

Исследование фотопластического эффекта в стеклообразных полупроводниках методом циклического наноиндентирования

© М.Л. Трунов, В.С. Биланич, С.Н. Дуб*

Ужгородский национальный университет,
88000 Ужгород, Украина

* Институт сверхтвердых материалов Национальной академии наук Украины,
Киев, Украина

E-mail: stm@tn.uz.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 13 марта 2008 г.)

Исследована динамика фотоиндуцированных изменений внутреннего трения и модуля Юнга в пленках системы As–Se методом циклического наноиндентирования на инфранизких частотах. Обнаружены эффекты возрастания модуля Юнга и затормаживания релаксационных процессов в пленках при облучении при одновременном уменьшении вязкости и нанотвердости материала. Полученные результаты обсуждаются в рамках концепции микрогетерогенного строения стекла.

PACS: 61.43.Fs, 62.25.+g, 81.07.-b

1. Введение

Известно [1–3], что облучение светом из области края фундаментального поглощения сильно влияет на механическую податливость пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), уменьшая ее (это так называемый отрицательный фотопластический эффект,¹ или фоторазмягчение). Эффект является обратимым по отношению к циклам включения–выключения света и уменьшается по мере роста температуры при облучении (термическое гашение). Подобное явление, наблюдаемое при облучении стекол ХСП интенсивным ($> 10^3 \text{ W/cm}^2$), но слабопоглощаемым светом, получило также название фототекучности [4]. Не вдаваясь в терминологический анализ и правомерность применения того или иного названия, отметим, что оба термина описывают в принципе одно и то же явление — фотоиндуцированный переход стекла из хрупкого состояния в пластическое. Макроскопический механизм указанного явления состоит в атермическом уменьшении исходной (темновой) вязкости ($\eta > 10^{15} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) пленок до значений, соизмеримых с вязкостью исходного стекла при температуре его размягчения T_g ($\eta \sim 10^{11} \text{ Pa} \cdot \text{s}$). В то же время, учитывая, что впервые света на пластические свойства материалов было обнаружено при исследовании кристаллических полупроводников и получило название фотопластического эффекта [5], мы останавливаемся на применении этого термина, как более полно отражающего сущность наблюдаемого явления.

Фотопластический эффект в кристаллических материалах интенсивно изучается на протяжении двух последних десятилетий. Традиционными методами исследований являются, как правило, испытания материала на растяжение–сжатие [5] либо измерение его микротвердости [6–8].

Значительно больший объем информации о поведении материала при облучении может быть получен при использовании метода наноиндентирования, основанного на непрерывной регистрации процесса вдавливания наноиндентора и определении твердости и модуля Юнга из полученной кривой нагрузка–перемещение индентора [9,10].

Ранее [11,12] мы сообщали об успешном применении метода наноиндентирования для *in situ* исследований фотопластического эффекта в некристаллических материалах (пленках ХСП); было обнаружено, что облучение светом вызывает противоположные изменения их основных механических характеристик. Так, нанотвердость пленок уменьшалась при облучении, в то время как модуль Юнга возрастал, хотя даже из интуитивных соображений очевидно, что эти две величины должны находиться в прямой корреляции. Объяснение столь необычного поведения указанных выше механических характеристик было дано нами [11] в рамках модели локальной микрогетерогенности (полидисперсности) структуры ХСП, первоначально предложенной для объяснения механического поведения сеточных стекол [13]. Согласно этой модели, базисными элементами структуры ХСП являются так называемые „жесткий“ и „мягкий“ кластеры, взаимодействие которых происходит за счет относительно слабых сил Ван-дер-Ваальса. Согласно нашим представлениям, облучение светом приводит как к непрерывной модификации (изменению жесткости) обоих кластеров, так и к изменению их топологии во взаимном расположении. В такой модели каждый тип кластера имеет свой времязависимый отклик на приложение внешней механической нагрузки при наноиндентировании и облучении светом. Индуцированная светом модификация „мягких“ кластеров ответственна за уменьшение нанотвердости материала, в то время как соответствующая модификация „жестких“ кластеров определяет изменение (увеличение) его упругого модуля при засветке.

¹ Ряд материалов проявляет положительный фотопластический эффект, при котором наблюдается упрочнение.

В то же время при исследованиях вязкоупругих материалов методом наноиндентирования существует определенная вероятность получить завышенные значения модуля Юнга E . Так, основным методом определения модуля Юнга в современной наноиндентометрии является метод Оливера–Фара, основанный на анализе начального участка разгрузочной кривой [14]. Данный участок часто непригоден для определения модуля Юнга при исследовании вязкоупругих материалов, поскольку при снятии нагрузки наблюдается сильное восстановление отпечатка. Одним из путей решения этой проблемы является импульсное нагружение [15], однако это позволяет только уменьшить влияние скорости нагружения, но не исключить ее. С другой стороны, известно, что модуль Юнга вязкоупругих материалов зависит от скорости нагружения. В связи с этим представляло интерес провести исследования фотопластического эффекта в условиях циклического нагружения, что позволило бы, во-первых, получить значения модуля Юнга независимым от метода Оливера–Фара методом, и, во-вторых, сравнить их с полученными ранее результатами. Настоящая работа является развитием ранее представленных исследований [16,17].

2. Методика эксперимента

Исследования проведены на пленках системы As–Se ($\text{As}_5\text{Se}_{95}$, $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$) толщиной $2\ \mu\text{m}$, полученных термическим испарением исходного стекла в вакууме 10^{-3} Па на подложки из стекла К-8 при скорости конденсации $2\text{--}5\ \text{nm/s}$. Выбор таких составов обусловлен тем, что стекло $\text{As}_5\text{Se}_{95}$ имеет координационное число, близкое к составу, при котором наблюдался гигантский фотопластический эффект [16], в то время как фотоиндуцированные изменения оптических свойств практически отсутствуют. Стекло $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ является стехиометрическим соединением в системе As–Se с ярко выраженными фотоиндуцированными изменениями оптических свойств.

Механическое поведение пленок и их отклик на облучение лазером исследовались на твердомере NanoIndenter II (MTS Systems) методом циклического наноиндентирования. Метод был реализован следующим способом: к индентору (алмазная пирамидка Берковича с углом при вершине 65.3° и радиусом притупления при вершине $\sim 200\ \text{nm}$) прикладывалась сила, периодически изменяющаяся линейно: от нуля (L_{\min}) до $2\ \text{mN}$ (L_{\max}) (рис. 1, *a*). Средняя нагрузка на индентор $L_{\text{av}} = (L_{\min} + L_{\max})/2$ составила $1\ \text{mN}$, а период ее изменения T определял скорость нагружения. Средняя нагрузка L_{av} и максимальное значение периода ее приложения T ($100\ \text{s}$) выбирались нами исходя из ограничений на максимальную глубину погружения индентора в последнем цикле для исключения влияния подложки на полученные результаты [18]. Для получения одной экспериментальной точки в одном испытании прибор проводил пять циклов нагружения (рис. 1, *b*).

Для получения динамики фотомеханического отклика пленок ХСП в зависимости от периода циклирования

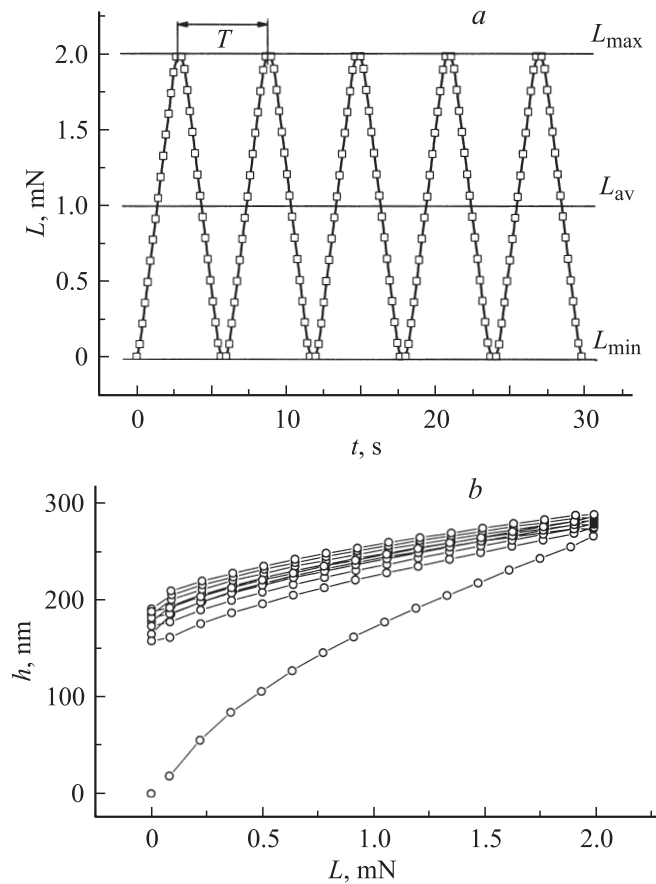


Рис. 1. Схема приложения нагрузки при циклическом наноиндентировании (*a*) и изменение гистерезисной кривой при испытаниях пленки $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ в темноте при $T = 5\ \text{s}$ на протяжении пяти циклов индентирования (*b*).

проводилось от семи до двенадцати испытаний: два в темноте, т. е. до и после облучения, и соответственно от пяти до десяти испытаний при засветке поверхности образца He–Ne-лазером ($\lambda = 633\ \text{nm}$) с плотностью мощности $P = 60\ \text{mW/cm}^2$. Отсутствие нагрева образца при таких условиях облучения было доказано ранее [19], следовательно, все описанные выше эффекты вызваны чисто оптическим воздействием света. Каждое испытание проводилось на новом участке пленки, что достигалось боковым смещением индентора на величину $25 \pm 5\ \mu\text{m}$. Таким образом, общая площадь исследуемого участка была намного меньше диаметра лазерного пятна.

Для набора статистики испытания проводились на трех однотипных образцах с последующим усреднением полученных результатов стандартными методами обработки. В каждом испытании измерялась глубина погружения индентора в зависимости от номера цикла нагружения и его периода (для $T = 5, 20, 50$ и $100\ \text{s}$). Исследования отпечатков, полученных при таких периодах цикла нагружения, проведенные с помощью атомно-силового микроскопа, показали отсутствие каких-либо трещин или отслоений материала пленки от подложки.

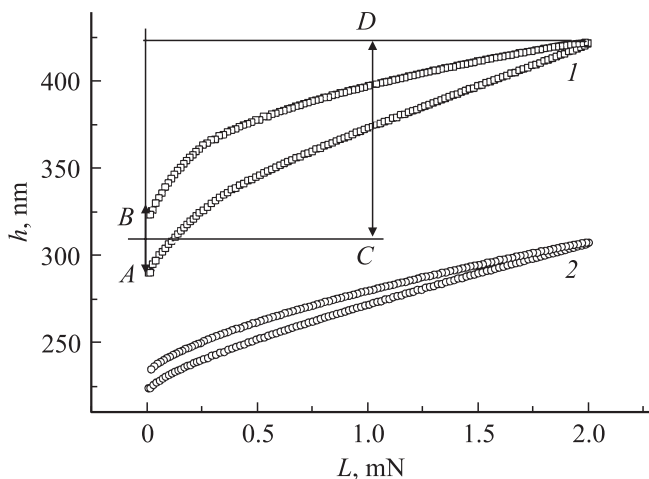


Рис. 2. Гистерезисная петля в координатах перемещение индентора h — нагрузка L , полученная для пятого цикла наноиндентирования пленки $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ с периодом $T = 50$ с в темноте (1) и после лазерного облучения (2).

Основная идея такого метода испытаний заключалась в получении петель, подобных петлям механического гистерезиса при исследовании внутреннего трения Q^{-1} материалов. Энергия, поглощенная пленочной структурой в процессе ее наноиндентирования, пропорциональна площади полученной петли, а наклон петли (для деформации сжатие–растяжение) определяется модулем Юнга E образца. Методика вычисления этих параметров была аналогична методике определения Q^{-1} и модуля сдвига G при исследовании внутреннего трения объемных образцов методом крутильных колебаний [20]: величина G определялась из тангенса угла наклона петли гистерезиса (эллипса — для изотропных материалов) к оси деформации, а $Q^{-1} = \text{tg } \delta$ — по остаточной и максимальной деформациям образца, которые являются параметрами гистерезисного цикла.

Особенность предложенного метода состояла в наличии пластической деформации образца в первом цикле нагружения и вязкого восстановления отпечатка в последующих циклах, что приводило к непрерывному динамическому изменению формы и параметров полученных петель механического гистерезиса. Однако исследования пленок в темноте при циклическом нагружении показали, что для выбранных периодов деформирования после четвертого цикла нагрузки ход кривой $h = f(L)$ стабилизируется (рис. 1, *b*) (h — глубина погружения индентора, L — нагрузка). Такое механическое поведение материалов в условиях циклического наноиндентирования является характерным [21], и поэтому для дальнейшего рассмотрения нами использовались только петли последнего (пятого) цикла. Внешний вид такой петли в координатах перемещение–нагрузка и ее изменение после облучения пленки лазером представлены на рис. 2 для периода $T = 50$ с (кривые 1 и 2 соответственно).

Для оценки величины внутреннего трения Q^{-1} было использовано соотношение, применяемое в методике

исследования внутреннего трения материалов в режиме вынужденных колебаний [20],

$$Q^{-1} = \text{tg } \delta = \frac{\sin \delta}{\sqrt{1 - \sin^2 \delta}}, \quad (1)$$

где $\sin \delta = \Delta \epsilon / \epsilon_m$, $\Delta \epsilon$ — остаточная деформация при нулевой нагрузке, ϵ_m — максимальная деформация образца, δ — угол механических потерь.

В нашем случае аналогом деформации образца являлась глубина погружения h индентора, и для расчетов в формулу (1) подставлялись соответственно вместо величины $\Delta \epsilon$ значение полуширины петли при нулевой нагрузке Δh , а вместо ϵ_m — максимальная глубина погружения индентора в последнем цикле наноиндентирования h_{max} . Указанные величины определялись соответственно из отрезков AB и CD , причем $\Delta h = AB/2$, а $h_{\text{max}} = CD$ (рис. 2, кривая 1). Относительная ошибка определения Q^{-1} не превышала 10%.

Модуль упругости E (в относительных единицах) определялся из тангенса угла наклона петли наноиндентирования к оси деформации h .² Для получения числового значения модуля Юнга в абсолютных единицах (ГПа) начальное значение E (в темноте) при циклическом наноиндентировании, полученное в относительных единицах, было откалибровано по числовому значению E (в темноте), полученному методом Оливера–Фара [14]. Относительная ошибка определения упругого модуля не превышала 2%.

Отметим, что в предложенном методе внутреннее трение и упругий модуль измерялись локально, в то время как при исследовании твердых тел обычным методом внутреннего трения [20] эти параметры являются интегральными величинами.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Количественные данные для динамики изменений Q^{-1} и E пленки $\text{As}_5\text{Se}_{95}$ при $T = 5$ и 20 с показаны на рис. 3. Видно, что в начальный момент включения лазера внутреннее трение скачкообразно возрастает. Затем происходит его относительная стабилизация на некотором уровне, на фоне которого видны также нечеткие максимумы. Аналогичным образом ведет себя фотоиндуцированная динамика упругого модуля. После непродолжительного участка роста E во время облучения происходит его стабилизация на некотором уровне. Время стабилизации упругого модуля во время засветки составляет около 600 с. Из рис. 3 видно, что возрастание периода индентирования приводит к возрастанию стабилизированных значений Q^{-1} и E . Увеличение Q^{-1} при возрастании периода индентирования T может быть

² Ввиду некоторого изменения такого угла на протяжении одного цикла угол определялся по средней части гистерезисной петли, включая ее вершину.

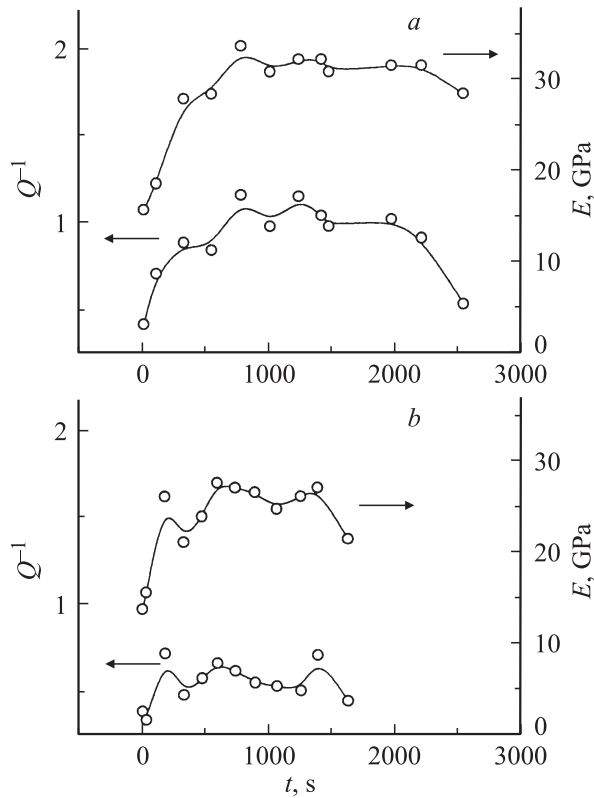


Рис. 3. Зависимости внутреннего трения Q^{-1} и модуля Юнга E для пленки As_5Se_{95} от времени облучения при различных периодах индентирования. T , s: a — 20, b — 5.

обусловлено возрастанием доли вязкоупругой составляющей деформации пленки при понижении частоты деформирования. Вследствие этого площадь гистерезисной петли возрастает, а следовательно, возрастает и внутреннее трение. Возрастание стабилизированного значения E при увеличении периода T может быть обусловлено уменьшением относительной величины релаксационной составляющей деформации пленок стеклообразных полупроводников во время облучения [16].

Несколько иная динамика фотоиндуцированных изменений механических параметров наблюдается в пленке $As_{40}Se_{60}$. Из рис. 4 видно, что на начальном этапе облучения для всех периодов цикла нагружения наблюдается пик внутреннего трения, причем наибольшая величина $Q^{-1}(t)$ в максимуме достигается при $T = 50$ s.

Из рис. 4 следует также, что в отличие от фотоструктурных изменений оптических свойств аморфной пленки $As_{40}Se_{60}$ [22] динамика фотоиндуцированных измерений внутреннего трения является сложной и немонотонной. На начальном этапе засветки внутреннее трение резко возрастает, проходит через максимум и затем медленно уменьшается. В процессе дальнейшего облучения пленки на кривой $Q^{-1}(t)$ в зависимости от периода, а следовательно, и от частоты индентирования ($\nu = T^{-1}$, T — период цикла индентирования) наблюдается либо незначительный максимум, либо перегиб. Уменьшение частоты индентирования приводит как к возрастанию

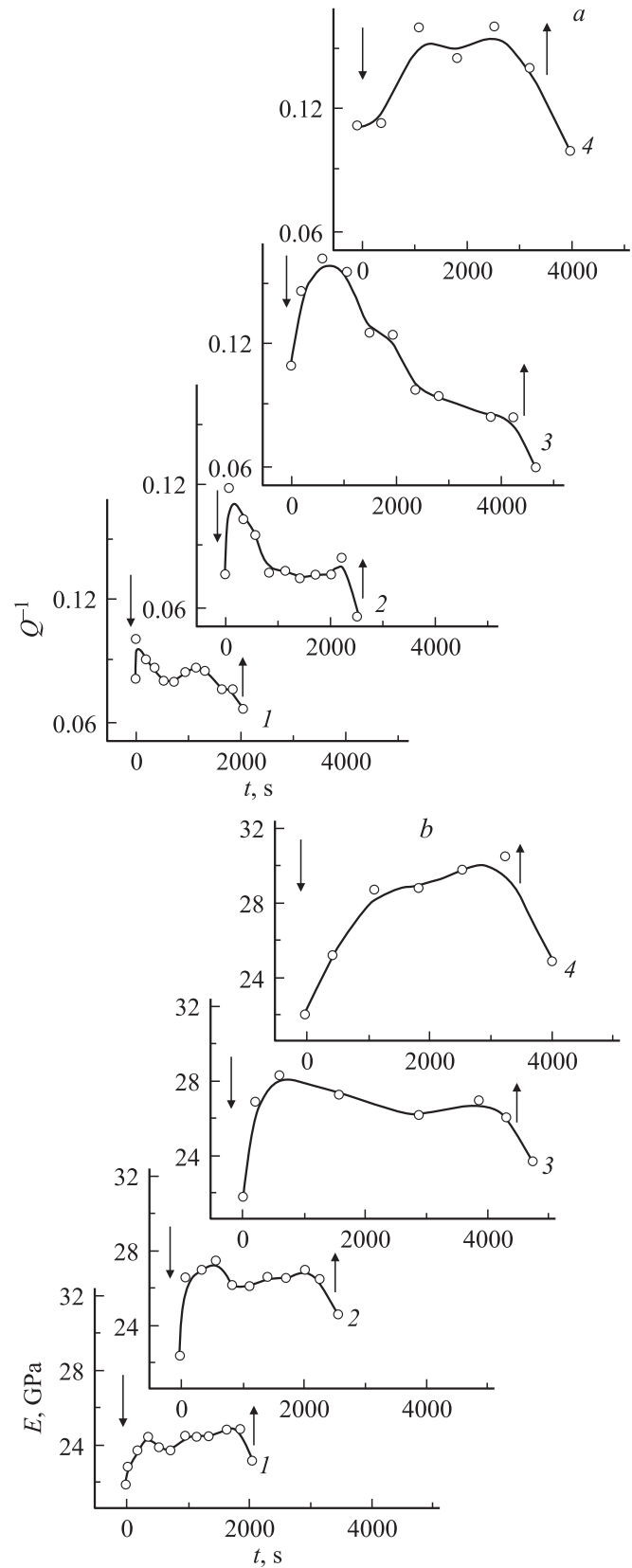


Рис. 4. Зависимости внутреннего трения Q^{-1} (a) и модуля Юнга E (b) для пленки $As_{40}Se_{60}$ от времени облучения при различных периодах индентирования. T , s: 1 — 5, 2 — 20, 3 — 50, 4 — 100. Стрелками показаны моменты включения (\downarrow) и выключения (\uparrow) лазера.

высоты основного максимума механических потерь Q_m^{-1} , так и к общему возрастанию Q^{-1} .

Как и в случае пленки As_5Se_{95} , общее возрастание внутреннего трения при уменьшении частоты индентирования обусловлено возрастанием доли вязкоупругой составляющей деформации пленки под облучением.

Аналогичным образом ведет себя упругий модуль: в момент включения света наблюдается его возрастание, а с увеличением экспозиции — выход на насыщение с последующим уменьшением при выключении засветки (рис. 4, *b*).

Отметим, что подобное увеличение модуля при облучении наблюдалось авторами ранее при наноиндентировании пленок ХСП в условиях засветки как для обычного [11], так и для импульсного метода нагружения [12].

Из рис. 4 также видно, что положение максимума внутреннего трения зависит от частоты индентирования: при уменьшении ν максимум внутреннего трения сдвигается вправо по оси t . Таким образом, для каждой частоты индентирования ν имеем время экспозиции t_m , при котором при данной плотности лазерного облучения внутреннее трение имеет максимум. Такая частотная зависимость Q^{-1} указывает на наличие дисперсии фотоиндуцированных изменений механических свойств аморфных пленок во время облучения. При возрастании периода наноиндентирования от 5 до 100 s (т.е. уменьшении частоты от 0.2 до 0.01 Hz) временное положение максимума Q^{-1} пленки $As_{40}Se_{60}$ сдвигается от $t_m = 85$ s до $t_m = 1300$ s, а Q_m^{-1} возрастает от 0.095 до 0.150.

На рис. 5 приведены зависимости $Q^{-1}(T)$ и $E(T)$ пленки $As_{40}Se_{60}$ до и после облучения, а также во время облучения через 30 min после повторного включения лазера. После 30 min облучения можно считать, что структурные фотоиндуцированные изменения в основном завершены, и мы имеем некоторую относительно стабильную равновесную структуру. Зондирование такой структуры при различных частотах индентирования указывает на закономерное повышение внутреннего трения при возрастании периода T . Кроме того, для всех T после 30 min экспозиции величина внутреннего трения становится существенно меньше, что свидетельствует об уменьшении поглощенной структурой энергии внешнего механического поля. При длительном облучении величина внутреннего трения динамически снижается и достигает минимума для облученной пленки после прекращения экспозиции образца.

Отметим, что при средней температуре пленки при облучении 305 K [19] вязкость пленки падает до величины, соизмеримой с вязкостью исходного стекла, термически нагреваемого до температуры размягчения [1–3,5]. Поскольку для исследуемых составов As_5Se_{95} и $As_{40}Se_{60}$ эти температуры составляют соответственно 345 и 450 K, достигаемое состояние фоторазмягчения вызвано в основном влиянием света. Однако известно, что при термическом нагреве до температуры размягчения модуль сдвига халькогенидных стекол падает примерно на два порядка [23]. В случае же облучения светом ситуация противоположная — в начальный

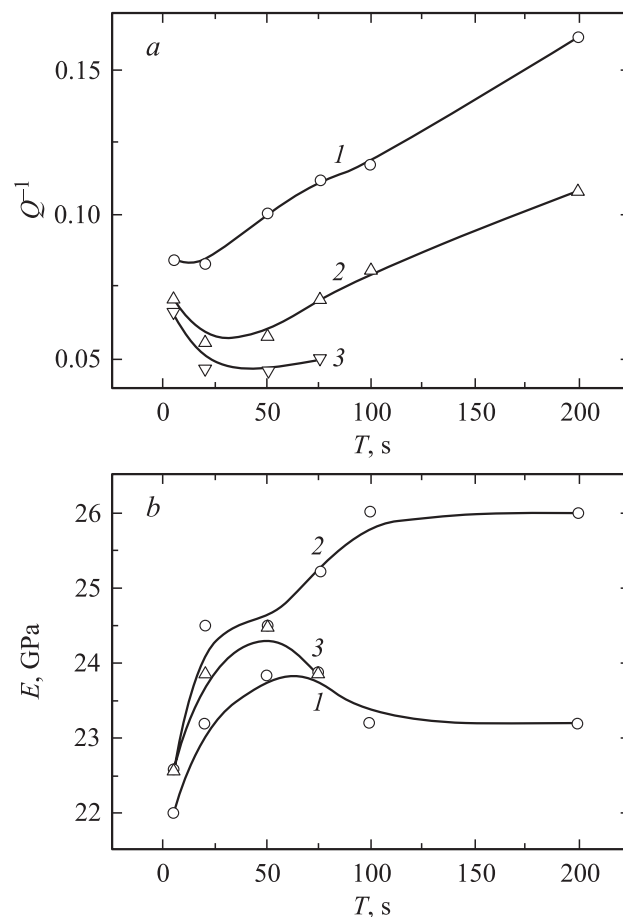


Рис. 5. Зависимости внутреннего трения Q^{-1} (*a*) и модуля Юнга E (*b*) для пленки $As_{40}Se_{60}$ от периода индентирования в темноте (1), после 30 min повторной засветки (2) и через 10 min после выключения лазера (3).

момент упругий модуль увеличивается примерно на 10–15%. Таким образом, становится очевидным, что механизмы термоиндуцированного и фотоиндуцированного размягчения халькогенидных стекол принципиально различны.

Феноменологическое объяснение полученных результатов может быть дано в рамках концепции микрогетерогенного строения стекла. Согласно этой концепции, халькогенидные стекла характеризуются наличием в их структуре жестких и мягких кластеров, взаимодействие которых происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса [13]. В последнее время подход такого рода стал характерным при описании деформации аморфных некристаллических материалов [24]. При облучении светом за счет образования электронно-дырочной пары и последующей ее рекомбинации с выделением энергии происходит непрерывная модификация мягких кластеров, ответственных за фоторазмягчение и процесс пластического течения материала под индентором, в то время как модификация жестких кластеров ответственно за возрастание жесткости структурной сетки (возрастание модуля Юнга).

Можно предположить, что мягкие зоны (кластеры) в основном образованы фрагментами цепочек селена и/или „коробчатыми“ молекулами As_4Se_4 . Жесткие кластеры, по-видимому, сформированы пирамидами $As_4Se_{3/2}$, хотя нельзя исключить и появление специфических структурных единиц с двойной связью. Возможность образования таких единиц предложена в работе [25], однако пока не подтверждена экспериментально и является дискуссионной [26]. Согласно интрамолекулярной модели фотоиндуцированной пластичности в халькогенидных стеклах [27], одновременное действие света и внешней механической нагрузки при наноиндентировании ведет к трансформации „коробчатых“ молекул As_4Se_4 из закрытой (трехмерной) в открытую (двумерную) планарную форму. Следствием такого процесса является увеличение пластичности, т.е. уменьшение нанотвердости халькогенидного стекла.

В работе [23] при исследовании релаксационных переходов в халькогенидных стеклах методом внутреннего трения было показано, что максимум внутреннего трения при уменьшении частоты деформирования смещается в область больших времен релаксации. В нашем случае для выявленной зависимости $t_m = f(\nu)$ уменьшение частоты деформирования приводит к сдвигу максимумов внутреннего трения в область больших времен засветки. Эта корреляция свидетельствует о том, что при облучении пленки $As_{40}Se_{60}$ происходит замедление релаксационных процессов. Этот вывод косвенно подтверждается и тем обстоятельством, что относительная величина релаксационной составляющей деформации пленок стеклообразных полупроводников под действием нагрузки уменьшается во время облучения [16].

4. Заключение

В результате применения методики циклического наноиндентирования измерено внутреннее трение и модуль Юнга пленок системы As-Se на различных инфранизких частотах, а также исследована динамика изменения этих параметров во время облучения. На зависимостях внутреннего трения и модуля Юнга от времени экспозиции обнаружены максимумы, свидетельствующие о возникновении диссипативных структур, способных к временной эволюции под действием облучения.

Выявлен эффект фотоиндуцированного возрастания модуля Юнга исследованных пленок наряду с возрастанием их пластичности и уменьшением нанотвердости.

Обнаружена фотоиндуцированная релаксация структуры ХСП, проявляющаяся в затормаживании релаксационных процессов в данных материалах под действием лазерного облучения на фоне уменьшения вязкости до значений 10^{11} Па · с.

Список литературы

- [1] М.Л. Трунов, А.Г. Анчугин. Письма в ЖТФ **18**, 37 (1992).
- [2] М.Л. Трунов, А.Г. Анчугин. Письма в ЖТФ **18**, 78 (1992).

- [3] M.L. Trunov. J. Non-Cryst. Solids **192–193**, 431 (1995).
- [4] Ю.А. Осипьян, И.Б. Савченко. Письма в ЖЭТФ **7**, 130 (1968).
- [5] H. Hisakuni, K. Tanaka. Science **270**, 974 (1995).
- [6] S. Koubaiti, J.J. Couderc, C. Levade, G. Vanderschaeve. Scripta Mater. **34**, 869 (1996).
- [7] S. Koubaiti, J.J. Couderc, C. Levade, G. Vanderschaeve. Institute Phys. Conf. Ser. **157**, 107 (1997).
- [8] S. Koubaiti, J.J. Couderc, C. Levade, G. Vanderschaeve. Mater. Sci. Eng. A **234–236**, 865 (1997).
- [9] B. Wolf, A. Belger, D.C. Meyer, P. Paufler. Phys. Status Solidi A **187**, 415 (2001).
- [10] B. Wolf, D.C. Meyer, A. Belger, P. Paufler. Phil. Mag. A **82**, 1865 (2002).
- [11] M.L. Trunov, S.N. Dub, R.S. Shmegeera. J. Optoelectron. Adv. Mater. **7**, 619 (2005).
- [12] М.Л. Трунов, С.Н. Дуб, Р.С. Шмегера. Письма в ЖТФ **31**, 31 (2005).
- [13] M.F. Thorpe. J. Non-Cryst. Solids **57**, 355 (1983).
- [14] W.C. Oliver, G.M. Pharr. J. Mater. Res. **7**, 1564 (1992).
- [15] М.Л. Трунов, В.С. Биланич, С.Н. Дуб. ЖТФ **77**, 50 (2007).
- [16] М.Л. Трунов, В.С. Биланич, С.Н. Дуб, Р.С. Шмегера. Письма в ЖЭТФ **82**, 562 (2005).
- [17] М.Л. Трунов, В.С. Биланич, С.Н. Дуб. Письма в ЖТФ **33**, 46 (2007).
- [18] I. Manika, J. Maniks. Thin Solid Films **208**, 223 (1992).
- [19] G. Cheng, H. Jain, M. Vlcek, S. Khalid, J. Li, D. Drabold, S.R. Elliott. Appl. Phys. Lett. **82**, 706 (2003).
- [20] В.С. Постников. Внутреннее трение в металлах. Металлургия, М. (1969). 332 с.
- [21] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, Б.Я. Фарбер. ФГТ **43**, 1839 (2001).
- [22] К.К. Шварц. Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках. Зинатне, Рига (1986). 232 с.
- [23] В.С. Биланич, А.А. Горват. Физ. и хим. стекла **24**, 825 (1998).
- [24] M.L. Falk, J.S. Langer. Phys. Rev. E **57**, 7192 (1988).
- [25] D.G. Georgiev, P. Boolchand, M. Micoulaut. Phys. Rev. B **62**, R 9228 (2000).
- [26] R. Ya. Golovchak, Cz. Gorecki, A. Kozdras, O.I. Shpotyuk. Solid State Commun. **136**, 67 (2006).
- [27] S.N. Yannopoulos. Phys. Rev. B **68**, 064 206/1 (2003).