ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 544.72.05

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННЫХ ГАЛЛИЕМ И ЗОЛОТОМ

© 2020 г. А. Э. Муслимов^{1,*}, В. М. Каневский¹, И. Д. Веневцев², А. М. Исмаилов³

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия ³ Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

> **E-mail: amuslimov@mail.ru* Поступила в редакцию 23.01.2020 г. После доработки 24.03.2020 г. Принята к публикации 25.03.2020 г.

Исследованы образцы толстых (толщина 30–32 мкм) пленок чистого и легированного галлием и золотом оксида цинка, полученных методом магнетронного напыления с использованием неохлаждаемой мишени. Показано, что основные изменения оптических свойств нелегированных толстых пленок ZnO в процессе рекристаллизационного отжига в атмосферных условиях происходят в первые 2–3 ч. Обнаружено, что легирование толстых пленок ZnO галлием (4 атм. %) без дополнительной термообработки приводит к двукратному увеличению коэффициента пропускания (до значений порядка 97%). Одновременно такая введенная концентрация галлия приводит к концентрационному тушению рентгенолюминесценции. Измерения временных характеристик показали, что формы кинетики рентгенолюминесценции образцов с буферным слоем золота после термообработки и нелегированных образцов ZnO одинаковы и характеризуются длинным плечом медленной люминесценции с характерным временем порядка микросекунды и незначительной долей интегральной интенсивности с малым временем спада.

DOI: 10.31857/S0023476120050148

введение

Одним из наиболее перспективных материалов для применения в качестве основного элемента сцинтилляционных счетчиков, отвечающих требованиям современных ускорителей, является ZnO [1, 2]. ZnO характеризуется присутствием экситонной (380-400 нм, характерное время высвечивания менее 1 нс [3]) и зеленой компонент люминесценции. Зеленая компонента имеет максимум в области 450-650 нм и характерное время высвечивания порядка 1 мкс [4], ее традиционно связывают с дефектами кристаллической решетки ZnO. Из-за отсутствия коммерчески доступной технологии изготовления монокристаллов ZnO [5, 6] интерес к пленочным технологиям и керамике сохраняется на высоком уровне. Однако для регистрации гамма-квантов и рентгеновского излучения необходим достаточно большой объем вещества. Исследования [7, 8] показали перспективность применения керамики и толстых (>10 мкм) пленок ZnO как элементов регистрационной техники. Преимуществом использования толстых пленок ZnO является технологическая возможность их нанесения непосредственно на фотодетектор, а также высокая степень прозрачности к собственному излучению, что позволяет не ограничивать размер детектора. В [8] исследованы структурные и люминесцентные свойства толстых нелегированных пленок ZnO и обнаружены недостатки, связанные с экстремально высокой (~16 нм/с) скоростью осаждения пленок. Пленки обладали малой интенсивностью рентгенолюминесценции и пониженным пропусканием в области 400-600 нм вследствие низкого качества кристаллов: нарушения стехиометрии и наличия примесей, которые могли быть внесены в процессе синтеза. В процессе рекристаллизационного отжига (1000°С в течение 10 ч) удалось значительно улучшить сцинтилляционные характеристики (прозрачность и интенсивность рентгенолюминесценции) нелегированных толстых пленок ZnO, однако в основном наблюдалась только зеленая компонента люминесценции. Проблема заключается в том, что отжиг оксида цинка при температурах свыше 900-1000°C даже в атмосферных условиях приводит к сублимации материала [9]. С другой стороны, при более низких температурах рекристаллизационные процессы в толстой пленке ZnO протекают очень медленно. В связи с этим было бы интересно уменьшить время отжига при сохранении высо-

Тип	Примесь	Содержание примеси	Рекристаллиза- ционный отжиг при 1000°С
Ι			3ч
II	Ga	4%	3, 10 ч
III	Ga	1%	10 ч
IV	Au	Подслой золота 100 нм	10 ч

Таблица 1. Спецификация образцов

кой температуры. Кроме того, известно, что зеленая компонента люминесценции ZnO может быть потушена посредством легирования оксида цинка Ga [7] и Au [10]. При этом наблюдается нелинейная зависимость интенсивности экситонной компоненты от концентрации примеси. Например, в [7] показано, что максимальное подавление зеленой полосы и усиление экситонной в керамике ZnO:Ga наблюдаются при концентрации галлия 0.05–0.1 мас. %. В [10] усиление экситонной компоненты связывается с повышением концентрации свободных носителей в результате внедрения золота и проявлением эффекта Бурштейна–Мосса, что может быть справедливо и для пленок, легированных галлием.

В настоящей работе представлены результаты исследований люминесцентных и сцинтилляционных характеристик "толстых" (>10 мкм) пленок ZnO на подложке сапфира, нелегированных и легированных галлием (1 и 4 атм. %) и золотом, полученных по методике, описанной в [11]. Проведен сравнительный анализ характеристик нелегированных и легированных образцов толстых пленок ZnO до и после рекристаллизационного отжига.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Предварительно отполированные пластины сапфира подвергали дополнительному отжигу при температуре 1100°С [12, 13].

На поверхность пластин по методике, описанной в [11], наносили пленки ZnO с использованием "неохлаждаемой" мишени (скорость нанесения ~16 нм/с) на автоматизированном магнетронном комплексе "ВАТТ АМК-МИ" (ООО "ФерриВатт", Казань). Для получения пленок ZnO(Ga) использовали мишени ZnO с одним и четырьмя атомными процентами галлия. Для получения пленок ZnO(Au) на подложку сапфира методом термического осаждения предварительно наносили слой золота толщиной ~100 нм, после чего наносили пленку с использованием мишени чистого ZnO. Перед каждым распылением вакуумную камеру откачивали до остаточного давления ~9 × 10⁻⁵ Па. Давление рабочего газа (кислород) регулировали с помощью РРГ-10 (ООО "Элточприбор", Россия) и измеряли широкодиапазонным вакуумметром TELEVAC CC-10 (США). Нагрев подложки осуществляли резистивным нагревателем (нихром). Образцы дополнительно проходили рекристаллизационный отжиг на воздухе при 1000°С в течение 10 ч. Отжиг приводил к диффундированию золота в объем пленки ZnO.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) в геометрии "на отражение" методом Брэгга—Брентано, излучение Cu K_{α} ($\lambda = 1.5418$ Å), с использованием Niβ-фильтра. Микроскопические исследования проводили на растровом электронном микроскопе Jeol Neoscope 2 (JCM-6000), дополнительно оборудованном рентгеновским микроанализатором. В частности, с использованием микроанализа была подтверждена близость химического состава мишеней и пленок ZnO, легированных галлием. Толщины пленок определяли исследованием их поперечных срезов методом электронной микроскопии. Для сравнения использовали пленки толшиной порядка 30-32 мкм. Спецификация образцов приведена в табл. 1.

Измерения спектров рентгенолюминесценции проводили в геометрии "на отражение" под непрерывным рентгеновским возбуждением (40 кВ, 10 мА, вольфрамовый анод). Для регистрации оптического излучения использовали монохроматор МДР-2 и систему счета фотонов Нататаtsu H8259-01. Спектр излучения снимали в диапазоне 350-650 нм. При этом проводили корректировку на спектральную чувствительность установки.

Спектры полного пропускания снимали в диапазоне 350—1100 нм на двухлучевом спектрофотометре SPECORD 200 PLUS, оборудованном интегрирующей сферой.

Исследования кинетик рентгенолюминесценции проводили при импульсном рентгеновском возбуждении методом однофотонного счета при помощи установки, описанной в [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Как легированные, так и чистые образцы толстых пленок ZnO, полученные со скоростью ~16 нм/с, до отжига были главным образом текстурированы вдоль [001]. Преимущественная ось текстуры [001] сохранялась в образцах и после рекристаллизационного отжига, однако в образцах, легированных золотом, постростовой отжиг приводил к переориентации вдоль [103]. Для материалов с гексагональной структурой характерна тенденция к текстурированному росту вдоль оси c, направленной перпендикулярно к поверхности подложки [15]. Текстурирование пленок ZnO с



Рис. 1. Спектры полного пропускания образцов до и после рекристаллизационного отжига в атмосферных условиях при 1000°С: *1* – образец типа I без примеси, отжиг 3 ч; *2*, *3*, *4* – образец типа II с примесью Ga 4% до отжига, отжиг 3 и 10 ч соответственно; *5* – образец типа III с примесью Ga 1%, отжиг 10 ч (a); образец типа IV с подслоем золота, отжиг 10 ч – две области (б).

буферными слоями золота вдоль [103] является весьма неожиданным и требует отдельного исследования.

На рис. 1 показаны спектры полного пропускания пленок. Из рисунка видно, что во всех образцах отсутствует характерная для пленок ZnO полоса поглощения в области 400–600 нм, связанная с кислородными вакансиями.

Образец типа I после трехчасового отжига демонстрирует средний коэффициент пропускания в видимой области порядка 42% (рис. 1а, кривая *I*). Наибольший средний коэффициент пропускания в видимой области порядка 95% (рис. 1а, кривая *2*) наблюдается у образца типа II, легированного галлием с высокой концентрацией (4%), до отжига. При этом граница фундаментальной полосы поглощения сдвинута в область более коротких длин волн.

Постростовой отжиг приводит к радикальным изменениям оптических свойств образца типа II. Были проанализированы результаты двух этапов отжига образца типа II, легированного галлием. Первоначальный отжиг в течение 3 ч приводит к уменьшению полного пропускания (рис. 1а, кривая *3*) и дальнейшему сдвигу границы фундаментальной полосы поглощения в область более коротких длин волн. При более длительном отжиге (10 ч) пропускание снижалось до значений менее 5–10% (рис. 1а, кривая *4*) во всем диапазоне. Было также замечено, что длительный отжиг приводит к визуальному потемнению образца.

Исходный образец типа IV с буферным слоем золота толщиной ~100 нм обладает близким к нулю пропусканием. Оптические свойства образца типа IV значительно изменялись после отжига при 1000°С в течение 10 ч (рис. 16). Постобработка приводила к изменениям коэффициента полного пропускания как в длинноволновой, так и в коротковолновой области. однако значение коэффициента приближалось к соответствующему параметру нелегированного образца ZnO (тип I) после рекристаллизационного отжига. Вследствие неравномерности напыления золота отмечалась визуальная неоднородность образца. По этой причине измерения проводили в двух разных областях образца, выбранных произвольно. На спектрах рис. 16 присутствует полоса поглощения, величина которой (как и величина пропускания в других спектральных областях) меняется в зависимости от места измерения. При этом наблюдается характерная особенность в области 570 нм.

На следующем этапе были исследованы спектры рентгенолюминесценции (рис. 2) образцов. Несмотря на высокую оптическую прозрачность (рис. 1а, кривая 2), в образце типа II оксида цинка, легированном галлием (4%), как до, так и после отжига ни зеленой, ни краевой люминесценции не наблюдалось (рис. 2, кривые 2, 3, 4). Слабое свечение после отжига наблюдалось у образца типа III, легированного галлием (1%), (рис. 2, кривая 5). Образцы типов I и IV (рис. 2, кривые 1, 6) после рекристаллизационного отжига в длинноволновой области имели наиболее интенсивную рентгенолюминесценцию. Следует отметить, что в экситонной области во всех исследованных образцах она отсутствовала.

Было проведено исследование кинетики рентгенолюминесценции (рис. 3) образцов типа I и IV, у которых регистрировалось самое сильное свечение. Кинетики рентгенолюминесценции нелегированных образцов типа I (отжиг 3 ч) и IV (леги-





Рис. 2. Спектры рентгенолюминесценции образцов до и после рекристаллизационного отжига в атмосферных условиях при 1000°С: 1 – образец типа I без примеси, отжиг 3 ч; 2, 3, 4 – образец типа II с примесью Ga 4% до отжига, отжиг 3 и 10 ч соответственно; 5 – образец типа III с примесью Ga 1%, отжиг 10 ч; 6 – образец типа IV с подслоем золота, отжиг 10 ч. На врезке: указанная стрелкой область в увеличенном масштабе.

рован золотом, отжиг 10 ч) показаны на рис. 3 (кривые 1, 2). Форма кинетики рентгенолюминесценции у обоих образцов совпадает и имеет сложную структуру. В начале регистрации наблюдается рентгенолюминесценция с малым временем спада и незначительной долей интегральной интенсивности, ее основная доля приходится на медленный "хвост" с характерным временем порядка микросекунды.

ОБСУЖДЕНИЕ

В нелегированных толстых пленках ZnO типа I, как отмечалось в [8], вследствие их низкого качества и нарушения стехиометрии в сторону избытка цинка, значительная доля проходящего света поглощается и рассеивается на дефектах. Именно со снижением плотности структурных дефектов и концентрации кислородных вакансий можно связать подавление полосы поглощения в области 400-600 нм в процессе рекристаллизационного отжига в атмосферных условиях образцов типа I и IV. В спектрах образцов, легированных галлием (типы II, III), полоса поглощения 400-600 нм отсутствует изначально. В целом их спектр полного пропускания (рис. 2, кривая 2) не соответствует спектрам, которые обычно наблюдаются на керамиках ZnO:Ga (отсутствует поглощение на свободных носителях в области длин волн больше 600 нм) при концентрации галлия 0.05-



Рис. 3. Кинетика рентгенолюминесценции образцов ZnO: *1* – образец типа I без примеси, отжиг 3 ч; *2* – образец типа IV, легированный золотом, отжиг 10 ч.

0.1% [7]. Отличительной особенностью исследуемых в настояшей работе образцов является высокая концентрация галлия (1-4%). В этом случае с учетом особенностей высокоскоростного режима роста легирование преимущественно приводит к образованию включений оксидов галлия в пленке, а не к встраиванию Ga в подрешетку ZnO с увеличением концентрации свободных носителей. Сами кластеры оксида галлия образуются в плазме магнетронного разряда. Аналогичное увеличение полного пропускания, сдвиг границы фундаментальной полосы поглощения в область более коротких длин волн и концентрационно зависимое снижение проводимости в процессе легирования галлием до 4% пленок ZnO наблюдались в [16]. В пользу существенного влияния на оптические свойства ZnO включений оксидов галлия также свидетельствует сравнительно небольшое увеличение общего коэффициента пропускания при меньшей концентрации (1 атм. %) легирующей примеси галлия в исходном образце типа III. После длительного отжига (10 ч) за счет активизации диффузионных процессов в местах локализации включений могут формироваться фазы галлатов цинка. Присутствие нескольких фаз, имеющих отличные от ZnO значения показателей преломления, приводит к увеличению рассеяния и поглощения света. Вероятно, в образце типа II после длительного отжига формируются также включения низших оксидов галлия типа Ga₂O, GaO, приводящие к визуальному потемнению образца. Известно, что при значительных концентрациях атомы примеси (галлия) могут выпадать на границах зерен. Наибольшая активность диффузионных процессов наблюдается вдоль границ зерен из-за низкой энергии активации. Таким образом, окисление галлия может происходить в условиях дефицита кислорода, способствующего формированию низших оксидов галлия. Сравнивая результаты постростового отжига нелегированного ZnO в течение 3 ч (рис. 2, кривая *1*) и 10 ч (приведены в [8]), можно отметить сходство формы спектра и лишь незначительное увеличение коэффициента общего пропускания в случае более длительного отжига. Следовательно, основные рекристализационные процессы, сопровождающиеся разрастанием кристаллитов, снижением микронапряжений и концентрации вакансий кислорода, протекают в первые 2-3 ч постростовой термообработки. Оптические свойства образцов типа IV. легированных золотом, и типа I, нелегированных, не различаются. По всей видимости, предложенный способ легирования золотом в качестве буферного слоя не приводит к его встраиванию в подрешетку ZnO, а наблюдаемая на обоих спектрах (рис. 1б) характерная особенность в области 570 нм связана с плазмонным поглощением на нанокластерах золота. Согласно [17] характерный размер нанокластеров золота ~100 нм. Вероятнее всего, они сформировались либо агрегацией отдельных атомов золота на подложке в процессе ее нагрева, либо сегрегацией по границам зерен в объеме пленки ZnO в результате длительного отжига.

Несмотря на близкое к 100% пропускание (рис. 1а, кривая 2), в образцах оксида цинка типов II и III, легированных галлием, ни зеленой, ни краевой люминесценции не наблюдалось (рис. 2). Полосы подавлены избыточным легированием. Образец, легированный золотом (тип IV), после отжига демонстрировал интенсивную рентгенолюминесценцию (рис. 2, кривая 6) в длинноволновой области. Наибольшую интенсивность после отжига в течение 3 ч показал нелегированный образец типа I (рис. 2, кривая 1). Сравнение с полученными в [8] кривыми для нелегированных образцов показало, что значительных различий в форме спектров нет. Для всех образцов характерно отсутствие экситонной люминесценции. Так как энергия рентгеновского кванта существенно больше оптического, возбужденный рентгеновским излучением электрон переносится на уровни значительно выше уровней, прилегающих ко дну зоны проводимости. После релаксации электрон попадает на один из дефектных уровней. Пленки ZnO, получаемые со сверхвысокой скоростью роста. отличаются высокой плотностью собственных дефектов, и высокотемпературный отжиг не приводит к полному подавлению дефектной структуры пленок. С дефектного уровня электрон переходит в валентную зону [18], излучив фотон видимого света. Как результат – полное отсутствие экситонного излучения и преобладание длинноволнового. Кривые (рис. 2) также

характеризуются максимумом в области 500— 550 нм, что обычно наблюдается для образцов, прошедших высокотемпературный отжиг в воздушной атмосфере, и связан с точечными дефектами типа вакансий в ZnO.

Сравнительный анализ кинетики рентгенолюминесценции (рис. 3) образцов типа I и IV показывает, что формы их совпадают. Это дополнительно подтверждает, что золото при используемом в работе методе легирования не встраивается в кристаллическую решетку ZnO, а формируется в виде нанокластеров. Кинетики имеют сложную структуру. Видно очень длинное плечо медленной люминесценции с характерным временем порядка микросекунды. Присутствует незначительная доля рентгенолюминесценции с малым временем спада, ее основная доля приходится на медленный "хвост". Кривые отличаются только соотношением интенсивностей медленной и быстрой компонент. Для сравнения: в образце типа I, прошедшего 10-часовой отжиг [8], интегральная интенсивность медленной компоненты рентгенолюминесценции упала по сравнению с образцом, прошедшим трехчасовой отжиг. Поскольку существенного влияния легирования золотом на рентгенолюминесцентные свойства пленок ZnO не обнаружено, можно предположить, что механизмы свечения в длинноволновой области спектра в легированных золотом и не легированных образцах ZnO одинаковы. В качестве основного механизма свечения в этой области принимаются

триплетсинглентные переходы (V_O^0)*-центров [19]. Процесс состоит в образовании возбужденного (V_O^0)*-центра, излучение которого может осуществляться по следующему механизму: из возбужденного синглетного состояния центр переходит в триплетное состояние, из которого происходит излучательный переход в основное состояние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ оптических свойств образцов толстых (толщина 30-32 мкм) пленок чистого и легированного галлием и золотом оксида цинка, полученных методом магнетронного распыления с использованием "неохлаждаемой" мишени. Показано, что основные изменения оптических свойств в процессе рекристаллизационного отжига в атмосферных условиях нелегированных толстых пленок ZnO происходят в первые 2-3 ч отжига. Легирование толстых пленок ZnO галлием (4 атм. %) без дополнительной термообработки приводит к двукратному увеличению коэффициента пропускания (до значений ~97%) и подавлению полосы поглощения 400-600 нм, при этом наблюдается ухудшение структурного совершенства. Также показано, что

образцы пленок с примесью Ga не проявляют таких свойств, характерных для керамик ZnO, легированных галлием [7], как появление интенсивной экситонной полосы излучения и спад пропускания в длинноволновой области спектра, обусловленный поглощением на свободных носителях. Причиной может быть избыточное легирование, которое приводит к концентрационному тушению рентгенолюминесценции. Рекристаллизационный отжиг пленок с высоким содержанием галлия приводит к полному подавлению рентгенолюминесценции. Измерения спектров и кинетик рентгенолюминесценции показали, что легирование золотом не приводит к ожидаемому появлению полосы экситонной люминесценции, скорее всего вслелствие того, что при используемом методе легирования золото не встраивается в кристаллическую решетку ZnO. Об этом дополнительно свидетельствует присутствие особенностей (локальных минимумов) в области 570 нм в спектрах пропускания легированных золотом толстых пленках ZnO. В целом форма кинетики у образца с золотом такая же, как у нелегированного ZnO. Кинетики имеют сложную структуру. Наблюдается очень длинное плечо медленной люминесценции с характерным временем порядка микросекунды. Присутствует незначительная доля интегральной интенсивности с малым временем спада, ее основная доля приходится на медленный "хвост".

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части "получения пленок", Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12099 мк) в части "структурной диагностики и микроскопии эпитаксиальных пленок" и (грант № 18-52-76002 ЭРА_а) в части "исследования люминесцентных и сцинтилляционных характеристик эпитаксиальных пленок".

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" при поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Lin B.H., Chen H.-Y., Tseng Sh.-Ch. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. P. 192104.
- Lin B.-H., Li X.-Y., Lin D.-J. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 207.
- Wagner M.R., Callsen G., Reparaz G.S. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 035313.
- 4. *Родный П.А., Черненко К.А., Веневцев И.Д.* // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 3. С. 357.
- Oka K., Shibata H., Kashiwaya S. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237. № 1. P. 509.
- Huang F., Lin Z., Lin W. et al. // Chin. Sci. Bull. 2014. V. 59. № 12. P. 1235.
- 7. Горохова Е.И., Еронько С.Б., Орещенко Е.А. и др. // Оптический журнал. 2018. Т. 85. № 11. С. 90.
- Веневцев И.Д., Родный П.А., Муслимов А.Э. и др. // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 9. Вып. 6. С. 981.
- 9. *Prasada Rao T., Gokul Raj S., Santhosh Kumar M.C. //* Procedia Materials Science. 2014. V. 6. P. 1631.
- Qiuxiang Zhu, Junfeng Lu, Wang Yueyue et al. // Scientific Reports. 2016. V. 6. P. 36194.
- 11. Исмаилов А.М., Эмирасланова Л.Л., Рабаданов М.Х. и др. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. Вып. 12. С. 52.
- 12. Буташин А.В., Власов В.П., Каневский В.М. и др. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 6. С. 927.
- 13. Власов В.П., Буташин А.В., Каневский В.М. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 467.
- 14. *Rodnyi P.A., Mikhrin S.B., Mishin A.N., Sidorenko A.V.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2001. V. 48. № 6. P. 2340.
- 15. Ng Z.-N., Chan K.-Y., Ch.-Y. et al. // Ceramics International. 2015. V. 41. P. S254.
- Chang J.F., Hon M.H. // Thin Solid Films. 2001. V. 386. P. 79.
- 17. Link S., El-Sayed M.A. // Int. Reviews in Physical Chemistry. 2000. V. 19. P. 409.
- 18. Camarda P., Messina F., Vaccaro L. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 16237.
- Oba F., Choi M., Togo A., Tanaka I. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2011. V. 12. P. 034302.