

# Фотолюминесценция в германии с квазиравновесной дислокационной структурой

© С.А. Шевченко, А.Н. Терещенко

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: shevchen@issp.ac.ru, tan@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2006 г.)

В монокристаллах германия  $n$ -типа с квазиравновесной структурой  $60^\circ$  дислокаций исследовалась дислокационная фотолюминесценция (ДФЛ) при 4.2 К. Показано, что спектры ДФЛ описываются совокупностью 8–13 гауссовых линий шириной менее 15 meV. С учетом литературных данных гауссовы линии с энергиями максимумов  $0.47 < E_m \leq 0.55$  eV приписаны излучению  $90^\circ$  частичных дислокаций Шокли в составе квазиравновесных отрезков  $60^\circ$  дислокаций с разными значениями ширины  $\Delta$  дефекта упаковки:  $\Delta = \Delta_0$ ,  $\Delta < \Delta_0$  и  $\Delta > \Delta_0$ . Установлено, что линия  $d8$  с энергией  $E_m = 0.513$  eV, которая соответствует излучению прямолинейных отрезков с равновесным значением  $\Delta_0$ , доминирует в спектрах ФЛ только при плотности дислокаций  $N_D < 10^6$  cm $^{-2}$ . При увеличении  $N_D$  интенсивность линии  $d8$  уменьшается, а в спектре доминируют сначала линия  $d7$  ( $E_m \approx 0.507$  eV), а затем линии  $d7$  и  $d6$  ( $E_m \approx 0.501$  eV), которые связываются с излучением отрезков с  $\Delta < \Delta_0$ . Обсуждаются возможные причины появления значений  $\Delta \neq \Delta_0$  для квазиравновесных дислокаций.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН П-03 „Квантовая макрофизика“.

PACS: 78.55.-m, 61.72.Nh, 61.72.Lk

## 1. Введение

В [1–3] показано, что в германии спектры фотолюминесценции (ФЛ), связываемой с  $60^\circ$  расщепленными дислокациями, чувствительны к структуре ядра, которая определяется режимом деформации.

Согласно [4], двухстадийная деформация кристаллов германия и кремния способствует образованию длинных ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) прямолинейных отрезков  $60^\circ$  дислокаций со значениями ширины дефекта упаковки (ДУ)  $\Delta_n$ , отличающимися от равновесного значения  $\Delta_0$ . При этом кристаллы деформируются сначала при высокой температуре и низких сдвиговых напряжениях  $\tau_1$  (первая стадия), а затем при низкой температуре и высоких напряжениях  $\tau_2$  с последующим охлаждением в нагруженном состоянии почти до комнатной температуры (вторая стадия). В спектрах ФЛ, измеренных при 4.2 К на образцах германия после второй стадии деформации, наблюдается четырнадцать закономерно расположенных линий шириной  $\sim 3$  meV, энергия максимумов  $E_n$  которых увеличивается с ростом  $\Delta_n$  в соответствии с эмпирической формулой, приведенной в [3]. Эти линии обусловлены излучением  $90^\circ$  частичной дислокации Шокли в составе  $60^\circ$  расщепленной дислокации, а потенциал  $30^\circ$  частичной дислокации Шокли является возмущением, величина которого зависит от расстояния  $\Delta_n$ . Номер линии связан с шириной ДУ соотношением  $n = (\Delta_n/a) - 6$ , где  $a = 0.346$  nm — шаг изменения  $\Delta_n$ . В этих спектрах линия с номером  $n = 8$  и энергией  $E_8 = 0.513$  eV, названная линией  $d8$ , соответствует равновесному значению  $\Delta_0$ , а каждая линия с номером  $n \neq 8$  — определенному неравновесному („замороженному“) значению  $\Delta_n$ . При увеличении  $n$

линии сгущаются к предельной энергии  $E_\infty = 0.55$  eV, которая соответствует максимальному удалению  $30$  и  $90^\circ$  частичных дислокаций Шокли друг от друга. Неравновесные расщепления и линейчатый спектр дислокационной ФЛ (ДФЛ) исчезают после отжига этих образцов при температурах выше  $150^\circ\text{C}$ .

Дислокационная структура, которую мы называем квазиравновесной, формируется при релаксации внутренних напряжений в процессе охлаждения образцов в разгруженном состоянии после первой стадии деформации, а также после отжига деформированных образцов в широком интервале температур. Такой дислокационной структуре соответствует широкая полоса ФЛ, состоящая из группы неразрешенных уширенных линий [1,5]. Одной из возможных причин появления такого спектра ДФЛ могло бы быть присутствие квазиравновесных  $60^\circ$  дислокаций с разными значениями ширины ДУ. Целью настоящей работы является проверка этого предположения.

## 2. Методика эксперимента

Для исследований использовались монокристаллы германия  $n$ -типа с концентрацией химических доноров (сурьма)  $\sim 10^{14}$  cm $^{-3}$ . Для изучения деформации вырезались параллелепипеды, ограниченные плоскостями  $\{110\}$ ,  $\{118\}$  и  $\{441\}$  (группа I) или  $\{110\}$ ,  $\{001\}$  и  $\{110\}$  (группа II). Плоскость  $\{118\}$  наклонена под углом  $10^\circ$  к плоскости  $\{001\}$ . Поэтому при небольших нагрузках в первом случае активной была одна плоскость скольжения  $\{111\}$ , а во втором — две эквивалентные плоскости скольжения  $\{111\}$ . Кристаллы

Энергии  $E_n$  для некоторых номеров  $n$  из [2] и энергии  $E_m$  гауссианов для спектров на рис. 2–5 (энергии приведены в meV)

| Энергия        | $n$   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |          | $m$   |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|
|                | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 16    | $\infty$ | 1     | 2     | 3     |
| $E_n$          | 477.6 | 488.8 | 498.2 | 506.2 | 512.9 | 518.6 | 523.5 | 527.6 | 531   | 540.6 | 550      |       |       |       |
| $E_m$ (рис. 2) | 477.6 | 488.8 | 502.5 | 507.9 | 513.2 | 517.4 | 523.2 |       | 530   | 541.5 | 550      | 557   | 565   | 575   |
| $E_m$ (рис. 3) | 478.1 | 489   | 500.8 | 506.2 | 512.4 | 518.6 | 524   |       | 530.5 | 540   | 550      | 557.5 | 565   | 576   |
| $E_m$ (рис. 4) | 479.1 | 492.2 | 501.8 | 506.3 | 512.4 | 517.6 | 523.5 |       | 531.3 | 541   | 551      | 557.4 | 565.4 | 575.6 |
| $E_m$ (рис. 5) |       | 488.8 | 498.2 | 506.2 |       | 517.7 | 523.5 | 527.5 |       | 540   | 550      | 556   | 565.3 | 573.4 |

деформировались четырехточечным изгибом вокруг оси  $\langle 110 \rangle$  при температуре  $T_d = 430^\circ\text{C}$ . На плоскости  $\{118\}$  и  $\{001\}$  вдоль длинной грани наносилась царапина, которая была источником дислокаций в виде полугексагонов. Под действием приложенного напряжения полугексагоны двигались в глубь кристалла и расширялись. Для обеих геометрий деформируемых кристаллов дно полугексагона представляет собой  $60^\circ$  дислокацию, что позволяет получить вблизи нейтральной плоскости в основном  $60^\circ$  дислокации, расположенные вдоль оси изгиба  $\langle 110 \rangle$ . По окончании деформации кристаллы охлаждались до комнатной температуры в разгруженном состоянии. После химического травления и подсчета плотности дислокаций из деформированных кристаллов вырезались образцы для исследования ФЛ при 4.2 К. ФЛ возбуждалась фотонами с длиной волны  $\lambda = 920 \text{ nm}$  (которые генерировались лазером на основе арсенида галлия при мощности  $1 \text{ W/cm}^2$ ) и измерялась в интервале энергий  $0.47\text{--}0.73 \text{ eV}$  с помощью стандартной фазочувствительной методики с охлаждаемым германиевым фотоспротивлением в качестве детектора при оптической ширине щели монохроматора  $3.3 \text{ meV}$  [1–3].

### 3. Экспериментальные результаты

Как видно из рис. 1 и 2, в образцах германия с квазиравновесными  $60^\circ$  дислокациями линия  $d8$  с энергией  $0.513 \text{ eV}$  доминирует в спектрах ДФЛ при относительно небольших ( $N_D = 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ) плотностях дислокаций. Подобный спектр наблюдался и в образце с  $N_D \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ , но интенсивность линии  $d8$  была значительно ниже. О присутствии других (менее интенсивных) линий свидетельствуют изломы и слабые максимумы в спектрах слева и справа от линии  $d8$ , что более отчетливо выражено в образце с двумя активными плоскостями скольжения (рис. 2). При увеличении плотности дислокаций возрастает интенсивность плеча слева от линии  $d8$ . Это приводит к появлению еще одного максимума, амплитуда которого при  $N_D = 5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$  немного меньше амплитуды максимума с энергией  $0.513 \text{ eV}$  (рис. 3) и растет при дальнейшем увеличении  $N_D$  (этот спектр мы не приводим). Два доминирующих максимума в окрестности линии  $d8$  наблюдаются и после отжига деформационных точечных дефектов при  $680^\circ\text{C}$  в образце с  $N_D = 5.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$  (рис. 4). Такой отжиг существенно

не изменяет соотношения интенсивностей этих максимумов. Положение более слабых максимумов и изломов справа от линии  $d8$  на рис. 2–4 и в спектрах других образцов совпадает. Экситонная ФЛ регистрировалась только в образце с  $N_D \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ .

Спектры ДФЛ, полученные в данной работе и [1], были разложены на гауссовы линии. Исходные значения энергий максимумов  $E_m$  отдельных линий задавались (фиксировались) с учетом положения максимумов и изломов на экспериментальных кривых, причем для энергий  $E < E_\infty = 0.55 \text{ eV}$  подбирались значения  $E_n$ , соответствующие некоторым неравновесным величинам  $\Delta_n$  для узких линий из работы [2], которые приведены в таблице. Оказалось, что проанализированные спектры можно описать совокупностью 8–13 гауссовых линий со значениями  $E_m$ , отвечающими оптимальному совпадению экспериментальной и суммарной аппроксимирующей кривых. Из таблицы следует, что разброс значе-

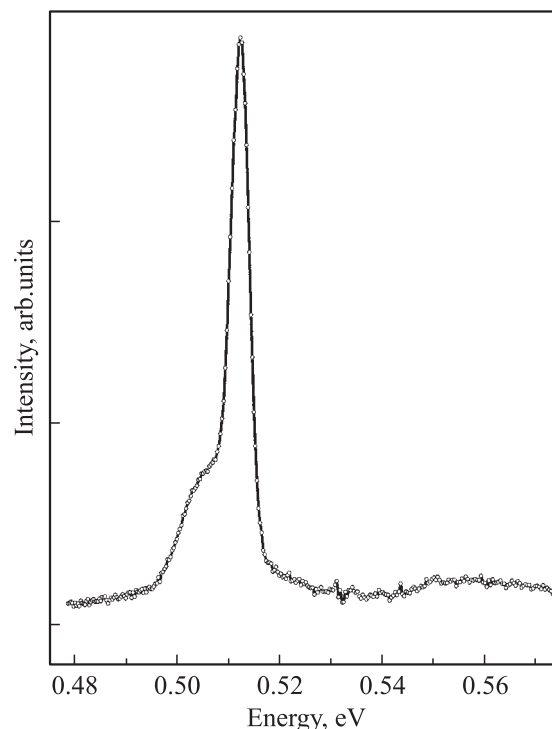
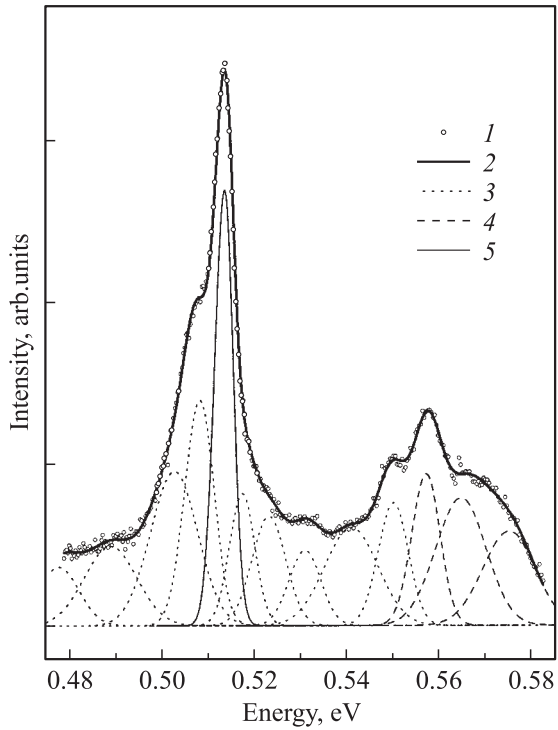
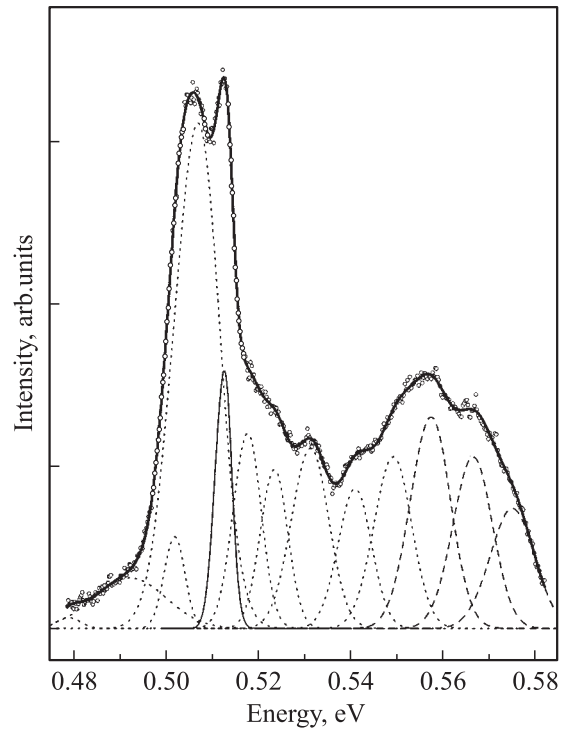


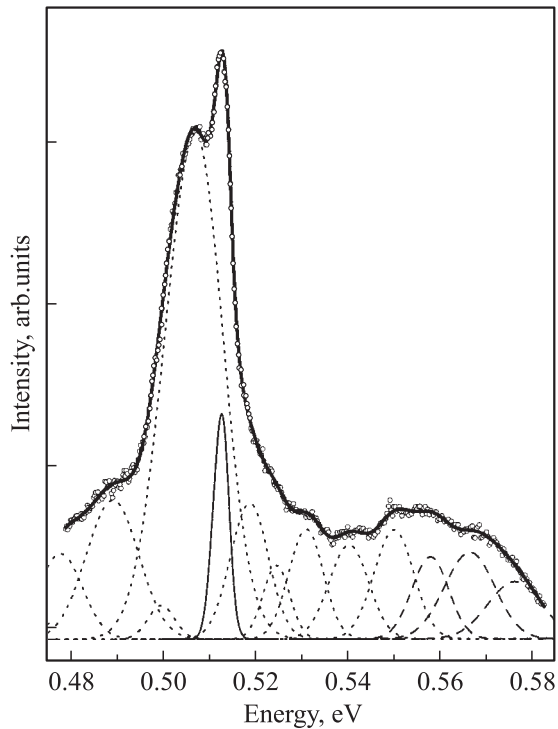
Рис. 1. Спектр ФЛ в образце № 1 группы I с  $N_D = 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ .



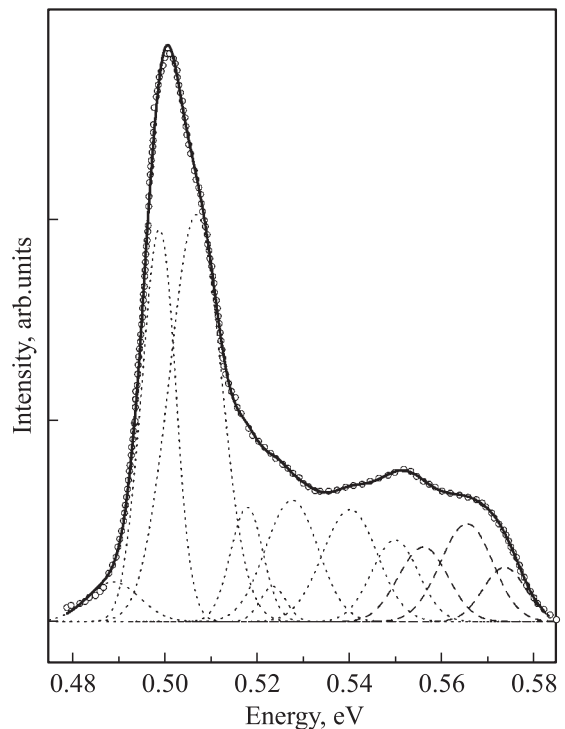
**Рис. 2.** Спектр ФЛ в образце № 1 группы II с  $N_D = 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ . 1 — экспериментальные точки, 2 — суммарная аппроксимирующая кривая, 3, 4 — гауссианы с энергиями  $E_n \leq 0.55 \text{ eV}$  и  $E_m > 0.55 \text{ eV}$  соответственно, 5 — линия  $d8$ .



**Рис. 4.** Спектр ФЛ в образце № 3 группы I после отжига при  $680^\circ\text{C}$  ( $N_D = 5.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ). Обозначения те же, что и на рис. 2.



**Рис. 3.** Спектр ФЛ в образце № 2 группы I с  $N_D = 5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Обозначения те же, что и на рис. 2.



**Рис. 5.** Спектр ФЛ в образце с  $N_D = 1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  после отжига при  $680^\circ\text{C}$ , взятый из работы [4]. Обозначения те же, что и на рис. 2.

ний  $E_m$  для разных образцов и различие значений  $E_n$  и соответствующих значений  $E_m$  в основном не превышают 2 meV. Поэтому линиям с энергиями  $E_m \leq 0.55$  eV приписаны те же номера, что и для неравновесного случая [2,3], а линиям с энергиями  $E > E_\infty$  — номера  $m = 1, 2$  и  $3$ . Из рис. 2–4 видно, что ширина большинства линий в 2–3 раза больше ширины линии  $d8$ .

Результаты, представленные на рис. 2–4, показывают, что при увеличении плотности дислокаций изменяется соотношение между интенсивностями гауссовых линий. Максимум слева от линии  $d8$  на рис. 3 и 4 появляется из-за усиления линии  $d7$ . Согласно [1], в деформированных образцах германия  $n$ -типа после отжига при  $680^\circ\text{C}$  энергии максимумов длинноволновой доминирующей полосы I в спектрах ФЛ равны 0.513, 0.506 и 0.5 eV при  $N_D = 2.5 \cdot 10^5$ ,  $2.5 \cdot 10^6$  и  $1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  соответственно. Разложение этих спектров на гауссовы линии показало, что в первом образце доминирует линия  $d8$ , во втором —  $d7$ , а в третьем (рис. 5) сильно возросла интенсивность линии  $d6$ , а линия  $d8$  вообще отсутствует. С учетом спектров, полученных в данной работе, это означает, что по мере возрастания плотности дислокаций сначала усиливается линия  $d7$ , а затем и линия  $d6$ , т.е. идет „перекачка“ рекомбинационного излучения в длинноволновые компоненты.

Усилению относительной интенсивности линий с  $m = 1, 2$  и  $3$  при энергиях  $E > 0.55$  eV способствуют увеличение числа активных плоскостей скольжения (рис. 2) и (в согласии с [1]) отжиг деформированных образцов при температуре  $680^\circ\text{C}$  (рис. 4).

#### 4. Обсуждение результатов

О реальности присутствия прямолинейных отрезков квазиравновесных  $60^\circ$  расщепленных дислокаций с разными значениями  $\Delta$  в ковалентных полупроводниках свидетельствуют следующие факты.

1) Методом просвечивающей электронной микроскопии в слабых пучках доказано, что в пластически деформированных кристаллах германия и кремния расщепленные отрезки квазиравновесных дислокаций разделены стяжками ДУ, которые в большинстве случаев представляют собой ступеньки разной высоты, а иногда — отрезки нерасщепленных дислокаций [6–8]. На электронно-микроскопических изображениях дислокаций в германии при  $N_D > 10^7 \text{ cm}^{-2}$  видно много расщепленных отрезков длиной 10–100 nm. В [6] наблюдали локальные сужения и расширение ДУ вдоль расщепленных отрезков, постоянство величины  $\Delta$  для отрезков длиной больше некоторой критической длины  $L_c$  и постепенное уменьшение  $\Delta$  при  $L < L_c$  из-за линейного натяжения частичных дислокаций. Для краевых расщепленных дислокаций были определены  $L_c \sim 100$  nm, а также  $\Delta_0 = 4.8 \pm 0.6$  nm при  $L > 100$  nm и  $\approx 3.0$  nm при  $L \approx 20$  nm. Таких данных для  $60^\circ$  дислокаций авторы не привели.

2) В процессе пластической деформации германия при  $430^\circ\text{C}$  генерируются также акцепторные центры, создающие мелкие ( $\leq 0.04$  eV) уровни вблизи потолка валентной зоны, которые представляют собой примеси или их комплексы с вакансиями и междоузельными атомами и называются деформационными точечными дефектами (ТД) [8]. При  $N_D \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$  концентрация этих дефектов достигает значения  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  и уменьшается после отжига образцов в интервале температур  $400$ – $700^\circ\text{C}$ . В присутствии деформационных ТД ширина ДУ для дислокаций, близких к винтовой ориентации, увеличивается до значения  $\sim 60$  nm, а после их отжига при  $520^\circ\text{C}$  уменьшается до расчетного значения  $\sim 30$  nm. Поскольку винтовая дислокация расщеплена на две  $30^\circ$  частичные дислокации Шокли, anomalно большое расщепление обусловлено с большой вероятностью взаимодействием ТД с этими частичными дислокациями. Тогда нельзя исключить некоторого влияния ТД и на ширину ДУ  $60^\circ$  дислокаций, расщепленных на  $30$  и  $90^\circ$  частичные дислокации Шокли. Из рис. 5 работы [8] видно, что максимальный разброс измеренных значений  $\Delta$  для  $60^\circ$  дислокаций наблюдается в случае anomalно большого расщепления дислокаций, близких к винтовой ориентации. Однако небольшое число экспериментальных точек и большая ошибка определения  $\Delta_0$  ( $\pm 0.9$  nm при шаге изменения  $\Delta$ , равном 0.346 nm) не позволяют использовать эти данные как доказательство влияния деформационных ТД на ширину ДУ  $60^\circ$  дислокаций. По данным [8–10], средние значения  $\Delta_0$  для  $60^\circ$  дислокаций в германии равны 4.9, 4.6 и 3.9 nm соответственно.

3) В идеальных кристаллах равновесное значение  $\Delta_0$  достаточно длинных прямолинейных отрезков  $60^\circ$  полных дислокаций определяется балансом энергий ДУ и упругого отталкивания между  $30$  и  $90^\circ$  частичными дислокациями Шокли, так что после второй стадии деформации величина  $\Delta_n$  должна зависеть только от величины сдвигового напряжения  $\tau_2$  [4]. Однако в реальных кристаллах кремния и германия каждому фиксированному значению  $\tau_2$  соответствует некий набор измеренных значений  $\Delta_n$  (вместо одного значения) [4,10]. При этом характер изменения величины  $\Delta_n$  для  $60^\circ$  дислокаций зависит от того, является ли  $90^\circ$  частичная дислокация Шокли лидирующей (РК) или ведомой (РУ): дислокации РК расширены, а РУ сужены по сравнению со значением  $\Delta_0$ . Эти факты были объяснены разной подвижностью лидирующей и ведомой дислокаций, причем подвижность  $90^\circ$  частичной дислокации Шокли выше подвижности  $30^\circ$  частичной дислокации. По мнению авторов, одной из причин более низкой подвижности  $30^\circ$  частичной дислокации Шокли может быть сложная структура ее ядра, предполагающая присутствие собственных ТД (по данным электронной микроскопии высокого разрешения). О разбросе значений  $\Delta_n$  после второй стадии деформации при определенном значении  $\tau_2$  свидетельствует также наблюдение нескольких (вместо одной) узких линий в спектрах ДФЛ образцов германия, содержащих деформационные ТД [2,3].

4) Закрепление одной ведомой частичной дислокации на некоторых препятствиях способствует образованию отрезков  $60^\circ$  дислокаций с большими ( $\geq 100$  nm) значениями  $\Delta$  [4].

5) В пластически деформированных кристаллах кремния получены разные значения  $\Delta_0$  для  $60^\circ$  дислокаций, в которых  $90^\circ$  частичная дислокация Шокли является ведущей или ведомой [11]. В [12] обнаружили, что величина  $\Delta_0$  зависит от состава кристалла по примесям. Большой разброс средних значений  $\Delta_0$  для расщепленных дислокаций в пластически деформированных кристаллах кремния, выращенных методом Чохральского, связывается с влиянием внутренних напряжений [13].

Все изложенное в пунктах 1–5 дает основание приписать рекомбинационное излучение с энергиями  $0.47 < E \leq 0.55$  eV прямолинейным отрезкам квазиравновесных  $60^\circ$  дислокаций со значениями  $\Delta = \Delta_0$ ,  $\Delta < \Delta_0$  и  $\Delta > \Delta_0$ . В согласии с [6] мы полагаем, что значение  $\Delta_0$  соответствует прямолинейным отрезкам  $60^\circ$  дислокаций длиной  $L \geq L_c \gg \Delta_0$ . При  $\Delta_0 \approx 5$  nm с учетом меньшего линейного натяжения  $90^\circ$  частичных дислокаций Шокли по сравнению с  $60^\circ$  частичными дислокациями Шокли, на которые расщеплены краевые дислокации, в качестве оценочного значения критической длины  $L_c$  можно взять  $L_c \sim 10\Delta_0 \sim 50$  nm. Отклонение  $\Delta$  от  $\Delta_0$  мы связываем с влиянием неоднородного поля внутренних напряжений в пластически деформированных кристаллах и линейного натяжения частичных дислокаций Шокли в составе отрезков длиной  $L < 50$  nm. Первый фактор может приводить к увеличению и уменьшению  $\Delta$ , а второй — к уменьшению  $\Delta$ , причем короткие расщепленные отрезки могут иметь форму линз [6]. Усиление интенсивности линий  $d7$  и  $d6$ , которые при такой интерпретации соответствуют значениям  $\Delta = \Delta_0 - a$  и  $\Delta = \Delta_0 - 2a$ , на рис. 3–5 согласуется с ростом числа ступенек и коротких отрезков дислокаций при увеличении плотности дислокаций под воздействием приложенного внешнего напряжения и локальных упругих напряжений в присутствии различных дефектов [14]. Это позволяет понять, почему линия  $d8$  может не наблюдаться в образцах, содержащих  $60^\circ$  дислокации (рис. 5). Реализация тех или иных значений  $\Delta \neq \Delta_0$ , а следовательно, и относительная амплитуда разных линий зависят, вероятно, также от состава кристаллов по примесям и условий деформации.

## 5. Заключение

Таким образом, приведенная в настоящей работе совокупность данных позволяет объяснить многокомпонентность квазиравновесного спектра ДФЛ в германии при энергиях ниже 0.55 eV излучением прямолинейных отрезков  $60^\circ$  дислокаций с разными значениями  $\Delta$ . Вместо одной линии  $d8$ , появления которой можно было ожидать для идеального кристалла, содержащего  $60^\circ$  дислокации, в реальных кристаллах присутствует около десяти линий. Если предложенная интерпретация верна,

то спектры ДФЛ отражают распределение значений  $\Delta$  для  $60^\circ$  полных дислокаций в реальных деформированных кристаллах. Для выяснения природы трех линий с энергиями  $E > 0.55$  eV требуются дополнительные исследования.

Авторы выражают благодарность В.В. Кведеру, Э.А. Штейнману и А.И. Колобакину за обсуждение результатов работы и критические замечания.

## Список литературы

- [1] А.И. Колобакин, Ю.А. Осипьян, С.А. Шевченко, Э.А. Штейнман. ФТТ **26**, 677 (1984).
- [2] А.Н. Изотов, А.И. Колобакин, С.А. Шевченко, Э.А. Штейнман. ДАН СССР **305**, 1104 (1989).
- [3] A.N. Izotov, A.I. Kolyubakin, S.A. Shevchenko, E.A. Steinman. Phys. Stat. Sol. (a) **130**, 193 (1992).
- [4] K. Wessel, H. Alexander. Phil. Mag. **35**, 1523 (1977).
- [5] W. Barth, M. Bettini, U. Ostertag. Phys. Stat. Sol. (a) **3**, K177 (1970).
- [6] G. Packeiser, P. Haasen. Phil. Mag. **35**, 821 (1977).
- [7] G. Packeiser. Phil. Mag. **41**, 459 (1980).
- [8] V.V. Aristov, Yu.A. Osipyan, R. Scholz, I.I. Snighireva, I.I. Khodos, S.A. Shevchenko. Phys. Stat. Sol. (a) **79**, 47 (1983).
- [9] A. Gomez, D.J.H. Cockayne, P.B. Hirsch, V. Vitek. Phil. Mag. **31**, 105 (1973).
- [10] H. Gottschalk. J. de Phys. **40**, C6-127 (1979).
- [11] J.L. Demenet, P. Grosbras, H. Garen, J.C. Desoyer. Phil. Mag. A **59**, 501 (1989).
- [12] V.V. Aristov, I.E. Bondarenko, J. Heidenreich, I.I. Khodos, I.I. Snighireva, P. Werner, E.B. Yakimov. Phys. Stat. Sol. (a) **102**, 687 (1987).
- [13] A. Bourret, J. Desseaux-Thibault, F. Lancon. J. de Phys. **44**, C4-15 (1983).
- [14] H. Mughrabi. Dislocations-2000. Int. Conf. on the Fundamentals of Plastic Deformation / Eds L. Levcke, L. Kubin, R. Becker. Gasthesrburg, Maryland, USA (2000). Mater. Sci. Eng. A **309–310**, 237 (2001).