

表面等离子体共振技术的一些新应用*

张天浩¹ 尹美荣¹ 方哲宇^{1 †} 杨海东¹ 杨嘉¹
路彦珍² 杨会战¹ 康慧珍¹ 杨大鹏¹

(1 弱光非线性光子学材料先进技术及设备教育部实验室 天津市信息光子材料与技术重点实验室
南开大学物理科学学院光子学中心 天津 300071)
(2 石家庄机械化步兵学院文化教研室 石家庄 312000)

摘要 介绍了表面等离子体共振技术在表面等离子体共振传感器、扫描近场光学显微技术、薄膜光学和膜厚测量、全息成像技术、Q 开关、精密角度测量等领域的新应用。

关键词 表面等离子体共振, 传感器, 近场扫描光学显微镜, 薄膜全息成像, Q 开关

New applications of surface plasmon resonance technology

ZHANG Tian-Hao¹ YIN Mei-Rong^{1 †} FANG Zhe-Yu¹ YANG Hai-Dong¹ YANG Jia¹
LU Yan-Zhen² YANG Hui-Zhan¹ KANG Hui-Zhen¹ YANG Da-Peng¹

(1 Photonics Research Center, The MOE Key Lab of Advanced Technique and Fabrication for Weak-Light Nonlinear Photonics Materials, and Tianjin Key Lab of Photonics Materials and Technology for Information Science, Nankai University, Tianjin 300071, China)
(2 Department of Culture, Shijiazhuang Mechanization Military College, Shijiazhuang 312000, China)

Abstract Surface plasmon resonance technology is reviewed and its new applications in various fields are described. These fields include surface plasmon resonance sensors, near-field scanning optical microscopy, thin film optics and thickness measurement, holography, precise measurement of angles, and Q switching.

Keywords surface plasmon resonance, sensor, near-field scanning optical microscopy, thin film holography, Q-switching

表面等离子波 SPW(surface plasmon wave)也译为表面等离子激元或表面电磁波,是沿金属和介质界面传播的表面电磁波.在一定条件下,SPW 可与入射光 TM(横磁波)极化能量耦合并被共振激发,这种现象称为表面等离子体共振 SPR(surface plasma resonance). 20 世纪 70 年代初, Otto 和 Kretschmann 等人的著名工作引起了 SPR 技术的研究热潮^[1,2]. 此后 SPR 技术迅速发展起来,并在多个学科领域得到应用,如生化传感器、物理特性测量仪器、光波导偏振器、表面非线性光学检测、表面膜层特性研究等. 本文介绍国内外 SPR 技术的一些最新应用.

1 表面等离子体共振技术简介

只有在一定的配置下,空间传播的光才能与 SPW 发生耦合,图 1 是三种 SPR 配置方式. Otto 型和 Kretschmann 型都是利用全内反射形成的隐逝波. Otto 型金属和全内反射表面之间有约几十纳米的介质间隙,金属可以是半无限宽的. 这种配置的应用较少. Kretschmann 型采用真空蒸镀,磁控溅射等方法直接在全内反射表面镀一层几十纳米厚的金属

* 国家自然科学基金(批准号: 60208002),南开大学本科生创新工程资助项目

2005 - 01 - 25 收到初稿, 2005 - 06 - 13 修回

† 通讯联系人. Email : zhyfang@mail. nankai. edu. cn

膜,是应用最为广泛的配置形式.在两种隐逝波耦合方式中,入射光必须为 p 偏振光,因为只有 p 偏振光有垂直于金属-介质界面的电场分量.散射光栅型配置方式的数学形式十分复杂,结构相对简单.其耦合器件是表面为金属镀膜的光栅.此外,入射到粗糙金属表面的光也可与 SPW 发生耦合.

设入射光角频率为 ω ,入射角为 θ ,介质介电常数为 ϵ_d ,则 x 方向上的波矢 k_x 为

$$k_x = \epsilon_d^{1/2} \frac{\omega}{c} \sin\theta. \quad (1)$$

根据 Maxwell 方程,可以推导出 SPW 波矢 k_{sp} :

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \left[\frac{\epsilon_M \epsilon_a}{\epsilon_M + \epsilon_a} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

式中 ϵ_M 为金属介电常数的实部, ϵ_a 为金属表面电介质的介电常数,当 $k_x = k_{sp}$ 时,就产生共振,共振角为

$$\theta_{sp} = \arcsin \left[\frac{\epsilon_M \epsilon_a}{\epsilon_M + \epsilon_a} \cdot \frac{1}{\epsilon_d} \right]^{1/2}. \quad (3)$$

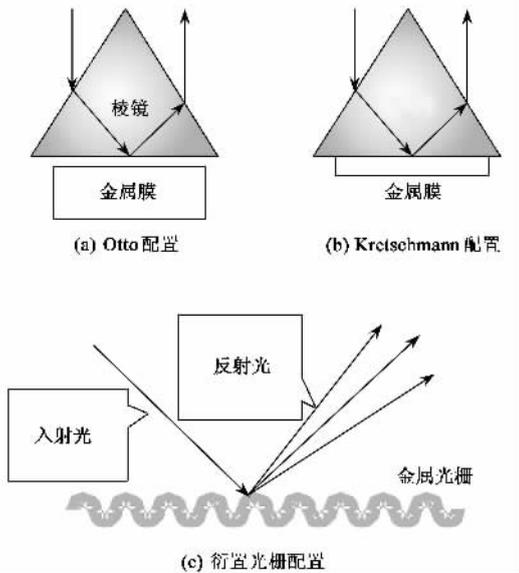


图1 三种 SPR 配置方式

共振时入射光能量转移到 SPW,反射光最弱,称为衰减全反射 ATR(attenuated total reflection,ATR),是 SPR 最显著的标志.

产生 SPR 时,SPW 可增强几百倍,因此 SPR 具有显著的表面增强效应.此外,SPR 对金属膜表面介质的光学特性、入射角、入射光的波长和偏振状态、金属膜及其表面介质的厚度等因素十分敏感,这些性质使 SPR 现象能在许多方面得到应用.

2 SPR 传感器

生化传感器已经广泛应用于高灵敏度生化检测^[3].1983 年,Liedberg 等人首次将 SPR 技术应用到生化传感器以来,在这一领域国内外每年都有大量论文发表^[4].Biacore AB 公司率先开发出首台商品化 SPR 仪器,现已有数家国外公司出售此类产品,这个产业每年的产值达几十亿美元.

这种传感器的原理基于 SPR 对金属表面介质折射率变化的敏感特性.图 2 是商业型的 SPR 传感器的一般结构.对于棱镜型 SPR 传感器,一般选择折射率较高的光学材料作棱镜.棱镜的形状可以是等腰直角三角形或半球形,其中半球形棱镜最为理想,入射光始终与棱镜表面垂直,减少光能的损失.为避免金属膜对棱镜表面的破坏,一般将金属膜镀在玻璃片上作为芯片,通过折射率与棱镜一致的匹配液将芯片固定在棱镜上.金属膜表面固定着一层具有分子识别功能的敏感膜.早期的 SPR 传感器将分子直接吸附在金属膜表面形成敏感膜,后来 Morgan 等人发明了一种经典的方法,在金膜表面先覆盖一层生物素(biotin),然后固定单层抗生物素蛋白链菌素(streptavidin)^[5].该方法可保证传感器表面的均一性和功能上的特异性.此外还有葡聚糖凝胶法、LB 膜法和分子印膜法等.微流通池处理系统是一个反应装置,有两个端口以便液体样品的进出.敏感膜与样品在流通池中发生反应,并将待识别的分子吸附在敏感膜上,同时敏感膜介电常数发生变化,由此导致共振角和共振波长的变化.

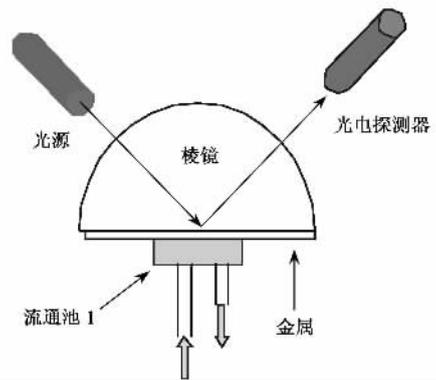


图2 SPR 传感器的一般结构

检测时可采用固定入射光波长扫描入射角的方法,此时可观测到待检测分子结合前后共振角的变化;也可采用固定入射角扫描入射光波长的办法,此

时光源为复色光源,可观测到最佳共振波长的变化。SPR 传感器灵敏度很高,一般在 nmol 量级以上。

此外还有相位检测的方法,Kabashin 等人^[6]采用 p 偏振的入射光,经分束器后分为一束参考光和一束信号光,观察干涉条纹的分布和强度变化,从而推导出信号光的相位变化和样品折射率的变化。实验中观测到的最小折射率变化为 4×10^{-8} ,比扫描入射角的方法高两个数量级。Ho 等人^[7]采用的入射光偏振方向为任意的, s 偏振的光经棱镜-金属界面反射后相位变化不大, p 偏振的光经棱镜-金属界面反射后相位发生突变。光束经过共振吸收后的出射光引入 Mach-Zehnder 干涉仪,然后将干涉图样输入计算机,通过比较由样品折射率变化引起的干涉图样的变化推算相位的变化。这种实验装置消除了由机械振荡或温度变化带来的相位转移。

图 3 所示为一种新的光纤型 SPR 传感器^[8]。将一段光纤的包层去掉,在芯层侧面镀上金属膜,在金属膜表面同样固定着一层具有分子识别功能的敏感膜。光波在光纤内部经多次衰减全内反射而耦合到金属膜表面。在光纤的出口端检测出射光。当敏感膜与待测样品发生反应时,出射光强会发生变化,由此判断样品中是否含有待测目标分子及其含量。光纤型 SPR 传感器具有体积小、可实现远程测量等优点。按信号接受方式不同,可分为在线传输式和终端反射式两种。其中,对于终端反射式,光线经过两次共振吸收后传输到光纤光谱仪中进行检测,传感部位的光纤长度比在线传输式的短,不需要流通池,而且更适用于远程测量和组成阵列。

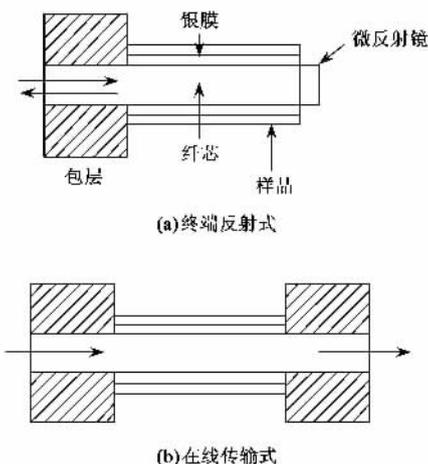


图 3 SPR 光纤传感器

Brockman 等人基于光栅型配置方式进行了

SPR 传感器的研究^[9]。耦合器件为镀有金膜的塑料散射光栅,入射到金膜表面的光向各个方向反射,某个反射角的反射光由于与 SPW 产生共振而强度最小,这个吸收谷可以使用 CCD 阵列检测。这种传感器的优点是:抛弃了笨重的棱镜,塑料散射光栅可用光盘刻录技术进行低成本大批量生产;可在同一张光栅上组成阵列。Brockman 等人希望进而开发结构类似 CD-ROM 的传感器,这种传感器将快速从光盘样式的芯片上读取阵列信息。

3 SPR 应用于近场扫描光学显微技术

Fischer 等人最早将 SPR 技术应用于近场扫描光学显微技术(near-field scanning optical microscope NSOM)^[10]。当时使用的微探针为附着在棱镜表面的聚苯乙烯颗粒,棱镜内全反射的光与镀在棱镜表面和聚苯乙烯颗粒上的金膜产生共振。样品是显微镜的物镜,一方面,可用显微镜来观察和选择聚苯乙烯颗粒,另一方面,物镜的弧度有利于探针和样品的相互接近。实验显示共振的 SPW 极大地增强了近场光学显微镜的信噪比。随着 NSOM 的发展,光纤微探针成为主流。Marti 等人首先使用 Kretschmann 配置中的镀膜棱镜作为样品,取得同样的效果^[11]。

此外,SPR 技术用于研制高分辨率近场光学显微镜。由于 NSOM 的光纤微探针尖端无法做得很细,因此分辨率只能达到十几纳米,不能象 STM 和 AFM 那样达到原子级分辨率。后来研制出几种高分辨率的 NSOM。其中一种基于 SPR 技术的近场光学显微镜的分辨率可直接达到原子水平。

图 4 是 Specht 等人研制的一种高分辨率近场光学显微镜结构示意图^[12]。SPW 在金属表面传播时,遇到杂质、缺陷等将会发生散射,此处共振的 SPW 作圆锥辐射,圆锥顶角与入射角相同。若 AFM 的实心针尖在金属表面扫描,将作为一个散射中心,辐射出的圆锥形光携带针尖处的信息。由于圆锥辐射光比较微弱,一般用一个锁相放大器以一定频率驱动微悬臂,并检测光电转换器件的输出信号中的同频成分。

上述应用 SPR 技术的近场光学显微镜已经在物理、化学、生物、医学等方面的高分辨率成像得到广泛的应用。值得一提的是,除此基本用途以外,还在以下几方面有着特殊的用途。

Bozhvolvi 等人将其应用于内表面成像技术。对多层金属薄膜而言,近场区域内的光纤探针检测到

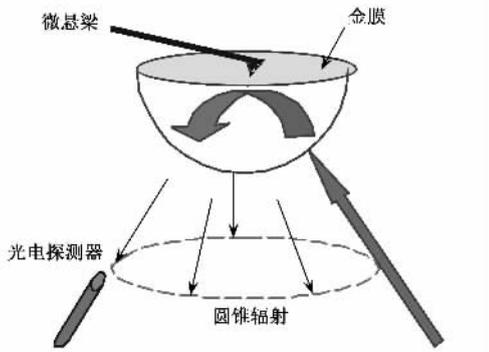


图4 基于SPR技术的高分辨率近场光学显微镜

的是金属膜内外表面SPW的叠加,通过与剪切力模式得到的表面形貌像综合比较,可以在一定程度上推断内表面形貌^[13]。

应用SPR技术的近场光学显微镜也提供了一种直接研究SPW散射的手段。Smolyaninov等人将246nm的短脉冲准分子激光从光纤微探针的自由端输入,从针尖输出,输出时将聚焦产生局部高温,将平整的样品表面烧出纳米尺度的缺陷^[14]。使用的针尖不镀膜,一方面可以减小对SPW的干扰,另一方面便于短脉冲激光的输出。在烧出的纳米缺陷区域附近激发SPW,同时可利用NSOM成像观测SPW在缺陷附近的散射及其散射后在金属膜表面的传播性质。此方面研究有助于提供一种控制SPW传播的方法,即在金属膜表面烧出点、线等结构,使SPW随制作出的结构改变传播方式。

SPR技术还被应用于近场光刻中^[15-18]。其照明方式有两种:p偏振的光照射探针-样品间隙和照射样品-棱镜界面。金属探针进入光场时,p偏振光激发探针表面等离子体共振,使得金属探针的场增强效应比电介质材料的探针强。Haefliger D等人结合SPR技术利用原子力显微镜在Al膜上获得了直径为40nm的记录斑。用532nm的p偏振光照射样品-棱镜界面,通过反射率和透射率随入射角的变化曲线,获得了探针参与下的最佳入射角。

4 薄膜光学和膜厚测量

在Kretschmann型SPR配置中的金属膜上覆盖待测薄膜,依据测得的ATR曲线,可以用双层膜Fresnel公式拟合计算待测薄膜的光学参数和膜厚。相对于椭圆偏振仪而言,SPR配置更适合于测量纳米厚度的薄膜,而且可以测量不透光的薄膜。

崔大付有人在金属膜表面铺置不同层数的单分

子层LB膜,通过测量共振角的变化,得到不同层数的介电常数^[19]。王炳奎等人使用银膜-液晶薄膜-导电玻璃三夹板结构,其中银膜镀在棱镜表面,作为在Kretschmann型SPR配置中的金属膜,这样可通过银膜和导电玻璃向液晶(向列相液晶5CB和8CB)施加不同的电压^[20]。通过测量和计算,可以得出不同电压下液晶薄膜的厚度和介电常数,并借以推断不同电压下液晶分子的排列方式。

Yoshiaki Tokunaga等人实验测得表面等离子体共振时反射率的最小值 R_{\min} 随金属膜厚度 d_{spr} 的变化曲线,并利用这一曲线得出了 R_{\min} 与 d_{spr} 之间关系的经验公式^[21]:

$$d_{\text{spr}} = D + \sqrt{E(R_{\min} - F)}, \quad (4)$$

其中 D 、 E 、 F 与入射光波长、金属膜材料和棱镜材料等实验参量有关。对于银膜,入射光波长为632.8nm, D 、 E 、 F 的取值分别为49.61、1120、0.03。

由于激光光束是高斯光束,并非平面波,而且对于不同厚度的金属膜,实验所得的表面等离子体的共振曲线与理论计算所得的曲线有偏差,因此上述公式并不能准确地计算出金属膜的厚度。用ART的方法测得的膜厚略小于Talystep(表面粗测仪)的结果 d ,引入修正参量 G 、 H 得到

$$d = Gd_{\text{SPR}} + H, \quad (5)$$

G 、 H 对于不同材料的金属膜有不同的取值。这一公式适用于膜厚在30—70nm范围内金属膜的厚度估算。

Wenbin Lin等人将镀金膜的光纤放入折射率不同的水溶液中,利用投射光强随入射角变化的曲线求得金膜的厚度和折射率^[22]。

与其他膜厚测量方法相比,利用SPR技术的测量方法具有灵敏度高、分辨率高等优点,特别适合纳米量级的膜厚测量。

5 全息成像技术

大阪大学的Shoji Maruo等人开发出一种新型全息成像技术^[23]。如图5(a)所示,底片为玻璃基底-银膜-光刻胶三夹板结构,其中银膜厚度35nm,光刻胶厚度65nm。记录光路使用0.9mW的氦镉激光。曝光时间为25s。暗室显影后,将底片置于成像光路中成像。成像光路如图5(b)所示,主体结构是Kretschmann型SPR配置。银膜表面共振的SPW被全息照片上的刻痕散射并辐射光,从而产生全息虚像。

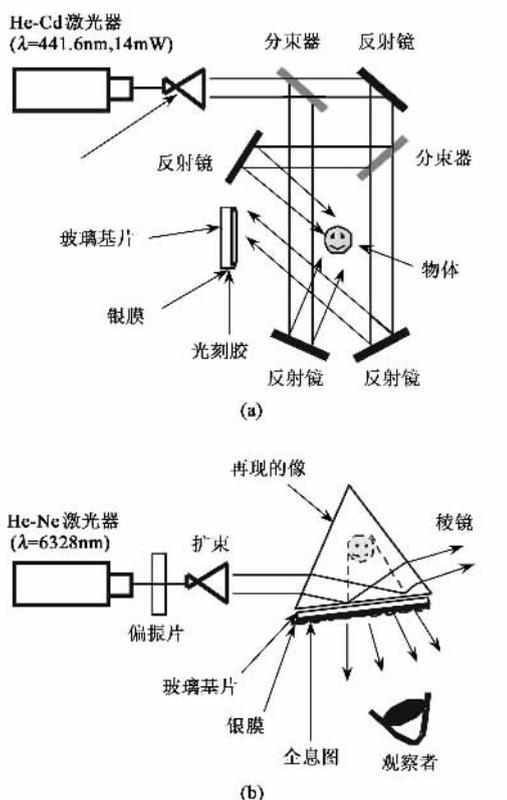


图5 基于SPR配置的全息摄影技术

这种新型全息摄影技术的优点是:成像时不存在照明光的零级散射干扰;记录时的入射角和成像时的入射角无关。

Wang 等人^[24]在金属膜与光刻胶之间加了一层聚乙烯膜 (PMMA), 这层 PMMA 的折射率位 1.5, 厚度位 895nm, 作为波导层。当以 p 偏振的光入射到棱镜与银膜的界面时, 在银膜中会产生表面等离子体波。同时入射光在电介质波导层中激发出波导模式, 表面等离子体使得波导模式中的电场分量增强。当改变入射角时, 反射率发生突变处反映了波导层与全息图界面处电场强度和分布的变化。

在记录光路中, 光源为 14mW 的 He - Cd 激光器, 信号光几乎垂直入射到记录底片上, 参考光与信号光成 55°角。银膜的厚度为 48nm。再现光束以 76.36°, 60.17°, 44.94°(对应波导层中的 3 个模式 TM0, TM1, TM2)射入时, 观察到了再现图像。对于 TM1 模, 再现图像的对比度可达 32%。

关于此技术的进一步发展有个有趣的构想, 即使用平面波导代替棱镜作为耦合器件。这样, 将产生卡式或挂壁式全息成像仪器。

6 表面等离子体 Q 开关

受抑全内反射 Q 开关由两个相对的棱镜组成, 快速改变两棱镜间的间隙, 可以抑制全内反射, 从而改变激光腔内的损耗。但是 Q 开关只有当两棱镜的间距为 0.1 个激光波长时, 方能充分闭合。而这个间距在实际应用中, 较难达到, 所以调制深度不高。

清华大学郭继华等人用 SPR 技术改进激光技术中的受抑全内反射 Q 开关, 采用 Otto 型结构, 用一个棱镜作反射面, 另一个棱镜上镀一层高反射率金属膜^[25]。反射率与入射角 θ 、空气间隙 d 以及入射波长 λ 有关。对于波长为 1064nm 的红外光, 其反射率最小值出现在间隙为 1—2 μm 的范围内。例如: 对于 Ag 膜, 以 44.23°入射时, 在 $d = 1.87\mu\text{m}$ 处反射率取得最小值, 可达 10^{-4} 量级。因此两棱镜无需靠得很近, 就可以获得较高的调制深度。这一技术弥补了普通受抑全内反射 Q 开关不适用于短波长激光器的缺点。而且表面等离子体 Q 开关更容易调节两个棱镜之间的初始距离。郭继华等人还研究了表面等离子体 Q 开关在压电陶瓷驱动下的动态特性曲线, 所得动态曲线与普通受抑全内反射 Q 开关的同类曲线相似^[26]。采用 Otto 型结构是为了防止激光直接照射到金属表面, 造成激光损伤。但是如果激光谐振腔内的功率密度过大也有可能对金属膜造成损伤。因此这一技术比较适用于二极管抽运的中、小功率全固化激光器。由于只有 p 偏振的光才可以激发表面等离子体, 因此, 与普通受抑全内反射 Q 开关相比, 表面等离子体 Q 开关的谐振腔内要放置一个偏振片。

7 精密角度测量

SPR 对入射角的敏感特性, 可用于制作精密角度测量仪器。图 6 是郭继华等人研制的一种角度测量仪器^[27, 28]。棱镜放在旋转台上, 通过转动旋转台调节入射角。用棱镜的直角边作为表面等离子体波的激发面, 这样还可以保证在入射角变化的时候出射光与入射光始终平行。激光器发出的光经偏振片 P 变为线偏振光, 旋转偏振片可以调节 p 分量和 s 分量的比例。入射光在棱镜 - 金膜界面上发生衰减全内反射, p 分量和 s 分量反射时既有强度变化, 又有相位变化。只有 p 波才可以激发表面等离子体波, s 波不可以激发表面等离子体波。由于共振激发表

面等离子体波时的入射角大于全内反射角. 所以 s 波反射率约为 1, 其相位变化在此条件下也近似是一个常数. 而 p 波的反射率和相位特性则是入射角的函数. 当选转台发生微小角度变化时, s 分量与 p 分量相位差发生改变, 且对角度非常敏感. 如果调节旋转台, 使得 s 分量与 p 分量的相位变化的差为 $\pi/2$ 或 -2π , 则反射光经 $1/4$ 波片后, 便呈线偏光, 调节检偏器的透射方向, 使探测光强的为零, 这时的入射角即是角度测量仪器的工作点. 当入射角发生微小变化时, 反射光 s 分量与 p 分量相位差发生改变, 经 $1/4$ 波片和偏振偏后, 探测器所探测到的光强随之变化, 从而实现角度的精确测量. 压电陶瓷受激振动, 使固定于压电陶瓷管的反射镜为光路引入频率为 ω 的交流信号, 此交流信号被锁相放大器检测, 起到消除噪声实现精密测量的目的.

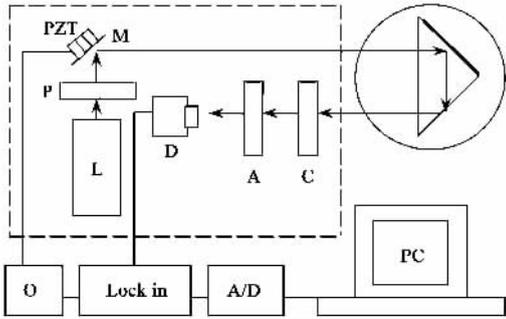


图 6 精密角度测量仪器

L 激光器, P 起偏器, PZT 压电陶瓷, M 反射镜, AU 金膜, C 相位补偿器($1/4$ 波片), A 检偏器, D 光电探测器, Lock-in 锁相放大器, PC 计算机, A/D 模/数转换器, O 信号源及功率驱动

总之本文介绍了表面等离子体共振技术并介绍了国内外表面等离子体共振技术的一些新应用. 由于 SPR 具有显著的表面增强效应, SPR 技术正在被应用到越来越广泛的领域中去, 并逐渐发挥出巨大的潜力.

参 考 文 献

[1] Otto A. *et al.* Z. Physik, 1968, 216 :398
 [2] Kretschmann E *et al.* Z. Physik, 1971, 241 :313
 [3] 何星月,刘之景. 物理, 2003, 32 :249[He X Y, Liu Z J. Wuli(Physics), 2003, 32 :249(in Chinese)]
 [4] Lieberg B *et al.* Sensors and Actuators B. 1983, (4) :299

[5] Morgan H *et al.* Biosensors and Bioelectronics, 1992, 7 :405
 [6] Kabashin A V *et al.* Opt. Commun., 1998, 150 :5
 [7] Ho H P *et al.* Sensors and Actuators B, 2003, 96 :554
 [8] Jorguenson R C *et al.* Sensors and Actuators B, 1993, 12 :213
 Homola J. *et al.* Sensors and Actuators B, 1995, 29 :401
 [9] Brockman J M, Fernández S M *et al.* American Laboratory. 2001, June :37
 [10] Fischer U Ch, Pohl D W *et al.* Phys. Rev. Lett., 1989, 62 :458
 [11] Marti O, Bielefeldt H, Hecht B *et al.* Opt. Commun., 1993, 96 :225
 [12] Specht M, Pedarnig J D, Heckl W M *et al.* Phys. Rev. Lett., 1992, 68 :476
 [13] Bozhvolnyi S I, Smolyaninov I I, Zayats A V *et al.* Phys. Rev. B, 1995, 51 :17916
 [14] Smolyaninov I I *et al.* Phys. Rev. B, 1997, 56 :1601
 [15] Lu Y F, Mai Z H, Qiu G *et al.* Appl. Phys. Lett., 1999, 75 :2359
 [16] Huang S M, Hong M H, Lu Y F *et al.* J. Appl. Phys. 2002, 91 :3268
 [17] Haefliger D, Stemmer A *et al.* Ultramicroscopy, 2004, 100 :457
 [18] Pascal Royer, Dominique Barchiesi, Gilles Lerondel *et al.* Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 2004, 362 :821
 [19] 赵杰, 崔大付, 韩泾鸿. 光电子. 激光, 1999, 10 :40[Zhao J, Cui D F, Han J H. J. Optoelectr. & Las., 1999, 10 :40(in Chinese)]
 [20] 王炳奎等. 激光杂志, 1996, 17 :145[Wang B K *et al.* Laser Journal, 1996, 17 :145(in Chinese)]
 [21] Yoshiaki Tokunaga, Hirofumi Watanabe, Aliyuki Minamide *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 1997, 36 :3162
 [22] Wen Bin Lin, Jean Marc Chovelon, Nicole Jaffrezic - Renault *et al.* Appl. Opt., 2000, 39 :3261
 [23] Shoji Maruo, Osamu Nakamura, Satoshi Kawata *et al.* Appl. Opt., 1997, 36 :2343
 [24] Wang G P, Tadao Sugiura, Satoshi Kawata. *et al.* Appl. Opt., 2001, 40 :3649
 [25] 杨华, 唐永新, 吴念乐等. 量子电子学报, 1999, 16 :566 [Yang H, Tang Y X, Wu N L *et al.* Chin. J. Q. Elect., 1999, 16 :566(in Chinese)]
 [26] 唐永新, 杨华, 郭继华等. 光学学报, 2001, 21 :866[Tang Y X, Yang H, Guo J H *et al.* Acta Optica Sinica, 2001, 21 :866(in Chinese)]
 [27] 郭继华, 邓为民. 清华大学学报(自然科学版), 2000, 20 :12[Guo J H, Deng W M. Journal of Tsinghua University(Science and Technology), 2000, 20 :12(in Chinese)]
 [28] Guo J H, Zhu Z M, Deng W M *et al.* Appl. Opt., 1999, 38 :6550