

Структурные особенности углеродных слоев нанометровой толщины, получаемых осаждением из газовой фазы на Ni

© И.А. Няпшаев, И.В. Макаренко, А.Н. Титков, А.В. Тюрина*, А.Н. Образцов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: alexander.titkov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 13 октября 2008 г.)

Представлены результаты исследований методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) поверхностной структуры, механических и электрических свойств нанотонких (1–2 nm) графитовых слоев, получаемых осаждением углерода из газовой фазы на поверхность Ni. На поверхности таких слоев возникает плотная сеть линейчатых гребней с поперечными размерами от единиц до десятков нанометров и длиной линейных участков до 1–2 μm . Результаты АСМ-исследований позволяют заключить, что наблюдаемые гребни в основном формируются из углеродных нанотрубок или волокон. Их отличает от планарных участков графитового слоя существенно более высокая локальная проводимость в контакте с АСМ-зондом. На отдельных участках поверхности формирование гребней может быть также связано с возникновением термодиформационных складок нанотонких графитовых слоев при их охлаждении до комнатной температуры.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-02-17547, программы РАН „Квантовые наноструктуры“ (проект № 3-38) и научной школы РФ НШ 2951.2008.2.

PACS: 68.55.J-, 68.37.Ps

1. Введение

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к получению и изучению нанотонких слоев графита, состоящих из одного или нескольких атомных слоев — графенов. Интерес связан с недавним обнаружением их уникальных электрических свойств [1–3] и быстро появившимися предложениями по применению таких слоев в электронике [4–6] и конструкционных материалах [7]. Здесь уместно отметить, что практическое использование в устройствах электроники хорошо известных углеродных нанотрубок ограничено трудностями контролируемого получения трубок с заданными размерами, формой и степенью хиральности, определяющими их эксплуатационные свойства [8,9]. Структуры из планарных графитовых нанослоев потенциально могут обладать большей однородностью свойств, и их проще получать.

Хорошо известным подходом к получению тонких графитовых слоев является осаждение углерода из газовой фазы на металлические подложки (см., например, обзор [10]). Ранее такие тонкие углеродные покрытия исследовались преимущественно методами электронной и рентгеновской микроскопии, не обладавшими достаточным пространственным разрешением для изучения локальной структуры и свойств углеродных покрытий. Учитывая возможность формирования на металлических поверхностях одновременно с графитовыми слоями и иных углеродных структур, представляется целесообразным исследование углеродных покрытий на поверхности металлов с более высоким, нанометровым, пространственным разрешением. Подходящими здесь методами

представляются методы сканирующей зондовой микроскопии [11]. Так, в работе [12] методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) были исследованы углеродные слои на поверхности Ig, полученные методом термического разложения молекул бензола. Было установлено формирование на поверхности Ig именно монокристаллических графеновых покрытий, показана привязка ориентации слоев графена к решетке Ig, а также выявлены структурные дефекты получаемых графеновых слоев.

В недавних работах [13,14] сообщалось о получении сплошных покрытий углерода, активированных разрядом постоянного тока. Углеродные покрытия в работе [13] представляли собой структуры из графитовых чешуек, ориентированных базовой кристаллографической плоскостью (0001) преимущественно перпендикулярно поверхности подложки. Толщина таких чешуек могла составлять от 1 до 100 nm, а их линейные размеры достигать 2–4 μm . В результате получаемый графитовый слой имел мезопористую структуру с характерным размером пор около 0.5–2 μm и толщиной в несколько микрометров.

В работе [14], используя модифицированную методику роста слоев, удалось получить также и планарные графитовые покрытия с ориентацией базовой плоскости слоев вдоль поверхности подложки. Однако оказалось, что поверхность слоев имеет довольно сложную структуру, основными элементами которой являются плоские участки с линейными размерами до нескольких микрон, разделенные плотной сетью гребней высотой от единиц до десятков нанометров. На плоских участках углеродное покрытие образовано высокоупорядоченными слоями графита, что было установлено прямыми СТМ-наблюдениями организации атомов углерода на

этих участках. Присутствие гребней было предложено объяснить формированием на поверхности графитового слоя при его охлаждении до комнатной температуры термодиффузионных складок из-за сильного различия коэффициентов теплового расширения материалов слоя и подложки. Экспериментально это предположение не проверялось. В то же время понимание природы основных структурных особенностей и дефектов нанотонких углеродных слоев имеет важное фундаментальное и практическое значение. В этой связи в настоящей работе были проведены подробные исследования структуры и электрических свойств получаемых углеродных слоев на поверхности Ni методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) высокого пространственного разрешения.

2. Получение материалов и методики измерений

В работе исследовались углеродные слои, полученные осаждением на поверхность Ni из газовой смеси метана и водорода, активированной разрядом постоянного тока. Образцы для исследований были приготовлены на физическом факультете МГУ. Методика приготовления углеродных слоев подробно описана в работах [13,14]. Исследовавшиеся образцы получены в условиях, обеспечивающих формирование графитоподобного материала, которые реализуются при выборе значений концентрации метана в диапазоне 4–8%, температуры подложки около 1000°, давления газовой смеси около 10 кПа и плотности тока разряда на уровне 0.5 А/см². Время осаждения составляло десятки минут. В качестве подложки использовались пластинки из поликристаллического никеля.

Исследования поверхности углеродных слоев выполнялись в нескольких модах АСМ-микроскопии: 1) в полуконтактной и контактной модах для изучения топографии слоев; 2) в Кельвин-моду для определения поверхностного потенциала слоев и 3) в моду измерения локального сопротивления растекания в контакте АСМ-зонда с поверхностью [11]. Топографическая мода позволяла получать трехмерное изображение поверхности углеродного слоя с вертикальным разрешением на уровне 0.1 нм и разрешением в плоскости до нескольких нанометров. В Кельвин-моду отслеживались различия в поверхностном потенциале у разных структурных элементов слоя. Режим измерения сопротивления растекания позволял получать локальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) в контакте АСМ-зонда с поверхностью и определять сопротивление такого контакта. Чувствительность по току составляла 100 фА. Исследования велись на отечественной АСМ-установке INTEGRA AURA производства компании НТ-МДТ. Топографические и Кельвин-измерения выполнялись проводящими кремниевыми зондами NSG11 (NT-MDT) с радиусом окончания 10–20 нм. Токовые исследования в контактном режиме выполнялись кремниевыми зондами с износостойчивым проводящим алмазным покрытием DCP11 (NT-MDT). Радиус окончания таких зондов составляет 50–70 нм.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1, *a, b* приведены АСМ-изображение и характерный профиль поверхности углеродного слоя, полученного на поликристаллической подложке Ni. Более светлый тон в АСМ-изображении означает большую высоту соответствующих участков поверхности, что видно и из прилагаемого профиля поверхности. Топографическое изображение хорошо представляет основные структурные особенности слоя: присутствие на поверхности участков с относительно гладкой поверхностью и плотную сеть разделяющих их гребней (светлые линии), а также наличие волнистости поверхности у гладких участков. В отдельных местах на узлах гребней или вдоль их протяженных участков наблюдаются локальные возвышения прилегающих планарных участков (светлые уширения гребней). Представляется важным отметить

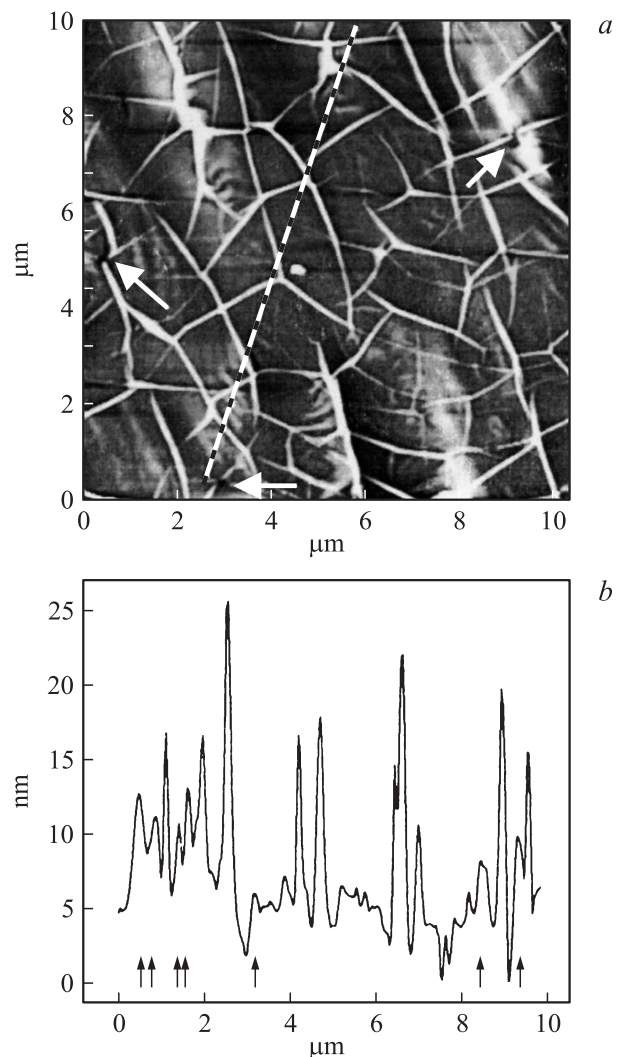


Рис. 1. АСМ-топографическое изображение (*a*) и характерный профиль (*b*) поверхности углеродного слоя на подложке Ni. Линия измерения профиля отмечена на топографическом изображении светлой штриховой линией. На приведенном профиле стрелками отмечены положения волнистостей на гладких участках.

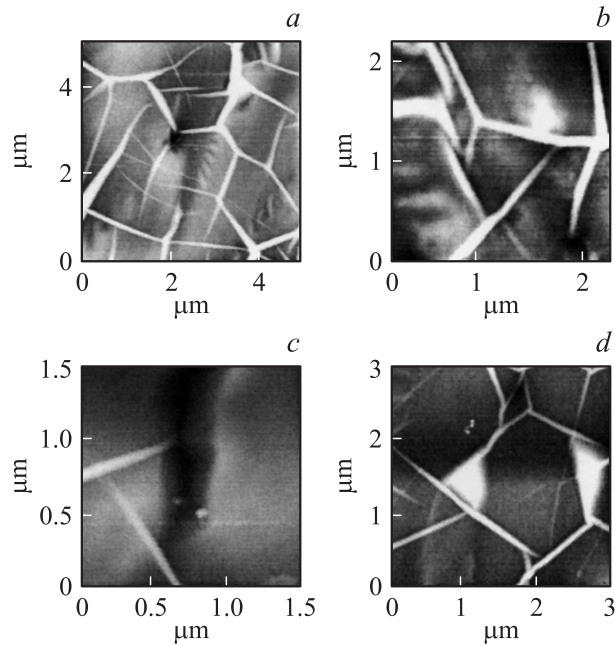


Рис. 2. Увеличение АСМ изображения характерных структурных особенностей углеродного слоя.

существования на поверхности слоев и специфических структурных дефектов в виде локальных углублений с выходящими из них гребнями (помечены светлыми стрелками).

На рис. 2 указанные структурные особенности углеродного слоя представлены более детально. Одно из локальных углублений показано с большим увеличением на изображении *a*, на изображении *b* видна концентрация в одном месте сразу четырех углублений, а также волнистость гладкого участка. Во всех случаях, так же как и на рис. 1, *a*, локальные углубления являются источниками гребней, выходящих на поверхность углеродного слоя, а на изображении *c* наблюдается гребень, выходящий на поверхность из трещины в ней. На изображении *d* наблюдаются два возвышения на поверхности слоя вблизи узлов гребней (светлые треугольники).

На рис. 3, *a* крупно показано типичное изображение участка поверхности с локальным возвышением, полученное в полуконтактной моде. Одновременно с топографией было получено Кельвин-изображение поверхности, выявляющее распределение поверхностного потенциала на этом же участке (рис. 3, *b*). После получения топографического и Кельвин-изображений поверхность участка была просканирована в контактном режиме с большой силой прижима АСМ-зонда к поверхности на уровне 10^{-7} N/cm². Результат последующего сканирования этого участка снова в полуконтактной моде представлен на рис. 3, *c*, на котором ранее замеченное возвышение более не наблюдается. В то же время по его первоначальному контуру на поверхности возникли волнистые складки. Можно полагать, что первоначально возвышение представляло собою полую шатровую структуру, образованную в результате частичного рас-

слоения графитового слоя. При сканировании в контактном режиме отслоенный участок был прижат к лежащей ниже поверхности.

Как следует из измерений в Кельвин-моду, поверхностный потенциал в области возвышения не отличался от потенциала окружающих ровных участков пленки. Это свидетельствует об одинаковой природе материала области возвышения и ровных участков. Существенно отметить отсутствие изменений потенциала также в области локальной волнистости поверхности в нижней части изображений. В то же время наблюдается заметное различие поверхностного потенциала на гребнях.

В работе определена толщина графитового покрытия в области ровных участков. Для этого часть графитового слоя была удалена на участке поверхности размером $1 \times 1 \mu\text{m}$ путем сканирования его в контактном режиме острым кремниевым зондом с большой силой прижима. На рис. 4, *a* приведено изображение поверхности, содержащее в центральной части участок, первоначально просканированный с большим прижимом. В этом изображении, полученном в полуконтактном режиме, отчетливо наблюдается центральный участок с удаленным материалом графитового покрытия. На графике *b* приведен профиль поверхности, полученный по обе стороны границы этого участка вдоль штриховой линии на изображении *a*. Из перепада высот на границе

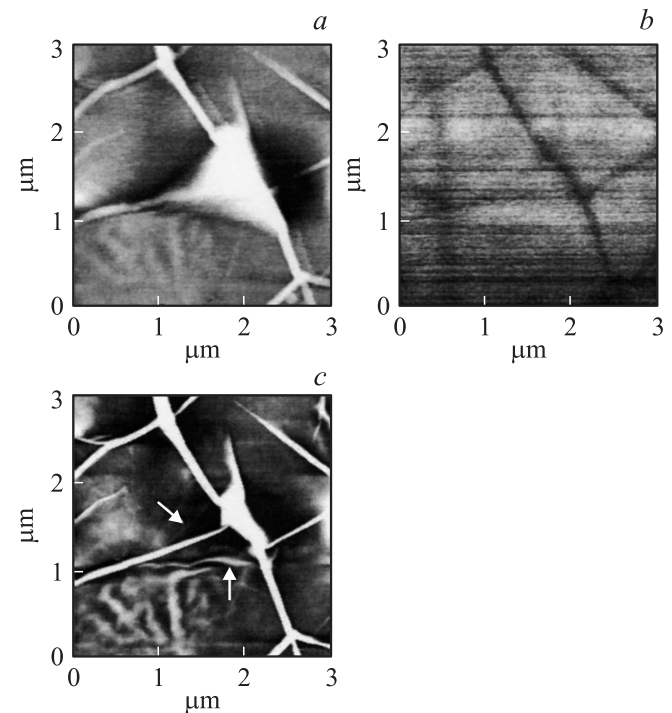


Рис. 3. Топографические (*a, c*) и Кельвин- (*b*) изображения участка поверхности углеродного слоя с начальным возвышением в области пересечения гребней. Изображения *a* и *b* получены до, а изображение *c* после дополнительного сканирования поверхности в контактном режиме. Стрелками на изображении *c* показаны складки на поверхности, возникшие по периметру первоначального возвышения после его сглаживания.

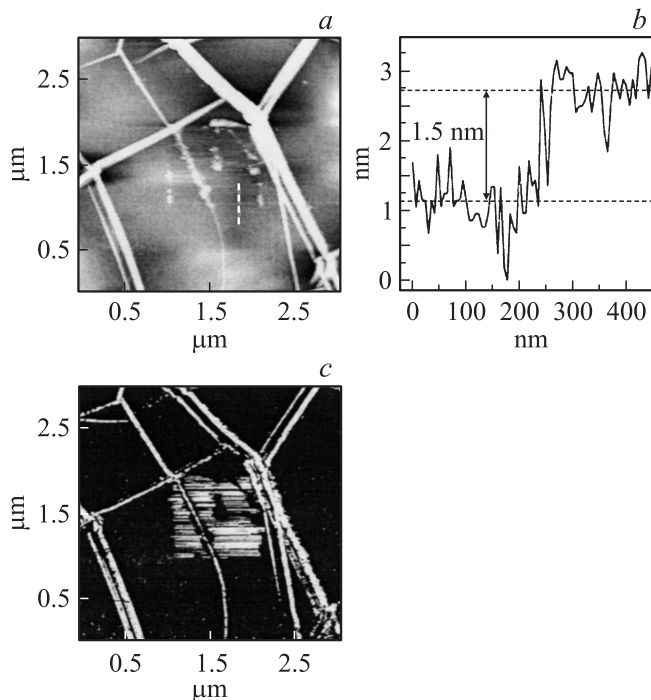


Рис. 4. Топографическое (*a*) и токовое (*c*) изображения поверхности углеродного слоя, в центре которого на участке размером $1 \times 1 \mu\text{m}$ было удалено графитовое покрытие. *b* — профиль поверхности по обе стороны от края удаленного участка.

следует оценка толщины удаленного слоя $1.5 \pm 0.4 \text{ nm}$. На изображении *c* приведено распределение локальных токов растекания для изучаемого участка поверхности. Светлый тон означает большие значения тока. Видно резкое улучшение проводимости на участке с удаленным графитовым слоем. Существенно более высокая по сравнению с гладкими поверхностями локальная проводимость отмечается также для гребней. Интересно отметить, что гребень, случайно оказавшийся на участке, просканированном в контактной моде, не был удален и, более того, явился местом удержания и скопления частиц удаляемого слоя.

Другой пример различного поведения гребней и графитового слоя при механических воздействиях показан на рис. 5, *a, b*. Здесь приведены топографии участка поверхности с пересечением двух относительно высоких гребней (высотой около 14 nm) третьим относительно низким гребнем с меняющейся высотой от 3 nm в левой части до 1 nm в правой части. Изображения *a* и *b* получены соответственно до и после выполнения исследований по локальной проводимости, осуществлявшихся в контактной моде. Можно видеть, что в ходе электрических измерений низкий гребень был смещен относительно начального положения, отмеченного на изображении *b* стрелками. При этом графитовое покрытие под ним удалено не было. После этого заметно возрос шум токовых и топографических измерений в области низкого гребня, что, как представляется, указы-

вает на приобретение низким гребнем подвижности при одновременном сохранении его целостности.

Обратимся теперь к более подробному рассмотрению распределения локальных токов на структурных особенностях углеродного слоя. Для этого на рис. 6 приводится сопоставление топографии (*a*) и токового изображения (*b*) участка поверхности с локальным возвышением графитового слоя в центре. Для лучшего выявления особенностей топографии поверхности ее изображение представлено в градиентном виде, когда в каждой точке дается не значение высоты Z , а производная от высоты по направлению кверху рисунка. В градиентном топографическом изображении видны локальное

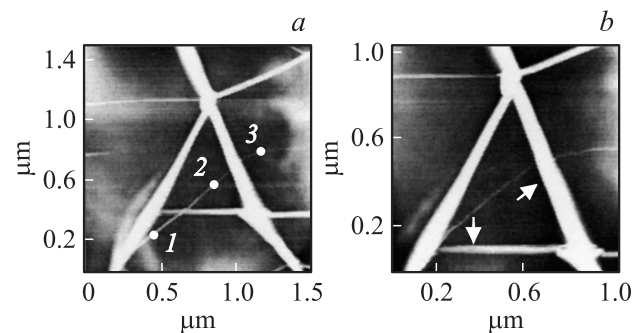


Рис. 5. Смещение АСМ-зондом низкого гребня относительно поверхности слоя графита и двух других гребней в процессе проведения измерений локальной проводимости поверхности в контактной моде. Цифрами 1–3 обозначены места определения локального электрического сопротивления низкой гряды.

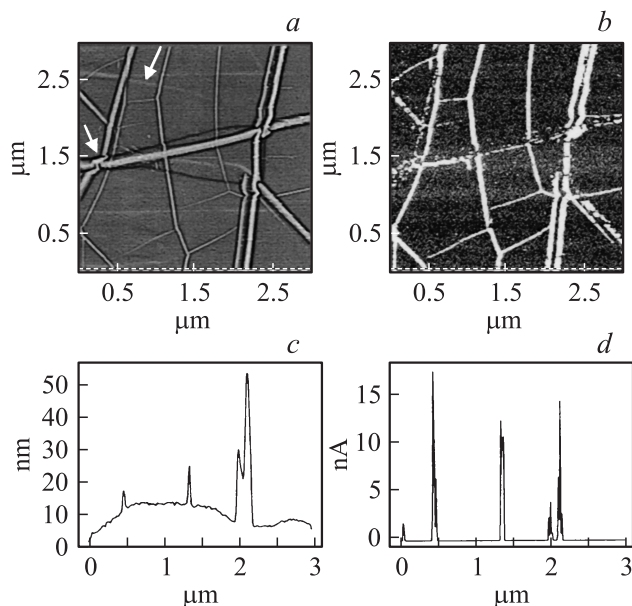


Рис. 6. Сопоставление топографии (*a*) и токового изображения (*b*) участка поверхности с локальным возвышением графитового слоя в центре. *c, d* — профили топографии и токового изображения, полученные вдоль штриховых линий внизу соответствующих изображений. Стрелками на части *a* показаны волнистость и гряды на поверхности, не проявляющиеся в токовом изображении.

возвышение графитового слоя в центре (аналогичное возвышениям на рис. 2, *d* и 3, *a*), поверхностные гребни, а также в левой верхней части проявилась горизонтальная волнистая особенность ровного участка слоя. На этом изображении можно, в частности, наблюдать, как гребни перетекают через волнистость ровного участка без возмущения последней. В токовом изображении ровные, волнистый и центральный возвышающийся участки графитового слоя не проявляются на общем фоне изображения. Фактически проявляются только гребни, что указывает на существенно более высокую проводимость контакта АСМ-зонда с ними по сравнению с проводимостью на плоских участках графитового слоя. На рис. 6, *c* и *d* приводятся профили поверхности и изменения локальных токов для изучаемого участка поверхности, измеренные вдоль штриховых линий в нижней части рис. 6, *a* и *b* соответственно. Значения токов в области гребней в десятки и сотни раз превышают значения токов на ровных участках. При этом значении токов для гребней разной высоты оказываются сопоставимы.

Локальные ВАХ для всех участков поверхности носили омический характер. Определенные из наклона ВАХ значения локальных сопротивлений контакта АСМ-зонда с поверхностью составляли на ровных участках графитовых слоев 140–160 МΩ, а на гребнях были много ниже в диапазоне от десятых долей до единиц МΩ. Наблюдаемый разброс значений может быть вызван целым рядом причин, как например: изменением площади контакта АСМ-зонда с гребнями с разными поперечными размерами, различием в проводимости самих гребней, разной длиной локальных электрических путей до контакта с подложкой и др. В этом плане интересными являются измерения локальных сопротивлений, выполненные на низком гребне с меняющимся диаметром, топографическое изображение которого приведено на рис. 5. Было найдено, что сопротивление при контакте АСМ-зонда с низким гребнем меняется от 0.5 МΩ в левой части (точка 1) до 1.2 МΩ в средней части (точка 2) и 14 МΩ в правой части (точка 3). Мы полагаем, что столь сильное изменение сопротивления не может быть объяснено изменением площади контакта с АСМ-зондом из-за изменения поперечных размеров гребня примерно в 3 раза. Более вероятным объяснением представляется уменьшение проводимости самого низкого гребня по мере уменьшения его поперечных размеров до 1 нм. Отметим, что наблюдаемые величины сопротивлений попадают в диапазон значений для углеродных нанотрубок малого диаметра при сравнимой протяженности [15].

4. Обсуждение результатов

Ранее в работе [14] возникновение сети гребней предположительно связывалось с формированием термодиффузионных складок графитового слоя. Предположение основывалось на простой оценке, показывающей, что охлаждение образца после получения графитового

слоя до комнатной температуры (на 900°C) должно приводить к уменьшению на 31 ± 8 нм протяженности поверхности Ni под участком слоя графита размером в 2 μm, характерным для средних размеров наблюдаемых нами ровных участков. В этом случае высота термодиффузионных складок с учетом их ширины может составлять около 10 нм, что примерно соответствует средней высоте гребней, наблюдающихся, например, на рис. 1. Однако выполненные нами АСМ-исследования структурных, механических и электрических свойств сети гребней на поверхности графитового нанослоя на Ni показывают, что многие из гребней с определенностью не являются термодиффузионными складками. Действительно, на рис. 4 гребень сохраняется при удалении окружающего его графитового слоя, а на рис. 5 происходит смещение наногребня АСМ-зондом относительно поверхности графитового слоя. На рис. 2, *d* видно, как аналогичный линейный гребень „перетекает“ через правое возвышение — графитовый купол, не возмущая его форму, а на рис. 4–6 можно видеть, как гребни перетекают друг через друга также без взаимного возмущения.

Важным наблюдением является существенно разная проводимость в контакте с АСМ-зондом для ровных участков поверхности графитового слоя и большинства наблюдавшихся гребней. Сопротивление контакта АСМ-зонда с такими гребнями в десятки и сотни раз меньше сопротивления контакта с ровной графитовой поверхностью. Относительно низкую проводимость графитового слоя под АСМ-зондом естественно объяснить известной анизотропией электропроводности графита с ее уменьшением в направлении, перпендикулярном поверхности [16], что соответствует условиям эксперимента под АСМ-зондом. Одновременно Кельвин-измерения на рис. 3 показывают, что и поверхностный потенциал гребней отличается от поверхностного потенциала ровных участков графитового слоя. В связи с этими наблюдениями представляется более естественным заключить, что рассматриваемые гребни являются хорошо проводящими углеродными нановолокнами, а возможно, и нанотрубками, особенно в случае наиболее низких гребней с поперечными размерами в 1–2 нм. Высокая проводимость контакта АСМ-зонда с гребнями может быть обусловлена также возможностью прямого контакта линейных углеродных структур с подложкой Ni через локальные углубления в поверхности, наблюдаемые на рис. 1 и 2.

Отметим, на поверхности могут встречаться и гребни, демонстрирующие высокое сопротивление с АСМ-зондом. Из рис. 6 видно, что для двух высоких гребней (вертикального в левой части рисунка и горизонтального в его центральной части) сопротивление является высоким, в токовом изображении на общем фоне графитового слоя гребни плохо видны и местами неразличимы. Сопоставимая проводимость отдельных гребней с проводимостью плоских графитовых участков позволяет предположить, что такие гребни могут являться термодиффузионными складками графитового слоя.

Отметим, что существует гипотетическая возможность того, что и для термодформационных складок сопротивление контакта с АСМ-зондом может быть меньше, чем на соседних гладких участках графитового слоя. Эти ожидания основываются на теоретических предсказаниях изменения электронных свойств изогнутых графеновых слоев из-за их деформации [17]. Однако влияние деформации, по-видимому, не проявляется в наших экспериментах, выполнявшихся при комнатной температуре. Действительно, волнистости поверхности гладких участков графитового слоя не проявлялись ни в одном из токовых изображений. В то же время рассматриваемые волнистости являются очевидными складками графеновых слоев с кривизной у вершины, близкой к кривизне многих наблюдавшихся гребней (см. профиль топографии на рис. 1). Отметим тем не менее, что АСМ-методика изучения локальных токов открывает интересную возможность изучения влияния деформации изгиба на электронные свойства графеновых слоев. Такие исследования могли бы быть выполнены на графеновых слоях с установленными складками различных профилей.

В работе [14] было показано, что формирование планарных графитовых слоев на поверхности Ni происходит по гетероэпитаксиальному механизму роста. Это подтверждается, в частности, получением протяженных планарных участков с упорядочением атомов углерода в слое в гексагональную решетку. Нам удалось определить толщину графитового слоя в исследовавшихся образцах на уровне 1.5 nm, что означает, что он состоит примерно из четырех графеновых слоев. В отличие от формирования планарных участков механизм возникновения линейных углеродных структур на поверхности в настоящее время не совсем ясен. Возможно, что толчком к их развитию является самопроизвольное сворачивание отдельных отслоившихся графеновых слоев. При этом длина зародыша трубки может быть относительно небольшой (т.е. для ее образования достаточно небольшого участка отслоившегося слоя графена), а дальнейший рост трубки будет происходить за счет присоединения атомов углерода на ее торцах. Аналогичный механизм обсуждался ранее в качестве возможного объяснения процесса роста многостенных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке [13]. Возможен и инициативный рост углеродных трубок на локальных наносоособенностях подложки Ni. В [16] сообщалось о получении многостенных и одиночных углеродных трубок на подложках с напыленным слоем металла-катализатора, которым является и Ni.

5. Заключение

В работе были выполнены АСМ-исследования структурных и электрических свойств плотной сети линейчатых образований (гребней), возникающих на поверхности нанотонких слоев графита, получаемых на подложке Ni при осаждении из газовой смеси метана и водорода.

Линейные размеры элементов сети могут достигать нескольких микрометров, а их поперечные диаметры — изменяться от единиц до десятков нанометра. Результаты исследований показывают, что часть линейных структур является углеродными нанотрубками или нановолокнами. Такие структуры характеризуют относительно низкие значения сопротивлений контакта с АСМ-зондом в отличие от планарных участков слоев нанографита, на которых величины сопротивлений существенно выше. Часть линейчатых структур, по-видимому, может являться термодформационными складками нанотонких графитовых слоев. Такие структуры также характеризует высокое сопротивление контакта с АСМ-зондом, как и в случае ровных участков графитового слоя.

В работе получена оценка толщины ровных участков графитового слоя на уровне 1.5 ± 0.4 nm. Эта оценка указывает на формирование графитового слоя всего из 3–5 графеновых монослоев. В отдельных случаях вблизи пересечений линейчатых структур возможно отслоение графеновых слоев с формированием полых шатровых структур.

Авторы выражают благодарность А.В. Анкудинову за техническую помощь и консультации в ходе выполнения работы.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, S.V. Dubonos, V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] Y. Zhang, J.P. Small, M.E. Amori, P. Kim. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 073 104 (2005).
- [3] K.S. Novoselov, E. McCann, S.V. Morosov. *Nature Phys.* **2**, 177 (2006).
- [4] G.M. Mischev, R.G. Zonov, A.N. Obratsov. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4854 (2004).
- [5] B. Trauzettel, D.V. Bulaev, D. Loss, G. Burkard. *Nature Phys.* **3**, 192 (2007).
- [6] A. Wang. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2990 (2009).
- [7] S. Stankovich, D.D. Ditkin, H.B. Dommett. *Nature* **442**, 282 (2006).
- [8] C. Gomez-Navarro, J. Colchego, Y. Fan. *Nanotechnology* **14**, 134 (2003).
- [9] N.A. Kotov. *Nature* **442**, 254 (2006).
- [10] A.я. Tontegode. *Progr. Surf. Sci.* **38**, 201 (1991).
- [11] D.A. Bonnell. *Scanning probe microscopy and spectroscopy*. Willey-VCH Inc., N.Y. (2001). P. 493.
- [12] И.В. Макаренко, А.Н. Титков, Z. Waqar, Ph. Dumas, Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль. *ФТТ* **49**, 357 (2007).
- [13] А.А. Золотухин, А.Н. Образцов, А.О. Устинов, А.П. Волков. *ЖЭТФ* **124**, 1291 (2003).
- [14] A.N. Obratsov, E.A. Obratsova, A.V. Tyurnina, A.A. Zolotukhin. *Carbon* **45**, 2017 (2007).
- [15] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghemi, T. Thio. *Nature* **382**, 54 (1996).
- [16] H.O. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. Properties, processing and applications*. Noyes publications. Park Ridge, N.J. USA (1993). 417 p.
- [17] T.W. Ebbesen, T. Takada. *Carbon* **33**, 973 (1995).