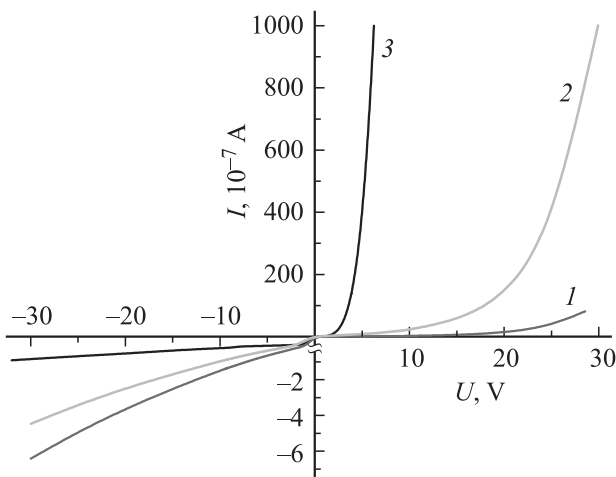


Рис. 5. ВАХ структуры In/CdTe/Au до (1) и после облучения при $E_{inc} = 100 \text{ mJ/cm}^2$ на воздухе (2) и в воде (3).

после облучения, особенно указанный эффект выражен в воде. Механизмы легирования приповерхностного слоя кристалла CdTe индием и формирования $p-n$ -перехода описаны в [3]. Здесь лишь отметим, что ток утечки на обратной ВАХ при облучении в воде уменьшился еще больше, чем при облучении на воздухе, а напряжение выпрямления стало меньшим (3 V), чем при облучении на воздухе (17 V).

6. Обсуждение

При облучении пленки индия в воде — т. е. в условиях зажатой грани — динамика лазерно-индуцированных процессов в области поглощения энергии импульса существенно отличается от динамики при облучении на воздухе. Во-первых, поскольку вода практически несжимаема, то при облучении возникают значительные давления, которые влияют на свойства индия и приводят к появлению нелинейных эффектов. Во-вторых, при облучении в воде происходит подавление испарения поверхностного слоя индия. В-третьих, часть энергии импульса будет идти на нагрев прилегающего слоя воды.

При облучении в воде следует принимать во внимание процесс образования паров воды. При наносекундном лазерном облучении металлов, помещенных в воду, имеет место явление так называемого „взрывного“ вскипания воды [10]. Данный процесс существенно отличается от обычного испарения воды при достижении температуры 100°C , поскольку пары не успевают образовываться за время действия наносекундного импульса. За счет значительных давлений в зоне облучения точка кипения воды сдвигается в область более высоких температур. Например, при $P = 0.5 \text{ MPa}$ — $T_{boil} = 153^\circ\text{C}$, при $P = 1 \text{ MPa}$ — $T_{boil} = 180^\circ\text{C}$, и возможно образование перегретого слоя жидкость–пар [10,11]. Важно отметить, что в точке фазового перехода (порога плавления) индия согласно рис. 4 ФТА-давление достигает

1.7 MPa , соответственно T_{boil} воды составляет 204°C . Данное значение температуры начала кипения воды выше температуры плавления индия (157°C), а поэтому дополнительно подтверждается, что начало увеличения наклона на зависимости $A(E_{inc})$ на рис. 2 соответствует именно началу плавления In.

Аналогичное явление наблюдалось ранее при наносекундном (6 ns) лазерном облучении ртути [11]. При зажатии кварцевой пластинкой жидкой ртути пороговая плотность энергии, при которой начинается кипение, составляет 81 mJ/cm^2 , что почти вдвое превышает аналогичную величину при облучении на воздухе. При этом максимальная температура поверхности превышает 700°C , что почти в два раза выше температуры кипения ртути при нормальном давлении [11].

При импульсном облучении в воде за счет зависимости от P точка плавления In также возрастает, но при значениях P несколько MPa, которые реализуются в нашем случае, такой рост незначителен [20]. Существенное (например, до 200°C) повышение T_{melt} In происходит при огромных давлениях $P = 109 \text{ Pa}$ [20].

Необходимо также учесть влияние на лазерно-индуцированные процессы испарения и ионизацию атомов индия, которые происходят по-разному при облучении на воздухе и в воде. При облучении на воздухе параллельно с плавлением происходит испарение, а также формирование лазерной плазмы [3]. При облучении же в воде при достижении порога плавления испарения индия нет (мешает слой воды), поэтому лазерный пробой отсутствует. Данный процесс начинается только при $E_{inc} = 160 \text{ mJ/cm}^2$. Возникновение характерного свечения плазмы при этом регистрировалось фотокамерой. Ниже данного значения E_{inc} вспышка не наблюдалась, при превышении $E_{inc} = 160 \text{ mJ/cm}^2$ также наблюдалось возникновение пузырька в месте облучения.

Снижение порога плавления пленки индия на подложке CdTe в воде можно объяснить отсутствием его испарения в воде. За счет лазерно-индуцированного испарения атомов индия на воздухе происходит значительное охлаждение поверхности, при этом поток тепла из поверхности In можно записать как $Q = L_{in}J_{in}$, где плотность потока массы атомов, которые испаряются $J_{in}(T) \sim P_{pairs}(T)\sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T}}$ [18,19]. M — масса атома, L_{in} — в нашем случае скрытая теплота испарения индия.

Отметим, что ранее путем математического моделирования нами установлено [3], что пленка In толщиной $h_{in} = 400 \text{ nm}$ при облучении рубиновым лазером (при $\tau_{imp} = 20 \text{ ns}$) на воздухе начинает плавиться при $E = 16 \text{ mJ/cm}^2$. С учетом коэффициента оптического отражения индия $R \approx 0.8$ $E_{inc} = 80 \text{ mJ/cm}^2$, что является близким к полученным нами значениям.

7. Выводы

1. Установлено, что при облучении в воде структуры In/CdTe неодимовым лазером ($\tau_{imp} = 7 \text{ ns}$) давление в

области энерговыделения существенно выше, чем при облучении на воздухе. До порога плавления индия, когда имеет место фототермоакустический эффект, давления различаются в 17 раз. В случае двойного превышения порога плавления In давления различаются в 30 раз.

2. Установлено, что порог плавления при облучении In/CdTe в дистиллированной деионизированной воде неодимовым лазером ($\tau_{\text{imp}} = 7 \text{ ns}$) составляет $E_{\text{inc}} = 80 \text{ mJ/cm}^2$ и является меньшим, чем при облучении на воздухе (115 mJ/cm^2).

3. Рассчитана скорость движения фронта расплава V при наносекундном лазерном облучении системы пленка In(400 nm)/CdTe. V изменяется от 5.7 до 88 м/с при увеличении E_{inc} от 80 до 1000 mJ/cm^2 и имеет зависимость, близкую к логарифмической. При таких величинах E_{inc} дополнительное давление за счет процесса резкого плавления становится соизмеримым с фототермоакустическим давлением.

4. Методика импульсного лазерного облучения In/CdTe в воде с контролем давления по индуцированному акустическому отклику позволила сформировать диодные структуры с лучшими параметрами — меньшими токами утечки и более крутой ВАХ при прямом смещении $p-n$ -перехода.

- [15] И.А. Веселовский, Б.М. Жирыков, Н.И. Попов, А.А. Самохин. Тр. ИОФАН, Наука, М. **13**, 108 (1988).
- [16] И.А. Веселовский, Б.М. Жирыков, А.И. Коротченко, А.А. Самохин. Квантовая электроника **12**, 381 (1985).
- [17] Б.Б. Алчагиров, А.Г. Мозговой, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов. Перспективные материалы № 3, 33 (2007).
- [18] С.П. Жвавий, Г.Л. Зыков. ФТП **40**, 652 (2006).
- [19] А.А. Ковалев, С.П. Жвавий, Г.Л. Зыков. ФТП **39**, 1345 (2005).
- [20] БСЭ. Зависимость температуры плавления металлов от давления <http://bse.sci-lib.com/particle009668.html>

Список литературы

- [1] V.A. Gnatyuk, T. Aoki, E.V. Grushko, L.A. Kosyachenko, O.I. Vlasenko. Proc. SPIE. **8142**, 81420B-1-7 (2011).
- [2] V.A. Gnatyuk, T. Aoki, O.I. Vlasenko, S.N. Levytskyi. Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Record (NSS/MIC) IEEE. 4506 (2011).
- [3] V. Veleschuk, A. Vlasenko, E. Gatskevich, V. Gnatyuk, G. Ivlev, S. Levytskyi T. Aoki. J. Mater. Sci. Eng. B **2**, 4, 230 (2012).
- [4] В.А. Байдулаева, В.П. Велещук, О.И. Власенко, В.А. Гнатюк, Б.К. Даулетмуратов, С.М. Левицкий, Т. Аоки. УФЖ **56**, 2, 171 (2011).
- [5] В.П. Жаров, В.С. Летохов. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. Высш. шк., М. (1984). 320 с.
- [6] В.Э. Гусев, А.А. Карабутов. Лазерная оптоакустика. Наука, М. (1991). 304 с.
- [7] А.А. Карабутов, А.Г. Капительный, А.Ю. Ивочкин. Теплофизика высоких температур **45**, 5, 680 (2007).
- [8] А. Байдулаева, В.П. Велещук, А.И. Власенко, Б.К. Даулетмуратов, О.В. Ляшенко, П.Е. Мозоль. ФТП **42**, 286 (2008).
- [9] Д.А. Андрусенко, Р.М. Бурбело, А.Г. Кузьмич. Письма в ЖТФ **36**, 9, (2010).
- [10] С.Н. Андреев, В.И. Вовченко, А.А. Самохин. Тр. ин-та общей физики им. А.М. Прохорова **60**, 149 (2004).
- [11] А.А. Карабутов, А.П. Кубышкин, В.Я. Панченко, Н.Б. Подымова. Квантовая электрон. **22**, 820 (1995).
- [12] А.А. Карабутов, А.П. Кубышкин, В.Я. Панченко, Н.Б. Подымова, Е.В. Саватеева. Квантовая электрон. **25**, 690 (1998).
- [13] А.А. Коломенский, М.Л. Лямшев, В.Г. Михалевич, А.М. Родин. Изв. АН СССР. Сер. физ. **49**, 1121 (1985).
- [14] А.М. Молодец, А.А. Голышев. ФТТ **51**, 213 (2009).