

02;11;12

## Однозарядные ионы вольфрама и тантала в процессе высокотемпературного полевого испарения

© О.Л. Голубев, Н.М. Блашенков, Г.Я. Лаврентьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: O.Golubev@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 31 октября 2006 г.)

С помощью магнитного статического масс-спектрометра с полевым источником ионов излучалось высокотемпературное полево испарение эмиттеров W и Ta в интервале температур от комнатной до  $T = 2500$  К. Если при комнатной  $T$  на масс-спектрах наблюдались только трехзарядные ионы  $W^{+3}$  и  $Ta^{+3}$ , то повышение  $T$  эмиттера приводило к снижению зарядности испаряемых ионов. В случае  $T \sim 1000$  К в спектрах преобладали уже двузарядные ионы  $W^{+2}$  и  $Ta^{+2}$ , а в интервале температур  $1900 < T < 2500$  К наблюдалось испарение и однозарядных ионов  $W^{+}$  и  $Ta^{+}$ . При этом скорость испарения однозарядных ионов была на один-два порядка ниже скорости испарения двузарядных. Определены энергетические параметры процесса полевого испарения для ионов W разной зарядности.

PACS: 79.70.+q

### Введение

Процесс полевого испарения заключается в удалении атомов с поверхности полевого эмиттера в виде ионов под действием только внешнего электрического поля напряженностью порядка  $F \sim 10^8$  В/см, т.е. нескольких В/Å. Поле такой напряженности снижает барьер для испарения ионов практически до нуля, что и делает возможным испарение самых тугоплавких металлов при криогенных температурах  $T$  с огромными скоростями [1]. В области изучения полевого испарения были выполнены многие сотни работ, однако в основном исследования проводились при криогенных  $T$  эмиттеров. Вызвано это было тем обстоятельством, что именно низкотемпературное полево испарение является основным способом приготовления поверхности эмиттера в полевой ионной микроскопии и способом получения ионов при масс-анализе в атомном зонде. При низкотемпературном полевом испарении тугоплавких металлов используются, как правило, очень сильные электрические испаряющие поля  $F_{ev} = 4-6$  В/Å и в процессе испарения наблюдаются, как правило, только ионы наиболее высоких зарядов. Вольфрам испаряется в виде ионов  $W^{+3}$ ,  $W^{+2}$ ,  $W^{+4}$ , наблюдались ионы  $W^{+5}$  и  $W^{+6}$  [2], но никогда не наблюдались однозарядные ионы  $W^{+}$ . Для Ta наблюдались ионы с зарядностью от  $Ta^{+2}$  до  $Ta^{+5}$ , однозарядные ионы также не наблюдались. Вследствие этого возникло предположение, что при полевом испарении тугоплавких металлов получение однозарядных ионов невозможно.

Однако, если использовать испарение при достаточно высоких  $T$  эмиттера, то ситуация может радикально измениться. Зависимость скорости испарения от  $T$  будет в этом случае характеризоваться обычным законом Аррениуса. Согласно [3], величина тока ионов будет

определяться выражением

$$i = n_{hr} v_0 \exp(-Q_n/kT), \quad (1)$$

где  $n_{hr}$  — число активных эмиссионных центров на поверхности,  $Q_n$  — энергия активации испарения  $n$ -кратно заряженного иона,  $v_0$  — предэкспоненциальный множитель. Используя принятую в настоящее время модель обмена зарядом для случая металлической связи [1], выражение для  $Q_n$  можно представить в следующем виде [4]:

$$Q_n = \lambda_0 + \Sigma_n I_n - n\phi - (n^3 e^3 F)^{1/2} + \frac{1}{2} \alpha F^2, \quad (2)$$

где  $\lambda_0$  — теплота испарения,  $\Sigma_n I_n$  — суммарный потенциал ионизации  $n$ -кратно заряженного иона,  $\phi$  — работа выхода эмиттера и  $\alpha$  — поляризуемость атома. Для удобства проведения вычислений выражение (2) можно представить в следующем виде [4]:

$$Q_n = \lambda_0 + \Sigma_n I_n - n\phi - 3.8\sqrt{nF} + 0.0345 \alpha F^2. \quad (3)$$

При такой записи значение  $Q_n$  получается непосредственно в eV, если  $F$  определяется в В/Å и  $\alpha$  — в Å<sup>3</sup> (величины  $I_n$  и  $\phi$  всегда выражены в eV). Температура сама по себе не влияет на величины, составляющие  $Q_n$ , и, следовательно, не должна влиять на зарядность иона. Температурная зависимость  $\phi$ , конечно, существует, однако она одинакова для ионов любой зарядности, поскольку характеризует не ион, а поверхность, с которой ион испаряется. Однако рост  $T$  вызывает экспоненциальный рост скорости испарения, т.е. ионного тока  $i$ , и для того, чтобы работать с разумными скоростями испарения, необходимо снижать  $F_{ev}$  при росте  $T$ . Снижение величины  $F_{ev}$  приводит к увеличению  $Q_n$ , которая становится не равной практически нулю, как справедливо предполагается для случая испарения при криогенных  $T$ . При

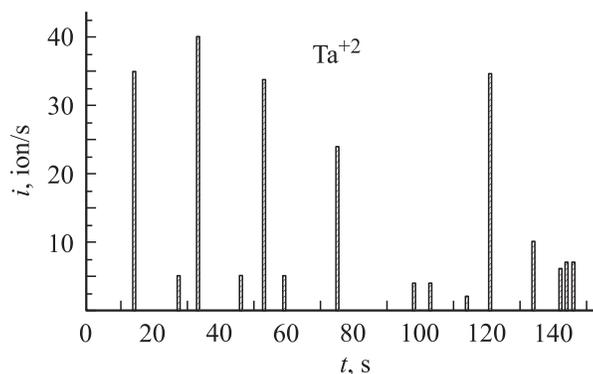
более низких по сравнению с криогенным испарением значениях  $F_{ev}$  именно соотношение величин  $Q_n$  для ионов разных зарядов и будет определять зарядность испаряемых ионов. При этом возможны такие комбинации величин  $T$ ,  $F_{ev}$  и  $Q_n$ , при которых будет возможно образование самых низкозарядных ионов.

## Техника эксперимента

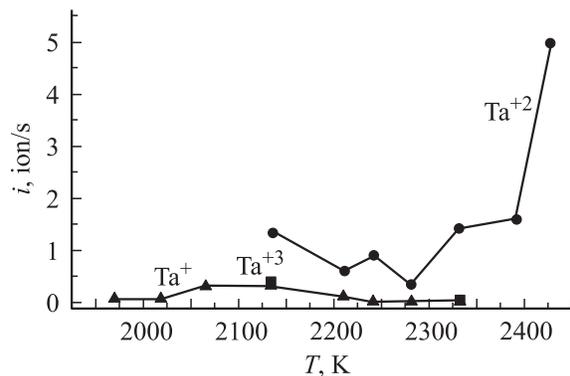
Эксперименты проводились на установке статического магнитного масс-спектрометра умеренного разрешения по массам  $m/\Delta m = 200$ , такое разрешение позволяло уверенно разрешать четыре изотопа W–W<sub>182</sub>, W<sub>183</sub>, W<sub>184</sub> и W<sub>186</sub> (Ta имеет только один стабильный изотоп Ta<sub>181</sub>). Угол сбора ионов, эмитируемых острием, составлял 6°. Электронно-оптическая система источника ионов позволяла изменять ускоряющее напряжение  $U$  (и соответственно электрическое поле у вершины острия  $F$ ) в пределах двух порядков при сохранении фокусировки ионов с постоянной энергией на выходной щели источника. Это обеспечивало постоянную чувствительность и точность измерения испаряемого потока ионов в широком диапазоне изменения напряженности испаряющих электрических полей  $F_{ev}$  [5]. Вакуум в приборе был не слишком высоким  $\sim 10^{-8}$  Торр, что определялось по масс-спектру с дополнительным источником ионов, образуемых электронным ударом, основным компонентом остаточных газов была вода. Так как основные эксперименты проводились при  $T > 1000$  К, подобный уровень вакуума не имел значения. Вольфрамовые острия радиусом  $r < 0.1 \mu\text{m}$  вытраивались электролитически в разбавленном растворе NaOH переменным током, а танталовые — в смеси плавиковой, уксусной, серной и ортофосфорной кислот постоянным током.

## Результаты эксперимента

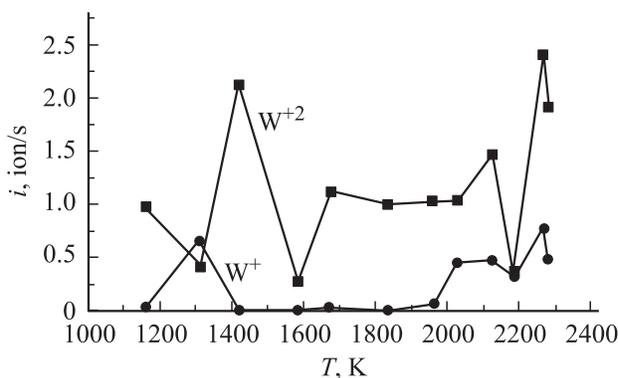
В случае полевого испарения при комнатной  $T$  эмиттера на спектрах наблюдались только трехзарядные ионы W<sup>+3</sup> и Ta<sup>+3</sup>, рост  $T$  эмиттера приводил к появ-



**Рис. 1.** Изменение во времени тока ионов Ta<sup>+2</sup> при температуре эмиттера  $T = 2120$  К.

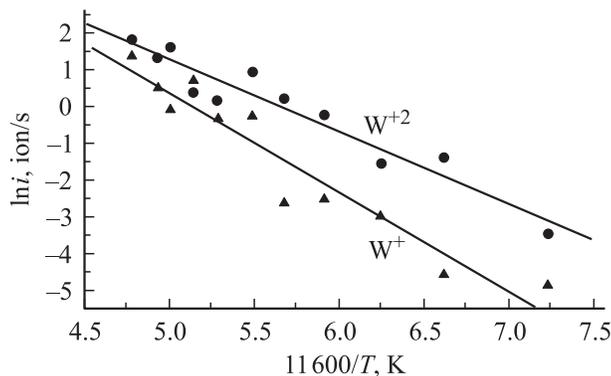


**Рис. 2.** Интенсивность появления ионов Ta<sup>+</sup>, Ta<sup>+2</sup> и Ta<sup>+3</sup> в интервале температур эмиттера  $1950 \leq T \leq 2450$  К и испаряющих полей  $F_{ev} \sim 3.5\text{--}3.7$  В/Å.



**Рис. 3.** Интенсивность появления ионов W<sup>+</sup> и W<sup>+2</sup> в интервале температур эмиттера  $1200 \leq T \leq 2300$  К и испаряющих полей  $F_{ev} \sim 4.0$  В/Å.

лению двузарядных ионов W<sup>+2</sup> и Ta<sup>+2</sup>, амплитуда пиков которых росла с увеличением  $T$ , при этом сигнал от трехзарядных ионов уменьшался, и при  $T \sim 1000$  К на спектрах преобладали уже двузарядные ионы. Следует отметить, что в отличие от испарения при криогенных и комнатной  $T$  в случае испарения при высоких  $T \geq 2000$  К ионный ток наблюдается не непрерывно, а в виде отдельных всплесков от нескольких импульсов до нескольких десятков импульсов в секунду (каждый импульс соответствует одному иону), всплески эти следовали через определенные интервалы от нескольких секунд до нескольких десятков секунд. Диаграмма, представленная на рис. 1, показывает изменение ионного тока во времени для случая испарения ионов Ta<sup>+2</sup> при высокой  $T = 2120$  К. Видно, что всплески амплитудой от 2 до 40 импульсов в секунду следуют через интервалы времени от 2 до 30 с. Подобный характер испарения наблюдается и для W. Картину испарения ионов разной зарядности при различных  $T$  эмиттера демонстрируют рис. 2 и 3. На рис. 2 представлен суммарный (по 15 индивидуальным спектрам) график появления ионов разной зарядности в случае испарения Ta при высоких  $T$ . В интервале  $1950 < T < 2450$  К преобладает



**Рис. 4.** График Аррениуса  $\ln i = f(1/T)$  для высокотемпературного полевого испарения одно- и двузарядных ионов W.

испарение двузарядных ионов  $Ta^{+2}$  со скоростью от 0.5 до 5 импульсов в секунду. Однако при этом во всем интервале  $T$  уверенно наблюдается и испарение однозарядных ионов  $Ta^{+}$  только со скоростями, примерно на порядок меньшими по сравнению с двузарядными ионами, наблюдаются при этом и трехзарядные ионы  $Ta^{+3}$  примерно в таком же количестве, что и однозарядные. Такой суммарный график появления ионов W разных зарядов демонстрирует рис. 3. По сравнению со случаем испарения Ta скорости испарения двузарядных ионов W заметно ниже в том же интервале  $T$ , однозарядные ионы W при этом уверенно наблюдаются, начиная с  $T \geq 2000$  K (при меньших  $T$  регистрируются в основном только следы) со скоростями испарения, примерно такими же, как и для Ta.

Измерив значение ионного тока  $i$  при разных  $T$  и одной и той же величине испаряющего напряжения  $U$ , можно определить и кинетические параметры процесса высокотемпературного полевого испарения — энергию активации испарения  $Q_n$  и предэкспоненциальный множитель  $\nu_0$ . Наклон графика Аррениуса  $\ln i = f(1/T)$  дает, согласно (1), величину  $Q_n$ , а отсечка —  $n_{hr}\nu_0$ . Величина  $n_{hr}$ , как уже указывалось — количество активных эмиссионных центров на поверхности эмиттера в случае испарения при криогенных  $T$ , — это число атомов в положении kink (т.е. в изломе ступени), а в случае испарения при высоких  $T$  — это число термополевых микровыступов на поверхности. Подобные графики Аррениуса для испарения одно- и двузарядных ионов W приведены на рис. 4. Наклоны графиков дают для одно- и двузарядных ионов величины  $Q_1 = 2.7 \pm 0.27$ ,  $Q_2 = 1.98 \pm 0.19$  eV, а также значения  $\nu_0 = 2 \cdot 10^5$  и  $3 \cdot 10^4$  1/s для испарения ионов  $W^+$  и  $W^{+2}$  соответственно.

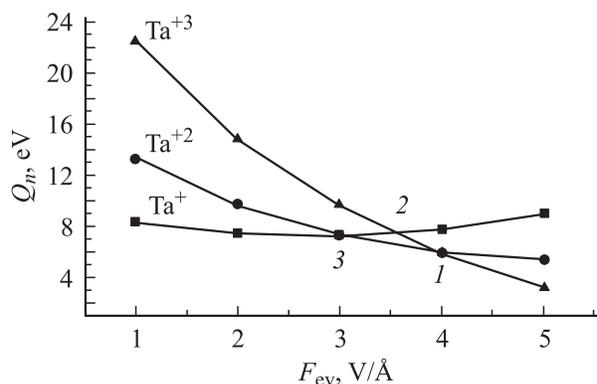
### Обсуждение результатов

Прежде всего обращает на себя внимание отсутствие стационарного постоянного ионного тока, в режиме постоянного испаряющего напряжения ток регистрируется в виде относительно редких всплесков разной

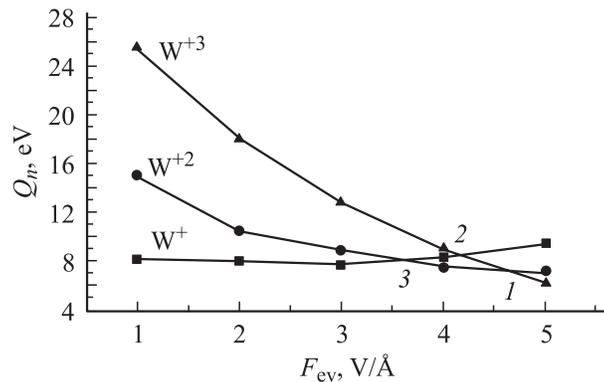
амплитуды. Подобный характер поведения ионного тока можно объяснить следующим образом. При одновременном воздействии высоких  $T$  и  $F$  на поверхности полевого эмиттера происходят процессы полевого диффузии и полевого кристаллического роста [6]. На плотноупакованных гранях монокристаллического эмиттера вырастают большие кристаллические наросты — макронаросты размером в сотни Å, на углах и ребрах которых вырастают малые наросты-микровыступы, которые представляют собой пирамиды с радиусом вершины  $r \sim 10-20$  Å. Именно с вершин наноразмерных микровыступов, где величина  $F_{ev}$  максимальна, и происходит испарение ионов. При этом вследствие флуктуационного нарушения равновесия между диффузионным притоком атомов на вершину микровыступа и испарением ионов с вершины микровыступа, когда испарение превышает приток, макронаросты периодически испаряются, уменьшаясь в размерах от края граней к их центрам, где величина  $F_{ev}$  меньше, а затем, испарившись, вырастают на этих же гранях вновь. На экране полевого испарительного микроскопа это явление наблюдается как „эффект схлопывания колец“ [7]. Микровыступы, находящиеся на вершинах макронаростов, при этом движутся вдоль поверхности эмиттера, и когда микровыступ, испаряющий ионы, проходит через зондовое отверстие прибора, детектор регистрирует всплеск тока. Таким образом, всплески тока ионов Ta и W отражают периодичность роста и испарения макронаростов на поверхности эмиттера.

Для понимания процессов, приводящих к появлению ионов разной зарядности, полезно построение графиков зависимости величины  $Q_n$  от  $F_{ev}$  [8]. Подобные расчетные графики  $Q_n(F_{ev})$  показаны для ионов Ta — на рис. 5 и для W — на рис. 6, расчет проведен по выражению (3) с использованием соответствующих величин  $\lambda_0$ ,  $\varphi$  и  $I_n$  для Ta и W [9,10]. Величина атомной поляризуемости  $\alpha$ , которая для атома Ta в настоящее время неизвестна, была принята равной  $\alpha = 6.5 \text{ \AA}^3$ , как для атомов W [11].

Графики рис. 5 показывают, что при величине испаряющего поля  $F_{ev} = 5 \text{ V/\AA}$  значение  $Q_n$  для ионов  $Ta^{+3}$  значительно меньше, чем для одно- и двузарядных ионов.



**Рис. 5.** Расчетные зависимости энергий активации полевого испарения  $Q_n$  от ипаряющего поля  $F_{ev}$  для ионов Ta.



**Рис. 6.** Расчетные зависимости энергий активации полевого испарения  $Q_n$  от испаряющего поля  $F_{ev}$  для ионов W.

При таких испаряющих полях, которые необходимы в случае испарения при комнатной  $T$ , и происходит испарение только ионов  $Ta^{+3}$  (если использовать более высокие значения  $F_{ev}$ , то можно получить также ионы  $Ta^{+4}$  и даже, в небольшом количестве, ионы  $Ta^{+5}$  при самых высоких  $F_{ev}$ ). При снижении  $F_{ev}$  до  $4 \text{ V/\AA}$  (точка пересечения 1 на графике рис. 5) величины  $Q_n$  для трех- и двузарядных ионов одинаковы, одинакова должна быть и частота появления этих ионов. В интервале испаряющих полей от  $3$  до  $4 \text{ V/\AA}$  (от точки 1 до 3) должны преобладать ионы  $Ta^{+2}$ , а ионы  $Ta^{+}$  и  $Ta^{+3}$  — наблюдаться примерно в равном количестве (точка пересечения 2 находится в этом интервале  $F_{ev}$ ), что и демонстрирует экспериментальный график (рис. 2). Дальнейшее снижение испаряющего поля ниже  $3 \text{ V/\AA}$  должно, в принципе, приводить к предпочтительному испарению однозарядных ионов  $Ta^{+}$ . Однако при таких испаряющих полях и величинах  $Q_n$  скорость испарения будет настолько малой, что надежная регистрация ионов если и будет возможна, то, видимо, лишь при самых высоких  $T$ .

Для ионов W, как показывает график рис. 6, картина такая же, но все точки пересечения — 1, 2 и 3 — сдвинуты на величину  $\sim 0.7 \text{ V/\AA}$  в сторону больших значений испаряющих полей. Данный факт, конечно, неудивителен, поскольку экспериментально измеренные значения  $F_{ev}$  для Ta и W при комнатной  $T$  на эту величину и различаются [10] ( $F_{ev} = 5.7 \text{ V/\AA}$  для W и  $5.0$  — для Ta). Для ионов W предпочтительное испарение трехзарядных ионов будет наблюдаться при  $F_{ev} \geq 5.0 \text{ V/\AA}$ , в интервале полей  $3.7 \leq F_{ev} \leq 4.7 \text{ V/\AA}$  будут предпочтительно испаряться двузарядные ионы, а при величинах  $F_{ev} \leq 3.7 \text{ V/\AA}$ , в принципе, должны преобладать однозарядные ионы, однако, так же как и для случая Ta, испарение ионов W при столь низких  $F_{ev}$  и высоких  $Q_n$  возможно лишь при самых высоких  $T$ .

Построение графиков  $Q_n(F_{ev})$  полезно еще с той точки зрения, что они позволяют не только предсказать, при каких полях какие ионы будут испаряться, но и оценить величины испаряющих полей в тех случаях,

когда сделать это экспериментально бывает затруднительно, но имеются при этом масс-спектры ионов разной зарядности. В случае, показанном на рис. 2, видно, что при значительном преобладании в спектрах ионов  $Ta^{+2}$  количество ионов  $Ta^{+}$  и  $Ta^{+3}$  примерно одинаково, следовательно, такой режим испарения соответствует точке пересечения 2 на графике рис. 5, а эта точка соответствует величине испаряющего поля  $F_{ev} = 3.6 \text{ V/\AA}$ . Для ионов W в случае, показанном на рис. 3, наблюдаются в спектрах только одно- и двузарядные ионы, причем двузарядных ионов в несколько раз больше. Такой режим испарения соответствует (рис. 6) величине  $F_{ev} \sim 4.0 \text{ V/\AA}$ , поскольку при этой величине  $F_{ev}$ , находящейся вблизи точки пересечения 3, величина энергии активации испарения однозарядных ионов  $Q_1$  незначительно превышает величину  $Q_2$ .

Снижение заряда испаряемых ионов с ростом  $T$  происходит не вследствие влияния  $T$ : сама по себе температура, как уже отмечалось выше, не влияет на заряд испаряемых ионов. Рост  $T$  эмиттера вызывает экспоненциальное увеличение скорости испарения, и, чтобы работать с разумными скоростями в режиме стационарного испарения, необходимо при росте  $T$  снижать значение испаряющего поля  $F_{ev}$ , что и приводит к снижению заряда испаряемого иона [4].

Обращает на себя внимание относительно низкие величины  $Q_n$ , полученные экспериментально из графиков Аррениуса (рис. 4) для испарения ионов W. Согласно выражению (2), величины  $Q_1$  и  $Q_2$  для одно- и двузарядных ионов при величине испаряющего поля  $F_{ev} = 4.0 \text{ V/\AA}$  должны быть равны  $Q_1 = 8.35$  и  $Q_2 = 18.75 \text{ eV}$ , что существенно больше экспериментально измеренных величин  $Q_1 = 2.7$  и  $Q_2 = 1.98 \text{ eV}$ . Однако подобное различие расчетных и экспериментально измеренных значений  $Q_n$  было обнаружено ранее в работах [4,11] для случаев полевого испарения Re и Pt соответственно. Подобное различие, как отмечалось в [4], объясняется тем, что при высокотемпературном полевым испарении атомы испаряются не из положения в изломе ступени кристалла — kink, а с вершин термополевых микровыступов, поэтому в величину энергии активации данного процесса  $Q_n$  должна входить не теплота испарения  $\lambda_0$ , которая всегда соответствует испарению из положения kink для любых кристаллов, а существенно меньшая  $\lambda_0^*$ , соответствующая энергии испарения с вершины микровыступа, где у испаряющегося атома число соседей существенно меньше.

Заменив в выражении (2) величину  $\lambda_0$  на  $\lambda_0^*$ , мы устраним различие в экспериментальных и расчетных значениях  $Q_n$ . Подобный подход применим, естественно, лишь к случаю испарения однозарядных ионов, при испарении ионов  $W^{+2}$  расчетное значение  $Q_n = 18.73 \text{ eV}$  аномально велико и больше экспериментально определенного почти на порядок. В данном случае это означает, что двузарядные и, по-видимому, другие многозарядные ионы образуются посредством механизма пост-ионизации [12,13], когда вначале атом W испаряется

с поверхности эмиттера в виде иона  $W^+$  с примерно той же величиной  $Q_n$ , а затем однозарядный ион дополнительно ионизируется уже в объеме до  $W^{+2}$ . Подтверждением этого могут служить и экспериментально определенные величины  $Q_n$  для одно- и двузарядных ионов, которые оказались близки, чего не должно было бы быть, если бы атомы W испарялись непосредственно в виде двузарядных ионов, поскольку величина второго потенциала ионизации  $I_2 = 18 \text{ eV}$  для атома W слишком велика. Вследствие образования двузарядного иона по механизму пост-ионизации вычисление величины  $Q_2$  по выражению (3) становится некорректным.

## Выводы

1. С помощью статического магнитного масс-спектрометра с полевым источником ионов изучалось поленое испарение острых эмиттеров из W и Ta в интервале  $T$  от комнатной до 2500 К. При комнатной  $T$  наблюдались лишь трехзарядные ионы  $Me^{+3}$ , при  $T \sim 1000 \text{ K}$  преобладали уже двузарядные ионы  $Me^{+2}$ , а в интервале  $1900 \leq T \leq 2500 \text{ K}$  уверенно наблюдались и однозарядные ионы  $Ta^+$  и  $W^+$ .

2. Снижение заряда испаряемых ионов с ростом  $T$  эмиттера происходит не вследствие влияния  $T$ , а по причине снижения величины испаряющего поля  $F_{ev}$  при росте  $T$ .

3. В случае испарения при высоких  $T$  ионный ток наблюдается в виде отдельных всплесков от нескольких импульсов до нескольких десятков импульсов, которые разделены во времени от нескольких секунд до нескольких десятков секунд. Происходит это вследствие периодического роста и испарения на поверхности эмиттера эмитирующих ионы микровыступов.

4. Рассчитаны графики зависимости величин энергий активации испарения от испаряющих полей  $Q_n(F_{ev})$  для ионов W и Ta, которые позволяют оценить величины  $F_{ev}$  для испарения ионов различной зарядности.

5. Различие расчетной и экспериментально полученной величины  $Q_n$  для иона  $W^+$  объясняется тем, что при высокотемпературном полевым испарении в выражение для расчета  $Q_n$  должна входить не полная теплота испарения металла  $\lambda_0$ , соответствующая энергии связи атома в положении kink, а значительно меньшая  $\lambda_0^*$ , соответствующая энергии связи атома на вершине малого макровыступа, откуда и испаряются атомы.

6. Аномально большая расчетная величина  $Q_n$  для иона  $W^{+2}$  говорит о том, что этот ион образуется по механизму пост-ионизации, когда с поверхности первично испаряется однозарядный ион, который затем дополнительно ионизируется у поверхности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-02-17658) и программы Федерального агентства научных исследований (госконтракт № 02.434.11.2027).

## Список литературы

- [1] Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Автоионная микроскопия. М.: Металлургия, 1972. 360 с.
- [2] Muller E.W., Krishnaswamy S.W. // Phys. Rev. Lett. 1976. Vol. 37. N 15. P. 1011–1014.
- [3] Forbes R.G. // Appl. Surf. Sci. 1995. Vol. 87/88. P. 1–11.
- [4] Голубев О.Л., Шредник В.Н. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 8. С. 109–115.
- [5] Блащенко Н.М., Лаврентьев О.Я., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 24. Вып. 22. С. 30–35.
- [6] Шредник В.Н. Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука, 1975. С. 150–171.
- [7] Бутенко В.Г., Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 8. С. 86–92.
- [8] Голубев О.Л., Логинов М.В. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 107–114.
- [9] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наук. думка, 1981. 340 с.
- [10] Миллер М., Смит Г. Зондовый анализ в автоионной микроскопии. М.: Мир, 1993. 301 с.
- [11] Golubev O.L. // J. de Physique IV. Coll. C5 suppl. Vol. 6. P. C5-159–C5-164.
- [12] Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и поленое испарение. М.: Наука, 1980. 220 с.
- [13] Kingham D.R. // Surf. Sci. 1982. Vol. 116. P. 273–301.