

# Воздействие излучения пятой гармоники Nd:YAP-лазера ( $\lambda = 216$ нм) на фоточувствительные пленки из германосиликатного стекла

С.В.Муравьев, О.А.Мальшакова, К.М.Голант, А.Н.Денисов, В.М.Машинский, О.Д.Сажин

*Исследованы спектр поглощения, показатель преломления и рельеф поверхности пленки из германосиликатного стекла с бором при неразрушающем воздействии пятой гармоники излучения импульсно-периодического Nd:YAP-лазера с  $\lambda = 216$  нм (энергия кванта 5.75 эВ). Показано, что облучение пленок приводит к существенному фоторефрактивному эффекту, несмотря на относительно небольшой коэффициент поглощения. Установлено, что при плотности энергии 100 мДж/см<sup>2</sup> и выше заметный вклад в поглощение лазерного излучения на  $\lambda = 216$  нм дают двухфотонные процессы. Дифракционная эффективность фотоиндуцированных фазовых решеток достигала  $\sim 7 \times 10^{-3}$  при дозе облучения  $\sim 6$  кДж/см<sup>2</sup>, что соответствует наведенному показателю преломления  $\sim 1.5 \times 10^{-3}$ . Большая доза облучения приводит к появлению рельефа на поверхности пленки и снижению дифракционной эффективности фазовой решетки.*

**Ключевые слова:** фоточувствительные пленки, германосиликатное стекло, фоторефрактивный эффект.

## 1. Введение

Германосиликатное стекло (ГС) с бором является фоточувствительным материалом. Его используют в качестве сердцевины при создании волоконных световодов, пригодных для записи фотоиндуцированных решеток показателя преломления без предварительного насыщения волокна молекулярным водородом [1]. Кроме того, на основе этих фоточувствительных стекол изготавливают фотоиндуцированные планарные волноводы для интегральной оптики.

Хорошо известно, что эксимерные ArF- и KrF-лазеры широко применяются при фотоиндуцированной модификации показателя преломления как в оптических волокнах, так и в планарных волноводах на основе ГС стекла [2]. Излучение этих лазеров с длинами волн  $\lambda = 193$  и 248 нм соответственно сильно поглощается в ГС стекле (рис.1). Поглощение на  $\lambda = 248$  нм в основном связано с резонансной ( $\lambda = 242$  нм, энергия фотона 5.1 эВ) полосой поглощения германиевых кислородно-дефицитных центров (ГКДЦ), концентрация которых является технологически зависимым параметром. Поглощение на  $\lambda = 193$  нм определяется суперпозицией поглощения ГКДЦ другого типа (полоса вблизи  $\lambda = 165$  нм, энергия фотона 7.5 эВ) и собственного поглощения ГС стекла [3, 4]. Последнее обусловлено электронными переходами между состояниями хвостов разрешенных зон (урбаховское поглощение). Энергия таких переходов близка к краю фундаментального поглощения стекла, который для состава

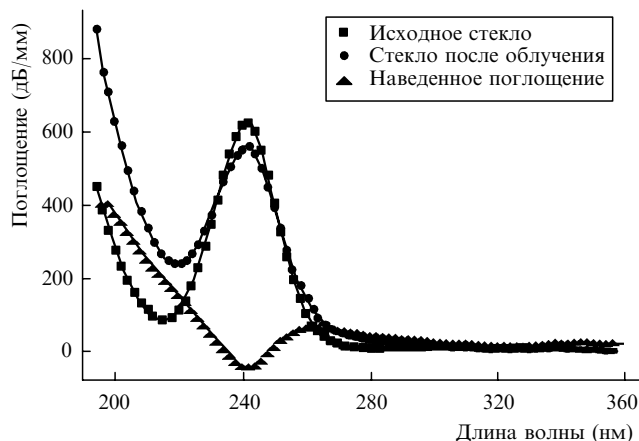


Рис.1. Спектры поглощения в исходном и УФ-облученном стекле состава  $75\text{SiO}_2\text{-}20\text{GeO}_2\text{-}5\text{B}_2\text{O}_3$ , а также спектр наведенного поглощения, определяемого как разность коэффициентов поглощения до и после облучения, при лазерном флюенсе 600 мДж/см<sup>2</sup> и дозе 8 кДж/см<sup>2</sup>.

$90\text{SiO}_2\text{-}10\text{GeO}_2$  (90 %SiO<sub>2</sub> + 10 %GeO<sub>2</sub>) соответствует энергии 7.2 эВ [5].

Отличительной особенностью урбаховского поглощения в ГС стекле является экспоненциальная зависимость его от энергии фотона с коэффициентом в экспоненте около 0.27 эВ (при комнатной температуре) и предэкспоненциальным множителем, пропорциональным концентрации германия [6]. Однако важно отметить, что оба этих параметра зависят и от степени упорядоченности атомной структуры (см., напр., [7]). Урбаховское поглощение обычно учитывают при анализе оптических потерь в волоконных световодах из особо чистых оксидных стекол, в которых его вклад составляет заметную величину в области длин волн менее 800 нм [8, 9]. При этом корректное выделение урбаховской компоненты на фоне сильных полос, связанных с внутрицентровыми электронными переходами между состояниями точечных дефектов, представляет достаточно непростую задачу. Сложность

С.В.Муравьев, О.А.Мальшакова. Институт прикладной физики РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Ульянова, 46

К.М.Голант, А.Н.Денисов, В.М.Машинский, О.Д.Сажин. Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 20 января 2003 г.

здесь состоит в том, что требуется измерение коэффициента поглощения  $\alpha$  в широком спектральном интервале, в котором  $\alpha$  изменяется на несколько порядков.

Коэффициент поглощения на указанных выше длинах волн эксимерных лазеров достигает 1 дБ/мкм для фоточувствительных стекол с высокими концентрациями германия и ГКДЦ. Большой коэффициент поглощения приводит, с одной стороны, к высокой фоточувствительности, а с другой – к возникновению существенной неоднородности распределения поглощенной мощности по глубине в масштабе нескольких микрометров. Этот масштаб характерен для диаметра сердцевины ГС волокна и толщины планарных волноводов. Неоднородное распределение поглощенной мощности, основная часть которой поглощается в слое толщиной  $\sim 3$  мкм, вызывает появление поперечной неоднородности «штриха» при фотоиндуцированной записи решеток показателя преломления. Вследствие этого нарушается цилиндрическая симметрия сердцевинки и возникает эффект фотоиндуцированного двулучепреломления, как правило, нежелательный для приборов [10].

Переход к длинам волн 213–216 нм, в принципе, мог бы сделать поглощение мощности более однородным. Эта возможность связана с наличием глубокого минимума в спектре поглощения стекла с высокой концентрацией ГКДЦ в окрестности указанных длин волн. Коэффициент поглощения на  $\lambda = 216$  нм в 6–8 раз меньше, чем на  $\lambda = 248$  и 193 нм (рис.1). По этой причине было интересно и важно проверить, может ли воздействие УФ излучением с  $\lambda = 216$  нм приводить к значительному фоторефрактивному эффекту, сравнимому с воздействием излучения ArF- и KrF-лазеров. Этой задаче и посвящена данная работа.

## 2. Образцы и методика облучения

В экспериментах мы использовали те же методики облучения и пленочные образцы, что и в [11]. Образцы для исследований были созданы осаждением в плазме методом SPCVD. Большим достоинством этого метода является то, что с его помощью можно легко регулировать стехиометрию стекла и, в частности, получать стекла с большим дефицитом кислорода [12]. Так же как и в предыдущих экспериментах с эксимерными лазерами [11], мы использовали солегирирование бором для увеличения фоточувствительности ГС стекла. Детали плазмохимической технологии осаждения пленок можно найти в [11]. Пленки толщиной 10–20 мкм наносились на кварцевые подложки высокого оптического качества из стекла КУ1. Пленки имели состав  $75\text{SiO}_2\text{-}20\text{GeO}_2\text{-}5\text{B}_2\text{O}_3$  и были закрыты снаружи слоем нелегированного  $\text{SiO}_2$  толщиной около 10 мкм. После осаждения в плазме пленочная структура подвергалась термообработке на воздухе сканирующим пучком  $\text{CO}_2$ -лазера при температуре в центре лазерного пятна  $\sim 1500^\circ\text{C}$  с целью создания высокой концентрации оптически активных ГКДЦ.

Для облучения пленок использовалась пятая гармоника Nd:YAP-лазера ( $\lambda = 216$  нм, энергия фотона 5.75 эВ), работающего в импульсно-периодическом режиме (длительность импульса 5 нс). УФ излучение было получено путем каскадной генерации гармоник основной частоты излучения лазера ( $\lambda = 1.0796$  мкм). Частота пятой гармоники  $\omega_5$  была получена в кристалле KDP при суммировании частоты четвертой гармоники  $\omega_4$  с основной

частотой  $\omega_1$  излучения лазера ( $\omega_5 = \omega_1 + \omega_4$ ). Излучение с  $\lambda = 216$  нм выделялось кварцевой призмой. Энергия импульса излучения на частоте  $\omega_5$  составляла  $\sim 10$  мДж при частоте повторения импульсов 10 Гц.

## 3. Фотоиндуцированное оптическое поглощение

Для определения реакции коэффициента поглощения пленок на лазерное облучение исследуемые образцы подвергались воздействию при разных дозах и интегральных плотностях потока энергии (т. е. при разных флюенсах). Исследуемые образцы облучались лазерным пучком, прошедшим через диафрагму. После диафрагмы часть пучка отводилась зеркалом для измерения энергии и контроля профиля пространственного распределения интенсивности излучения. Для увеличения флюенса изображение диафрагмы переносилось на поверхность образца при помощи кварцевой линзы с пятикратным уменьшением. Фокусировка позволяла увеличивать плотность энергии до  $\sim 1$  Дж/см<sup>2</sup>. Спектры поглощения пленок до и после облучения измерялись спектрометром с двойным монохроматором для исключения влияния люминесценции.

На рис.2 показаны спектры поглощения пленок после лазерного облучения при разных флюенсах  $f$  и дозе облучения 8 кДж/см<sup>2</sup>. С ростом  $f$  наблюдается лишь незначительный распад полосы поглощения ГКДЦ с максимумом на  $\lambda = 242$  нм, но происходит заметный рост поглощения в областях 190–220 нм и 260–300 нм. Такая эволюция спектра поглощения в ГС стекле отличается от воздействия на пленки излучения эксимерного KrF-лазера с  $\lambda = 248$  нм, которое приводит к практически полному распаду полосы ГКДЦ [11]. Мы полагаем, что в нашем случае, как и при облучении эксимерным ArF-лазером на  $\lambda = 193$  нм, незначительный распад полосы поглощения ГКДЦ вблизи 242 нм связан с тем, что излучение с  $\lambda = 216$  нм захватывает лишь коротковолновый край этой полосы. В то же время наведенное поглощение в области 190–220 нм под воздействием излучения с  $\lambda = 216$  нм значительно и сопоставимо с поглощением при облучении ArF-лазером.

Другая особенность воздействия излучения с  $\lambda = 216$  нм состоит в том, что облучение пленки при разных флюенсах, но с одинаковой дозой экспозиции (8 кДж/см<sup>2</sup>)

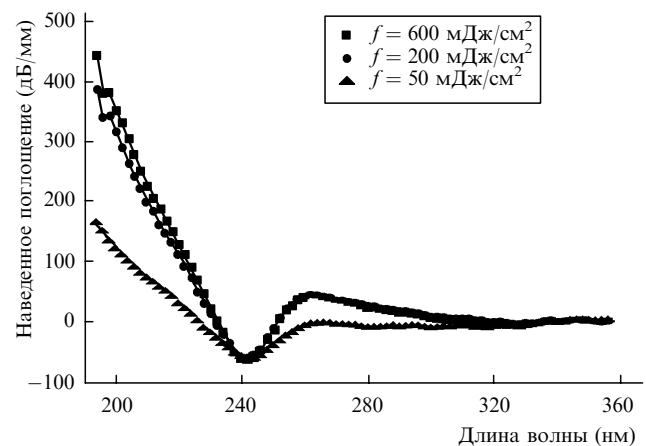


Рис.2. Спектры наведенного поглощения в образце состава  $75\text{SiO}_2\text{-}20\text{GeO}_2\text{-}5\text{B}_2\text{O}_3$  после УФ облучения на  $\lambda = 216$  нм при разных лазерных флюенсах  $f$  и дозе облучения 8 кДж/см<sup>2</sup>.

вызывает существенно различное наведенное поглощение в коротковолновой части спектра. Так, увеличение  $f$  от 50 до 600 мДж/см<sup>2</sup> приводит к значительному возрастанию коэффициента поглощения в областях 190–220 нм и 260–300 нм. При этом, однако, флюенсы  $f = 200$  и 600 мДж/см<sup>2</sup> дают практически одинаковый эффект.

Это наблюдение заставляет нас предположить, что при  $f > 200$  мДж/см<sup>2</sup> существенный вклад в наведенное поглощение вносит двухфотонное поглощение (ДФП), которое вызывает межзонные электронные переходы, сопровождающиеся, по крайней мере частично, разрывом регулярных связей. Результатом релаксации таких разрывов может быть как генерация точечных дефектов (в виде оборванных или неправильных химических связей), так и модификация матрицы (в виде искажения длин и углов регулярных химических связей), приводящая к увеличению степени ее неупорядоченности. Оба эти процесса обуславливают образование дополнительных уровней (состояний) в запрещенной зоне и, как следствие, образование дополнительного (однофотонного) поглощения. Увеличение же линейного поглощения снижает влияние ДФП, чем, в частности, можно объяснить насыщение эффекта при  $f = 200$  мДж/см<sup>2</sup>.

Ясно, что возникновение дополнительных состояний в запрещенной зоне частично можно трактовать как появление различных точечных дефектов. Как отмечалось ранее [3], для облученного ГС стекла трудно найти количественное согласие между концентрациями точечных (хорошо локализованных) дефектов, полученными по данным ЭПР, и высоким уровнем наведенного поглощения. В связи с этим приходилось рассматривать некоторый набор диамагнитных точечных дефектов, которые, однако, не были зарегистрированы в оптических спектрах в явном виде. Вполне возможно, что данное несоответствие устраняется при допущении того, что реконструкция стекла под воздействием ДФП при больших флюенсах УФ облучения затрагивает и более делокализованные состояния, непосредственно прилегающие к границам зон, которые не дают вклада в ЭПР, однако дают заметный, но не выраженный в виде отдельных полос вклад в наведенное поглощение.

Как было отмечено выше, коэффициент линейного поглощения на  $\lambda = 216$  нм в шесть раз меньше, чем на  $\lambda = 193$  нм при сравнительно небольшом различии энергий квантов (5.75 эВ и 6.4 эВ). Следовательно, при одинаковых лазерных флюенсах в начальный момент экспозиции при воздействии излучения с  $\lambda = 216$  нм большая доля поглощения приходится на двухфотонные процессы, т. к. большее число УФ фотонов успевает принять участие в двухквантовых актах поглощения. Этим можно объяснить несколько более эффективное воздействие излучения с  $\lambda = 216$  нм на урбаховский край по сравнению с воздействием излучения с  $\lambda = 193$  нм [11]. Кроме того, предельная интенсивность излучения с  $\lambda = 216$  нм в наших экспериментах приблизительно в шесть раз превышала интенсивность излучения с  $\lambda = 193$  нм.

#### 4. Фотоиндуцированная фазовая решетка

Изменение коэффициента поглощения ГС стекла в УФ диапазоне обычно сопровождается увеличением показателя преломления в видимом и ИК диапазонах. В наших экспериментах фотоиндуцированные изменения показателя преломления оценивались по эффективности

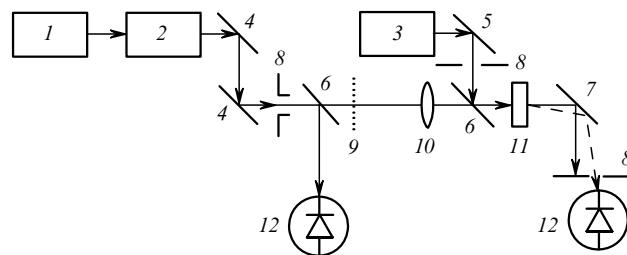


Рис.3. Схема экспериментальной установки для исследования фоточувствительности пленочных образцов ГС стекла:

1 – Nd:YAP-лазер; 2 – генератор гармоник; 3 – He-Ne-лазер; 4, 7 – дихроичные зеркала на  $\lambda = 216$  и 632 нм соответственно; 5 – поворотное зеркало на  $\lambda = 632$  нм; 6 – кварцевый клин; 8 – диафрагма; 9 – амплитудная маска; 10 – кварцевая линза; 11 – пленочный образец; 12 – фотодиод.

дифракции на наведенной фазовой решетке. Ее запись в пленке проводилась проекционным методом, подробно описанным в [11]. Там же рассмотрен и способ определения наведенного показателя преломления по дифракционной эффективности фазовой решетки.

Для создания картины в виде чередующихся светлых и темных полос на поверхности образца использовалась амплитудная маска, изображение которой в пучках УФ света переносилось на пленку с пятикратным сжатием с помощью кварцевой линзы. Амплитудная маска представляла собой металлическую фольгу толщиной 150–200 мкм с прямоугольными отверстиями в виде двумерного массива с периодом 200 мкм, причем ширины металлических перемычек и отверстий были равны. Источником пробного излучения был He-Ne-лазер. Детали экспериментальной схемы показаны на рис.3.

Дозовые зависимости дифракционной эффективности (интенсивности первого дифракционного максимума относительно нулевого) фотоиндуцированных фазовых решеток, полученные при трех различных флюенсах, приведены на рис.4. Видно, что при  $f \approx 200$  мДж/см<sup>2</sup> дифракционная эффективность фазовой решетки монотонно возрастает с дозой и достигает насыщения ( $\sim 7.1 \times 10^{-3}$ ;  $\Delta n \sim 1.34 \times 10^{-3}$ ) при дозе  $\sim 10$  кДж/см<sup>2</sup>. При больших флюенсах дифракционная эффективность как функция дозы облучения достигает максимума, а затем немного уменьшается. Максимальная дифракционная эффективность составляет  $\sim 7.5 \times 10^{-3}$  ( $\Delta n \sim 1.37 \times 10^{-3}$ )

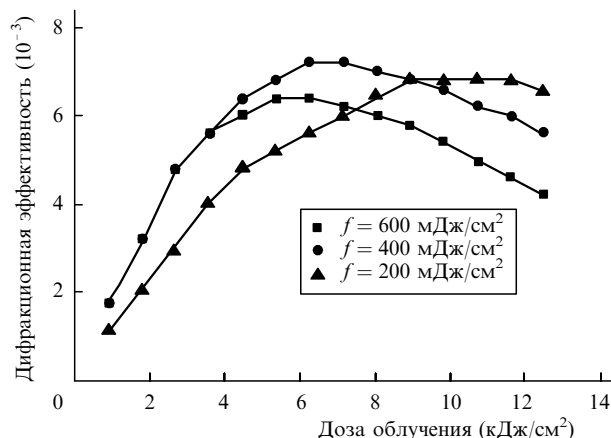


Рис.4. Зависимости дифракционной эффективности фотоиндуцированных фазовых решеток, полученных при различных лазерных флюенсах  $f$  от дозы облучения.

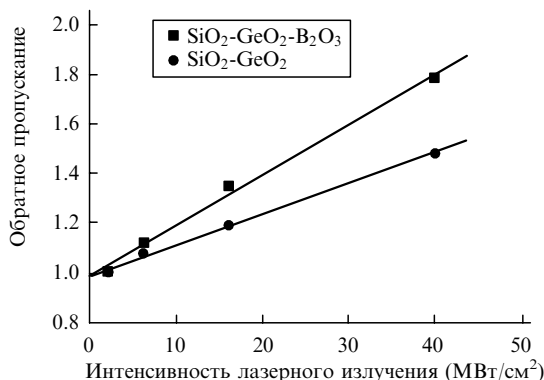


Рис. 5. Зависимости обратного пропускания пленочных образцов ГС стекла двух различных составов от интенсивности падающего лазерного излучения.

при дозе облучения  $\sim 6$  кДж/см<sup>2</sup>. На рис. 4 хорошо видно, что для  $f = 400$  и  $600$  мДж/см<sup>2</sup> при дозе менее 4 кДж/см<sup>2</sup> скорости роста дифракционной эффективности одинаковы, однако насыщение наступает раньше для воздействия при больших флюенсах. Отметим, что значения приведенного поглощения для двух указанных флюенсов при одинаковых дозах также близки (рис. 2).

На рис. 5 показана зависимость обратного пропускания пленочного образца от лазерного флюенса для  $\lambda = 216$  нм. Видно, что нелинейное поглощение становится сравнимым с линейным (однофотонным) при  $f \sim 100$  мДж/см<sup>2</sup>, что соответствует плотности мощности лазерного излучения  $\sim 10$  МВт/см<sup>2</sup>. Оценка коэффициента двухфотонного поглощения по данным рис. 5 дает для наших пленок  $\sim 8$  см/МВт. Повышение лазерного флюенса в условиях доминирования ДФП приводит к увеличению числа поглощенных падающих УФ фотонов вследствие межзонного возбуждения (фотоионизации) электронов, которое и вызывает фотохимические реакции, обуславливающие реконструкцию матрицы стекла, обуславливающей выше. Эта реконструкция, в свою очередь, вызывает рост линейного коэффициента поглощения, что снижает долю ДФП и ведет к насыщению фоторефрактивных эффектов. Дальнейшая экспозиция приводит к некоторому понижению контраста фазовой решетки, что вызвано образованием рельефа на поверхности пленки.

Необходимо отметить, что коэффициент ДФП на  $\lambda = 216$  нм для наших пленок на 4–5 порядков превышает коэффициенты ДФП для кварцевого и ГС стекол, полученные в работах [13, 14] на  $\lambda = 264$  и 248 нм. Столь большое различие указывает, очевидно, на сильную спектральную зависимость коэффициента ДФП, а также на его зависимость от состава стекла (в нашем случае – от относительно большой концентрации германия в образцах).

## 5. Формирование рельефа на поверхности пленки

В экспериментах с использованием эксимерных лазеров было обнаружено, что УФ экспонирование вызывало деформацию (поперечное сжатие) пленок. Сжатие при экспонировании пленки через амплитудную маску, в свою очередь, приводило к образованию гофрированной поверхности. Так как уменьшение толщины пленки в облученных местах эквивалентно уменьшению эффек-

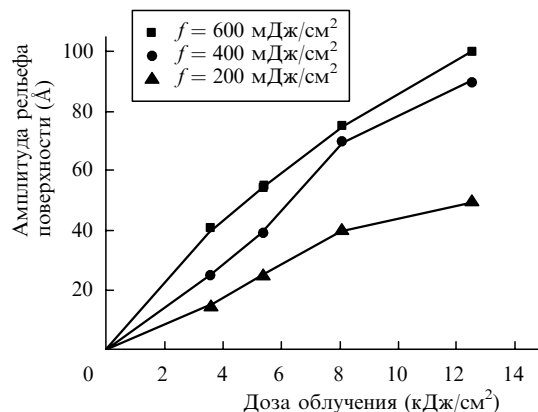


Рис. 6. Зависимости амплитуды рельефа поверхности образца от дозы облучения при различных лазерных флюенсах  $f$ .

тивного показателя преломления, сжатие пленки вызывало уменьшение дифракционной эффективности [11].

Аналогичный эффект наблюдался и в наших экспериментах при облучении на  $\lambda = 216$  нм. При флюенсе  $f = 400$  мДж/см<sup>2</sup> и дозах экспозиции свыше 6 кДж/см<sup>2</sup> дифракционная эффективность записанных фазовых решеток падает. Увеличение  $f$  до 600 мДж/см<sup>2</sup> приводит к тому, что спад дифракционной эффективности начинается при меньших дозах. На рис. 6 показаны зависимости глубины модуляции рельефа поверхности образца от дозы облучения при различных лазерных флюенсах. Рельеф измерялся с помощью интерферометра ZYGO в местах записи фазовых решеток. Видно, что при дозе облучения  $\sim 6$  кДж/см<sup>2</sup> и  $f \approx 600$  мДж/см<sup>2</sup> глубина модуляции рельефа поверхности образца составляла около 50 Å, что примерно втрое меньше, чем при  $f = 200$  мДж/см<sup>2</sup> и той же дозе экспозиции на  $\lambda = 193$  нм [11]. Видно также, что скорость формирования рельефа растет с увеличением  $f$  до 400 мДж/см<sup>2</sup>. Далее эта зависимость насыщается, так что рельефы при  $f = 600$  и 400 мДж/см<sup>2</sup> формируются с примерно одинаковыми скоростями. Отметим отсутствие насыщения в зависимости амплитуды модуляции от дозы.

## 6. Заключение

Используя облучение с  $\lambda = 216$  нм, мы получили глубину модуляции показателя преломления  $\sim 1.3 \times 10^{-3}$  в германоборосиликатном стекле с молярным содержанием GeO<sub>2</sub>, равным  $\sim 20\%$ , без существенного уплотнения стекла (амплитуда фотоиндуцированного рельефа поверхности менее 50 Å). Сравнительно малое уплотнение стекла при большом приведенном показателе преломления открывает хорошие возможности для записи планарных световодных структур.

Коэффициент линейного поглощения  $\alpha$  на длине волны облучения возрастает от начального значения  $\sim 150$  см<sup>-1</sup> до  $\sim 600$  см<sup>-1</sup> после экспонирования с дозой 8 кДж/см<sup>2</sup>. Фотоиндуцированное поглощение при равных дозах зависит от флюенса, что указывает на двухфотонный процесс. Коэффициент ДФП составляет около 8 см/МВт.

С ростом  $\alpha$  эффективная глубина проникновения света ( $\alpha^{-1}$ ) снижается от 60 до  $\sim 15$  мкм. При этом из-за падения интенсивности уменьшается глубина, на которой существенно действует двухфотонный механизм поглощения. Это приводит к некоторому насыщению фо-

тоиндуцированных эффектов в объеме пленки при увеличении дозы. В частности, темп роста фазовой решетки при  $f = 400$  и  $600$  мДж/см<sup>2</sup> практически одинаков. В отличие от этого глубина рельефа не испытывает насыщения с ростом дозы, однако скорость его образования зависит от флюенса и насыщается при  $f = 400 - 600$  мДж/см<sup>2</sup>. По-видимому, как это имеет место при двухфотонных процессах и в других легкоплавких силикатных стеклах [15], фотоиндуцированное уплотнение связано с диссипацией поглощенной электронами энергии матрицей стекла через электрон-фононное взаимодействие. Релаксация матрицы при таком возбуждении схожа с локальным лазерным плавлением и при прочих равных условиях тем больше, чем ниже температура размягчения стекла.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 01-02-17812 и 00-15-96650).

1. Williams D.L., Ainslie B.J., Armitage J.R., Kashyap R., Campbell R. *Electron. Lett.*, **29**, 45 (1993).
2. Nishii J., Kintaka K., Nishiyama H., Sano T., Ohmura E., Miyamoto I. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2364 (2002).
3. Neustruev V.B., Dianov E.M., Kim V.M., Mashinsky V.M., Romanov M.V., Guryanov A.N., Khopin V.F., Tikhomirov V.A. *Fiber and Integrated Optics*, **8**, 143 (1989).
4. Гурьянов А.Н., Дианов Е.М., Лаврищев С.В., Мазавин С.М., Машинский В.М., Неуструев В.Б., Соколов Н.И., Хопин В.Ф. *Физика и химия стекла*, **12**, 359 (1986).
5. Nishii J., Kitamura N., Yamanaka H., Hosono H., Kawazoe H. *Opt. Lett.*, **20**, 1184 (1995).
6. Schultz P.C. *Proc. XI Congress on Glass* (Prague, 1977, p.155).
7. Godmanis I.T., Trukhin A.N., Hubner K. *Phys. Stat. Sol. b*, **116**, 279 (1983).
8. Lines M.E. *Ann. Rev. Matter. Sci.*, **16**, 113 (1986).
9. Miya T., Terunuma Y., Hosaka T., Miyashita T. *Rev. Electr. Comm. Lab.*, **27**, 497 (1979).
10. Renner H. *Opt. Express*, **9**, 546 (2001).
11. Golant K.M., Butov O.V., Denisov A.N., Mashinsky V.M., Sazhin O.D., Smith C.M., Muraviov S.V. *Physics and Chemistry of Glasses C*, **43**, 131 (2002).
12. Golant K.M. In: *Defects in SiO<sub>2</sub> and Related Dielectrics: Science and Technology* (Kluwer, Netherlands: Acad. Publ., 2000, p. 427).
13. Dragomir A., McInerney J.G., Nikogosyan D.N., Kazansky P.G. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1114 (2002).
14. Taylor A.J., Gibson R.B., Roberts J.P. *Opt. Lett.*, **13**, 814 (1988).
15. Borrelli N.F., Smith C.M., Allan D.C. *Opt. Lett.*, **24**, 1401 (1999).