

Молекулярно-динамическое моделирование гетероэпитаксиального роста пленок твердого раствора Cu–Pd на (001) Pd

© А.С. Прижимов¹, В.М. Иевлев¹, А.В. Евтеев²

¹ Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

² The University of Newcastle,
Callaghan, Australia

E-mail: rnileme@mail.ru

(Поступила в Редакцию 5 июня 2012 г.)

Методом молекулярно-динамического моделирования изучены закономерности гетероэпитаксиального роста пленок твердого раствора Cu–Pd на поверхности (001) кристалла Pd при температурах 600 и 1000 К. Процесс конденсации из двухкомпонентного потока моделировался последовательным нанесением атомов Cu и Pd с концентрацией 60 at.% Cu, 40 at.% Pd порциями в 0.1 ML, что соответствует эффективной скорости напыления $\sim 3.3 \cdot 10^9$ ML/s. Установлено, что имеет место когерентное сопряжение кристаллических решеток пленки и подложки. В процессе роста происходит формирование промежуточной монослойной твердорастворной фазы: при температуре 600 К фаза образуется в первом слое пленки, при 1000 К — в верхнем слое подложки.

Работа выполнена в рамках ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 гг.“ (госконтракт № 16.513.11.3150) и поддержана грантом РФФИ № 11-08-01257-а.

1. Введение

При прогнозе возможности эпитаксиального роста по механизму Франка–Ван дер Мерве (ФМ) с размерным несоответствием,¹ приближающимся к критическому значению (0.1), и тем более выше его, теряется смысл оценки критической толщины псевдоморфного слоя по ряду причин. Во-первых, трудно прогнозировать изменение механических свойств материала, необходимых в расчетах (например, модулей упругости), применительно к пленкам ожидаемых толщин (порядка 0.1 nm). Во-вторых, как показывают расчеты ориентационной зависимости энергии межфазной границы (МГ) [1–3], при большом несоответствии следует ожидать смену ориентации пленки; например, на грани куба предпочтительнее ориентация пленки, соответствующая плоскости (111). В то же время имеются работы, в которых псевдоморфизм в пленках толщиной в несколько атомных слоев регистрируется в системах с $f_0 > 0.1$. Диффузионное взаимодействие конденсата и подложки может обеспечить проявление свойственного росту по механизму ФМ признаков для систем, исходно характеризующихся большим как размерным, так и структурным несоответствием.

Большое число экспериментов свидетельствует в пользу того, что перемешивание атомов на начальных стадиях роста пленок в такого рода системах является распространенным явлением. Образование сплава на

ранних стадиях роста пленки Ni на (111) Pt показано в [4], причем отмечается обогащение верхних слоев платиной. При росте пленок Ni на поверхности (111) Au уже при 450 К отмечено обогащение конденсата атомами золота вследствие обмена атомов подложки с атомами пленки [5]. Тенденция к поверхностной сегрегации атомов подложки на поверхности растущих тонких пленок Rh, Pd и Pt на (001) Cu была выявлена в [6]. Исследование [7] ультратонких ($\theta = 0.5–1.5$ монослоя (ML)) пленок Ir на (100) Cu показало, что уже при 200 К происходит взаимное перемешивание атомов; отжиг приводил к сегрегации Ir в подповерхностном слое, а при 650 К — в более глубоких слоях. В процессе конденсации Ir при 620 К образуется подповерхностный сплав с дальним порядком. Немонотонность характера перемешивания атомов конденсата и подложки отмечается и для других систем. Например, рост Au на (001) Fe для $T > 370$ К характеризуется поверхностным легированием при $\theta = 0.5$ ML, но при дальнейшей конденсации происходит расслоение с огрублением поверхности вследствие образования внедренных моноостровков Au и островков Fe на исходной поверхности [8].

В [9] было установлено, что при конденсации Pd на (001) W ($f_0 = -0.13$) при комнатной температуре первые три слоя растут псевдоморфными. Но последующие исследования роста пленок Pd на (001) W при той же температуре [10] свидетельствуют в пользу размерного критерия: образуется псевдоморфная пленка, но не чистого Pd, а твердого раствора Pd–W, образовавшегося в результате происходящего в процессе роста взаимного перемешивания атомов подложки и конденсата, что

¹ Размерное несоответствие определяется здесь как величина упругой деформации кристаллической решетки пленки (с параметром a_2), приводящей ее в соответствие с решеткой подложки (с параметром a_1): $f_0 = \varepsilon = \frac{a_2 - a_1}{a_2}$.

соответственно уменьшает величину размерного несоответствия.

При формировании гетероструктуры (001) Ir–Re [11] было обнаружено образование эпитаксиально-стабилизированного псевдоморфного твердого раствора с последующей релаксацией упругой деформации посредством вхождения дислокаций несоответствия на МГ Ir — твердый раствор Re–Ir. На твердорастворном слое формировалась уже пленка Re с ГПУ-решеткой.

Исследование [12] эпитаксиального роста Ni на (001) Pd ($f_0 = -0.105$) методами дифракции медленных электронов, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и дифракции электронов с угловым сканированием показало, что для первых 12 монослоев Ni характерна тетрагональная деформация ГЦК-решетки пленки Ni, а с увеличением толщины восстанавливается ГЦК-структура объемного Ni. Исходя из особенностей рентгеновского фотоэлектронного спектра сделан вывод о том, что сильно напряженной пленке при толщине ниже критической свойственны тонкие структурные изменения. Результаты молекулярно-динамического моделирования процесса формирования пленки Ni до средней толщины $\theta = 12$ ML на (001) Pd при 1000 K [13] показали, что происходящий процесс обмена атомов верхнего слоя подложки и растущей пленки по эстафетному механизму [14] приводит к характерным особенностям в структуре переходного слоя: образование на начальной стадии роста однослойной твердорастворной фазы (верхний слой подложки в виде твердого раствора определенной концентрации) и упругосопряженной (псевдоморфизм) пленки твердого раствора на ней, т. е. имеет место двухступенчатая компенсация размерного несоответствия, что обеспечивается „расщеплением“ межфазной границы (термин введен по аналогии с расщеплением большеугловых границ зерен [15]) на МГ Pd — эпитаксиально-стабилизированная твердорастворная монослойная фаза (сопряжение посредством упругой деформации) и на МГ эпитаксиально-стабилизированная твердорастворная монослойная фаза–пленка твердого раствора (сопряжения посредством дислокаций несоответствия и упругой деформации). Такой характер сопряжения растущей пленки с подложкой позволяет объяснить наблюдавшийся псевдоморфизм пленок Cu на (001) Pt [16] и на (111) Pt [17] ($f_0 = -0.085$) и пленки Pt на (111) Ni [18] ($f_0 = +0.113$).

Исходя из наблюдаемой закономерности сопряжения металлических пар подложка–пленка с большой величиной размерного несоответствия путем образования твердорастворной промежуточной фазы целесообразно исследование эпитаксиального роста пленки твердого раствора из двухкомпонентного потока, содержащего атомы подложки. При выборе состава мы остановились на системе Cu–Pd из практических соображений: для пленок твердого раствора 60 at.% Cu–40 at.% Pd ожидается более высокая водородная проницаемость [19] в связи с предсказываемой диаграммой состояния [20]

возможностью его упорядочения с образованием кристаллической решетки типа CsCl.

2. Методика моделирования

Подложка Pd моделировалась в виде расчетной ячейки, состоящей из восьми атомных плоскостей ориентации (001), содержащих по 900 атомов. В направлениях [110] и $[\bar{1}\bar{1}0]$ на систему накладывались периодические граничные условия. Три нижних слоя у дна расчетной ячейки считались статическими, пять последующих — динамическими.

Молекулярно-динамический процесс конденсации из двухкомпонентного потока заключался в последовательном нанесении при заданной температуре атомов Cu и Pd с заданной концентрацией в случайно расположенные на поверхности места порциями в 0.1 ML через каждые $3 \cdot 10^{-11}$ s. После нанесения каждой порции проводилась статическая релаксация системы, а затем для атомов пленки и подложки в динамических слоях задавались начальные скорости в соответствии с распределением Максвелла при заданной температуре и проводились изотермические отжиги гетеросистемы в течение $20\,000\Delta t$, т. е. продолжительность каждого отжига составляла $3 \cdot 10^{-11}$ s.

Методика молекулярно-динамического расчета состояла в численном интегрировании уравнений движения атомов с временным шагом $\Delta t = 1.5 \cdot 10^{-15}$ s по алгоритму Верле [21]. Взаимодействие между атомами описывалось с использованием многочастичных потенциалов, рассчитанных в рамках метода погруженного атома [22].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены проекции двух соседних (A и B) плоскостей (110) гетеросистемы подложка–пленка на момент достижения средней толщины 1, 2 и 8 ML при $T = 600$ K и после последовательного отжига при температурах 800 и 1000 K в течение $0.9 \cdot 10^{-10}$ s при каждой из них. Из этого рисунка следует, что имеют место дискретность зарождения и слоевой рост пленки. После нанесения 0.6 ML начинается формирование второго слоя пленки. При достижении средней толщины в 1 ML концентрации компонентов в первом и зарождающемся втором слоях составляют 63 at.% Cu–37 at.% Pd и 40 at.% Cu–60 at.% Pd соответственно. Поверхность формирующихся островков-кластеров состоит преимущественно из атомов Pd. Сплошность пленки достигается после нанесения 1.7 ML.

На момент нанесения 2 ML (рис. 1, b) концентрации компонентов в первом (полностью заполненном) и во втором (заполненном на 87%) слоях составляют 71 at.% Cu–29 at.% Pd и 51 at.% Cu–49 at.% Pd соответственно; в зарождающемся третьем слое — 40 at.% Cu–60 at.%. Таким образом, повышенная концентрация меди в первом слое относительно других слоев

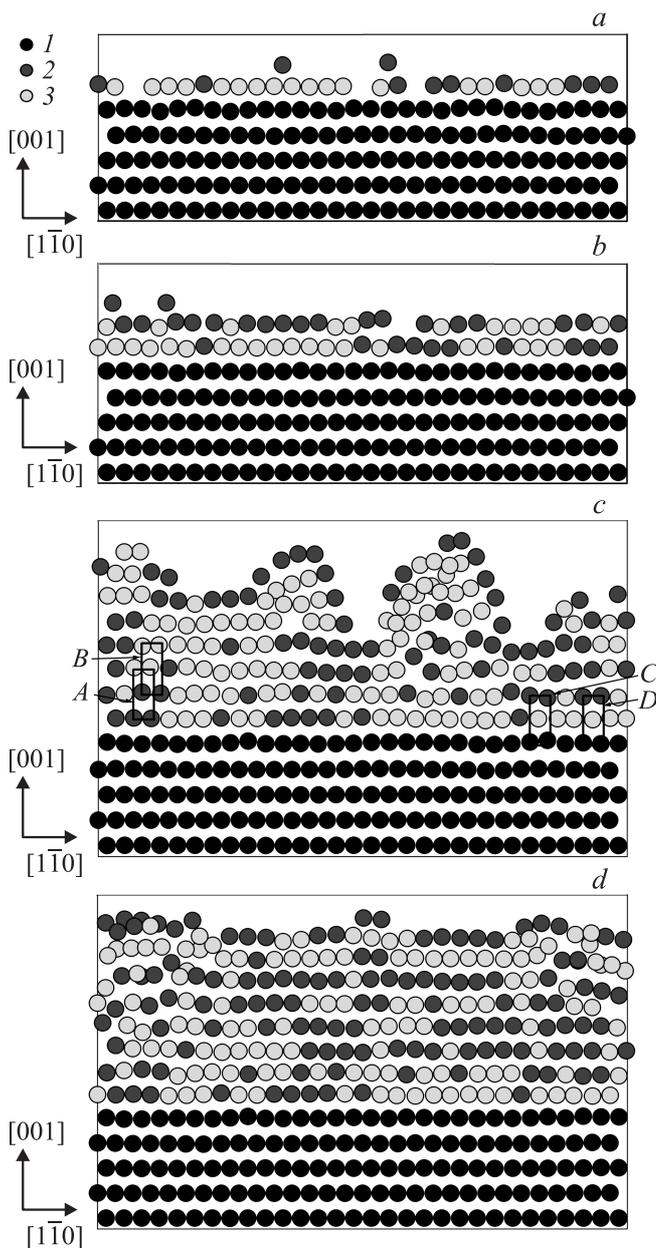


Рис. 1. Проекция двух соседних плоскостей (110) гетеросистемы ($T = 600$ К) на момент нанесения 1 (а), 2 (b) и 8 ML (c), а также после дополнительного отжига при $T = 1000$ К (d) (масштаб вдоль вертикального направления увеличен в 2 раза). 1 и 2 — атомы Pd, поступающие из подложки и потока соответственно, 3 — атомы Cu.

пленки сохраняется, достигает максимального значения на момент нанесения 2 ML и при дальнейшем росте пленки не изменяется. Такая закономерность может быть связана с „эффектом верхнего слоя“ [23], в данном случае второго слоя, содержащего в большей концентрации атомы Pd и способствующего компенсации размерного несоответствия первого слоя с подложкой с учетом его противоположного знака для первого и второго слоев.

На рис. 2 приведены функции радиального распределения атомов (ФРРА) пленки средней толщины 8 ML при температуре $T = 600$ К (a) и после дополнительного отжига (b). Из них следует, что пленка имеет ГЦК-структуру. Максимумы ФРРА, положение которых отвечает межатомным расстояниям в чистых Cu и Pd (рис. 2, a), свидетельствуют о некотором расслоении компонентов в пленке, что подтверждается анализом ее атомной структуры. На рис. 1, c можно видеть кластеры из атомов одного сорта (Cu). Знак параметра ближнего порядка, рассчитанного в соответствии с [24], подтверждает тенденцию к группировке атомов одного сорта („ближнее расслоение“). Процесс образования твердого раствора не завершается полностью из-за ограниченной диффузионной подвижности компонентов в условиях сверхбыстрого нанесения и малого времени последующего отжига, что сохраняет некоторую неоднородность состава пленки на уровне малоатомных кластеров. Дополнительный отжиг последовательно при температурах 800 и 1000 К в течение $0.9 \cdot 10^{-10}$ с при каждой из них уменьшает расслоение, о чем свидетельствует уменьшение величины параметра ближнего порядка. Положение максимумов и ширина пиков ФРРА после дополнительного

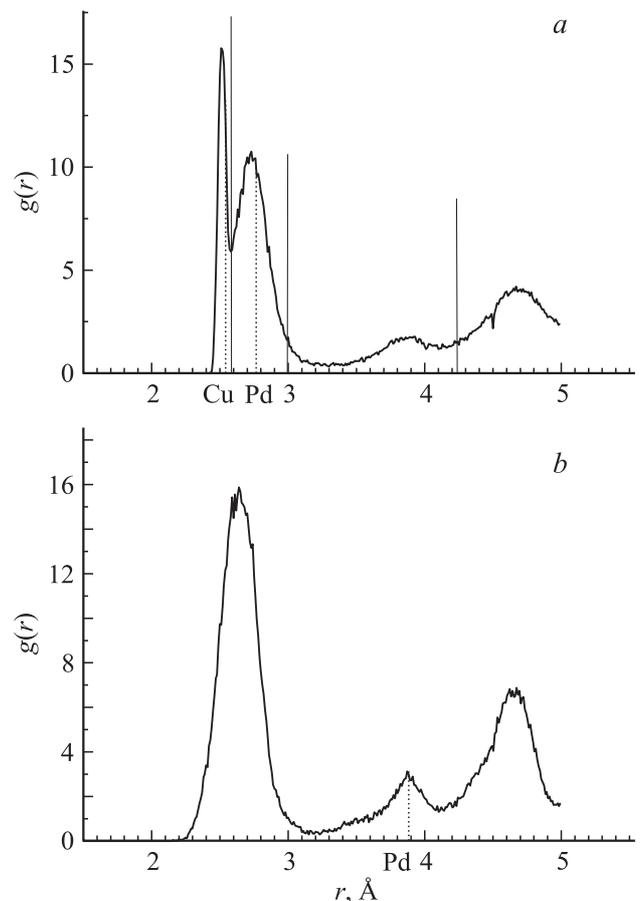


Рис. 2. Функции радиального распределения атомов пленки твердого раствора при $T = 600$ К (a) и последующем отжиге (b). Пунктирные линии соответствуют идеальным кристаллам Cu и Pd, сплошные — β -фазе твердого раствора CuPd.

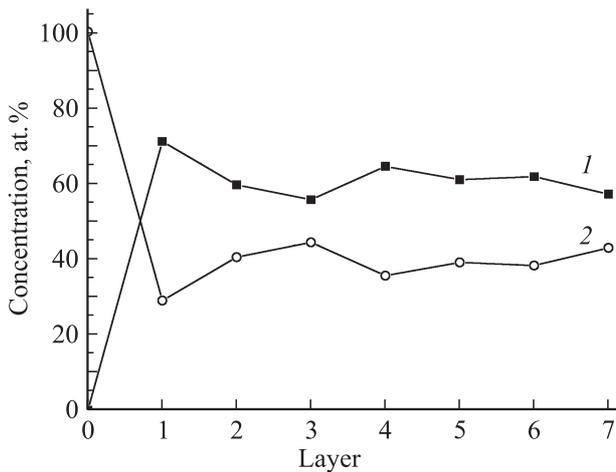


Рис. 3. Распределение атомов Cu (1) и Pd (2) по толщине пленки твердого раствора при 600 К.

ных отжигов свидетельствуют о формировании в пленке неупорядоченного твердого раствора (рис. 2, *b*). В то же время на рис. 1, *c* (выделены ячейки *C* и *D*) можно видеть проявление зародышей β -фазы. Отметим, что при эпитаксиальном росте пленок этого сплава [25] методом просвечивающей электронной микроскопии были выявлены лишь тонкие пластинки β -фазы, относительный объем которой в сплаве был незначительным.

На рис. 3 приведено распределение атомов Cu и Pd по толщине пленки твердого раствора. Из него следует, что состав верхнего слоя подложки Pd не изменился; в первом слое пленки концентрация атомов Cu достигает 71 at.%; в последующих слоях пленки концентрация Cu составляет 58 ± 3 at.%. Увеличение концентрации меди, повышающее величину размерного несоответствия, может иметь только сегрегационную природу, т.е. быть результатом наблюдаемого систематического отторжения атомов Pd на фронт роста. Это можно объяснить меньшей величиной поверхностной энергии кристаллов Pd в сравнении с Cu [26]. Дополнительный отжиг при температурах 800 и 1000 К не приводит к существенному изменению распределения компонентов во внутренних слоях пленки.

Для гетеросистемы (60 at.% Cu–40 at.% Pd)/Pd расчетная величина размерного несоответствия (при выполнении правила Вегарда) составляет -0.043 , и поэтому вполне закономерна была бы упругая компенсация размерного несоответствия до толщины пленки около пяти слоев, оцененной по [27]. Однако, согласно ФРРА (рис. 2, *b*), пленка после дополнительного отжига имеет ГЦК-структуру с параметром решетки $a \approx 3.87$ Å (ожидаемое значение для неупорядоченного твердого раствора данной концентрации в массивном кристалле составляет 3.73 Å), что обеспечивает практически нулевую величину размерного несоответствия. Из ФРРА только первого монослоя следует, что его параметр решетки равен приблизительно 3.9 Å (при ожидаемом значении 3.70 Å для кристалла соответствующего твер-

дого раствора). Таким образом, для образовавшегося состава первого монослоя расчетная величина размерного несоответствия (при выполнении правила Вегарда) на МГ составляет -0.053 , а между первым слоем и пленкой твердого раствора — около 0.046.

В то время как упругая деформация пленки Ni на (001)Pd приводит к формированию гранецентрированной тетрагональной решетки ($a = 0.371$ nm, $c = 0.322$ nm) [13], исследуемая пленка твердого раствора имеет ГЦК-решетку с параметром, большим, чем ожидается для объемного образца такого же состава при выполнении правила Вегарда. Это может указывать на

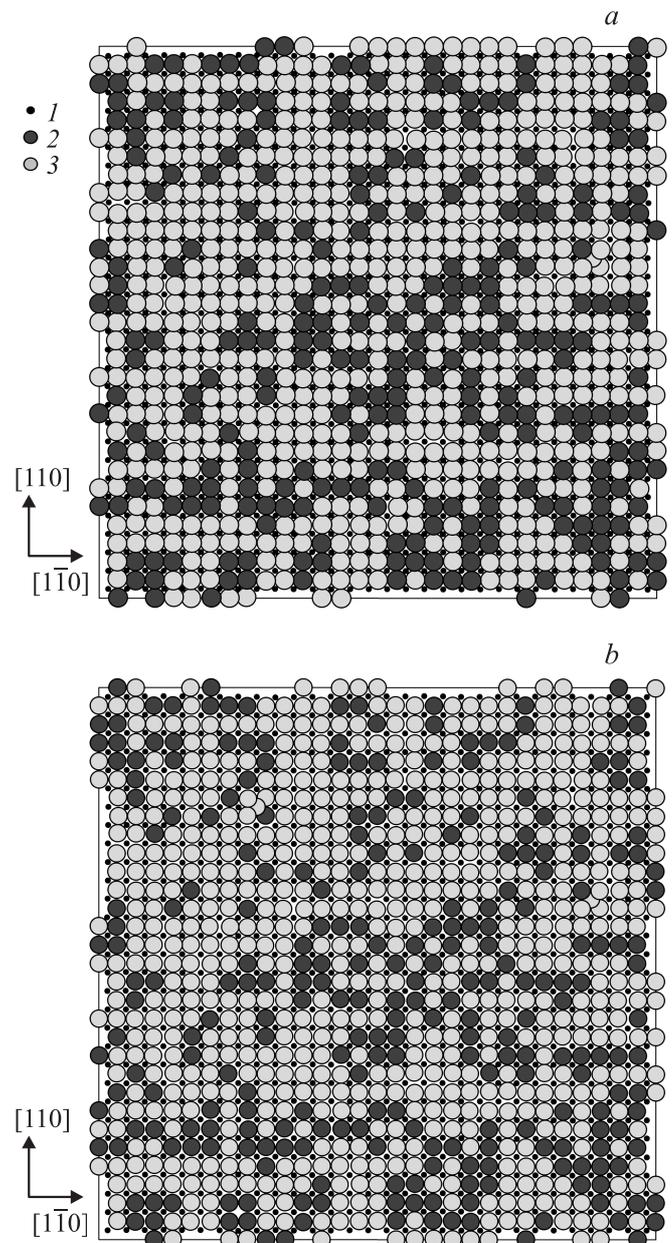


Рис. 4. Меофазная граница исследуемой гетеросистемы при $T = 600$ К (*a*) и после отжига при $T = 800$ и 1000 К (*b*). 1 и 2 — атомы Pd в подложке и в первом слое пленки соответственно, 3 — атомы Cu в первом слое пленки.

сильное отклонение от этого правила в связи с большим различием размеров атомов, что и обеспечивает практически нулевую величину размерного несоответствия между пленкой и монослойной твердорастворной фазой.

На рис. 4 представлена МГ системы после нанесения 5 ML при $T = 600$ К (а) и после отжига при температурах 800 и 1000 К (b). Из рисунка видно, что в обоих случаях происходит группировка атомов одинакового сорта. Сравнение рис. 4, а и b позволяет сделать вывод об отсутствии существенных изменений на МГ в ходе дополнительного отжига. На МГ нет следов дислокаций, сопряжение практически полностью когерентное. В целом, мы можем констатировать, что в данной системе имеет место слоевой рост по механизму ФМ.

Рис. 5 иллюстрирует две стадии роста пленки при $T = 1000$ К. Из него следует, что здесь также реализуется слоевой рост по механизму ФМ и уже на начальных стадиях происходит активный обмен атомов Cu первого слоя пленки и атомов Pd верхнего слоя подложки. Сплошность пленки наступает после нанесения 1.3 ML. На рис. 6, а показано изменение количества атомов Cu в верхнем слое подложки: оно достигает своей максимальной величины после нанесения 1.3 ML и при дальнейшем росте пленки не увеличивается. Таким образом, верхний слой подложки представляет собой эпитаксиально-стабилизированную монослойную фазу твердого раствора 35 at.% Cu–65 at.% Pd. Как показано в [13], промежуточная монослойная твердорастворная фаза на основе верхнего слоя подложки позволяет частично скомпенсировать размерное несоответствие в гетеросистемах, где оно относительно велико. По мере формирования второго слоя пленки происходит обмен

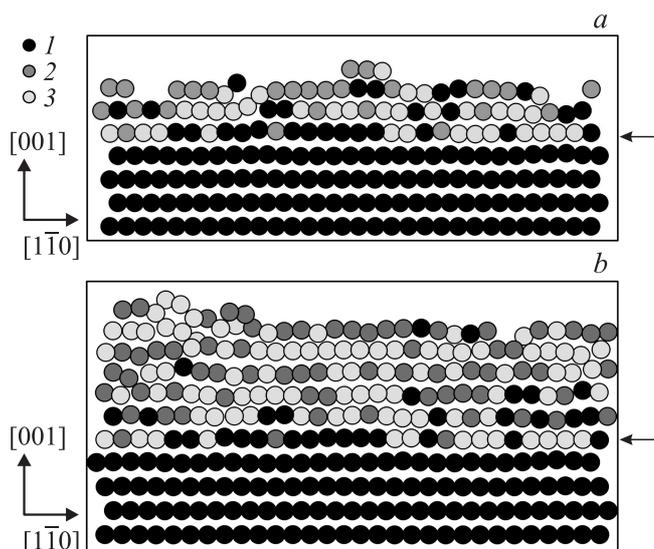


Рис. 5. Проекция двух соседних плоскостей (110) гетеросистемы на момент нанесения 2 (а) и 5 ML (b) при $T = 1000$ К (масштаб вдоль вертикального направления увеличен в 2 раза, стрелкой показан верхний слой подложки). 1 и 2 — атомы Pd, поступающие из подложки и потока соответственно, 3 — атомы Cu.

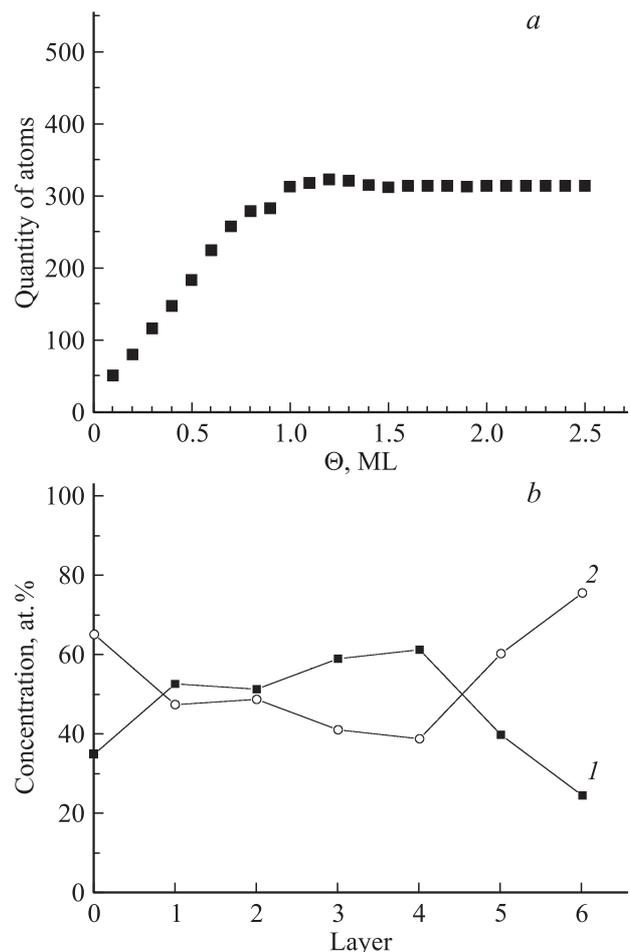


Рис. 6. Изменение количества атомов Cu в верхнем слое подложки (а), распределение атомов Cu (1) и Pd (2) по толщине пленки твердого раствора при температуре 1000 К (b).

атомов Pd из первого слоя и атомов Cu из второго (растущего) слоя, при этом в обмене участвуют преимущественно атомы Pd из подложки, перешедшие в первый слой пленки. Этот процесс повторяется при формировании последующих слоев пленки. В целом процесс выглядит как конденсационно-стимулированная диффузия (по Косевичу [28]).

Распределение атомов Cu и Pd по толщине шестислойной пленки приведено на рис. 6, b, из которого следует, что в результате обмена атомов Pd из первого слоя и атомов Cu из последующих слоев образуется пленка твердого раствора 56 at.% Cu–44 at.% Pd. В поверхностном слое концентрация Pd достигает 75 at.%. Ожидаемый для наблюдаемой концентрации компонентов однослойной эпитаксиально-стабилизированной фазы (исходя из объемного твердого раствора той же концентрации) параметр решетки равен 3.79 Å, тогда как параметр решетки, рассчитанный по ФРРА (рис. 7), составляет 3.89 Å. Следовательно, ожидаемое размерное несоответствие (при выполнении правила Вегарда) на МГ подложка–монослойная фаза должно со-

ставлять -0.026 . Ожидаемая расчетная величина параметра решетки для идеального кристалла с составом, соответствующим пленке твердого раствора, составляет 3.74 \AA . Но, согласно ФРРА, пленка твердого раствора имеет ГЦК-структуру с параметром $a \approx 3.88 \text{ \AA}$, что обеспечивает практически нулевую величину размерного несоответствия на МГ монослойная фаза–пленка (расчетное размерное несоответствие в этом случае составляет -0.04). Что касается монослойной фазы твердого раствора, то не исключается связь увеличения ее параметра также с отклонением от правила Вегарда, хотя при обеих температурах его полная подстройка под решетку подложки вполне объяснима и с позиции упругой деформации.

На рис. 8 приведены функции радиального распределения атомов меди в пленках при разных температурах роста в сопоставлении с приведенными ранее общими ФРРА. Из рисунков следует, что имеет место практически полное совпадение кривых. Наблюдаемое смещение параметров твердого раствора в сторону параметров кристаллической решетки Pd можно объяснить микродеформационной подстройкой малоатомных кластеров субрешетки Cu к кластерам субрешетки Pd. Знак микродеформаций обусловлен тем, что подстройка

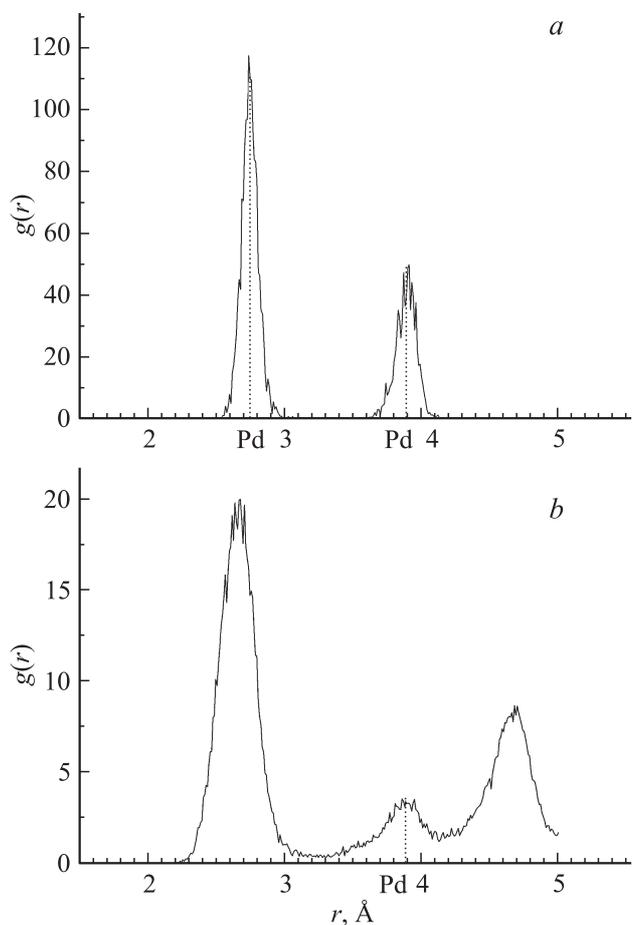


Рис. 7. Функции радиального распределения атомов монослойной фазы (a) и пленки (b) при $T = 1000 \text{ K}$.

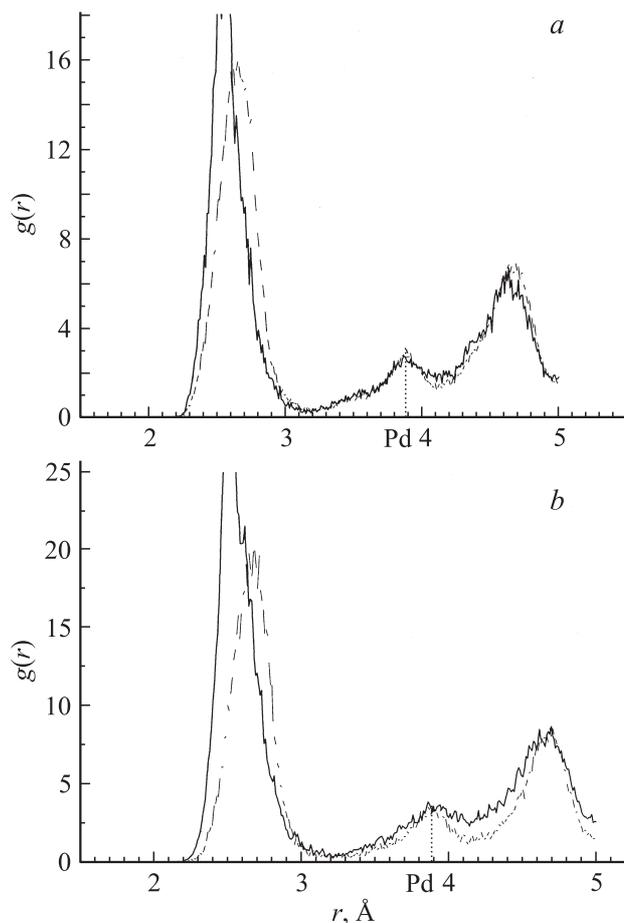


Рис. 8. Функции радиального распределения атомов меди (сплошные линии) в пленке твердого раствора при температуре роста 600 K (по окончании дополнительного отжига) (a) и 1000 K (b). Штриховыми линиями показаны функции радиального распределения всех атомов

кластеров Pd (с обратным знаком микродеформации) увеличивала бы энергию системы вследствие ангармонизма.

4. Заключение

При соответствии основным морфологическим признакам механизма Франка–Ван дер Мерве рост пленки твердого раствора $60 \text{ at.\% Cu} - 40 \text{ at.\% Pd}$ на $(001) \text{ Pd}$ при 600 K происходит с образованием переходного монослоя твердого раствора в первом слое пленки, концентрация которого существенно отличается от концентрации остальных слоев пленки, при 1000 K — с формированием монослойной твердорастворной фазы на основе верхнего слоя подложки. Выявлено практически полное совпадение ФРРА выделенных субрешеток Cu и Pd в твердом растворе. В отличие от роста однокомпонентной пленки наблюдаемое отклонение от правила Вегарда обеспечивает когерентное сопряжение кристаллических решеток пленки и подложки. При используемых пара-

метрах процесса роста β -фаза, предсказываемая равновесной диаграммой состояния, не образуется.

Список литературы

- [1] А.В.Бугаков, В.М. Иевлев. Поверхность. Физика, химия, механика 7, 97 (1994).
- [2] А.В. Бугаков, В.М. Иевлев. Поверхность. Физика, химия, механика 7, 24 (1994).
- [3] А.В. Бугаков, В.М. Иевлев. Поверхность. Физика, химия, механика 12, 112 (1994).
- [4] C. Su, H.Y. Ho, C.S. Shern, R.H. Chen. *Thin Solid Films* **425**, 139 (2003).
- [5] W.G. Cullen, P.N. First. *Surf. Sci.* **420**, 53 (1999).
- [6] G.W. Graham, P.J. Schmitz, P.A. Thiel. *Phys. Rev. B* **41**, 3353 (1990).
- [7] G. Gilarowski, H. Niehus. *Surf. Sci.* **436**, 107 (1999).
- [8] M.J. Bischoff, T. Yamada, A.J. Quinn, R.G.P. van der Kraan, H. van Kempen. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 246 102 (2001).
- [9] S. Prigge, H. Roux, E. Bauer. *Surf. Sci.* **107**, 101 (1981).
- [10] X.Z. Ji, Y. Tian, F. Jona. *Phys. Rev. B* **65**, 155 404 (2002).
- [11] В.М. Иевлев, А.С. Огнев, С.Б. Кушев, Д.А. Свиридов. *ФММ* 2, 114 (1990).
- [12] G.A. Rizzi, M. Petukhov, M. Sambì, G. Granozzi. *Surf. Sci.* **522**, 1 (2003).
- [13] А.В. Евтеев, В.М. Иевлев, А.Т. Косилов, А.С. Прижимов. *ФММ* **101**, 630 (2006).
- [14] А.В. Евтеев, А.Т. Косилов, С.А. Соляник. *ФТТ* **46**, 1723 (2004).
- [15] Ч.В. Копецкий, А.Н. Орлов, Л.К. Фионова. Границы зерен в чистых материалах. *Металлургия, М.* (1987). 158 с.
- [16] Y.S. Li, J. Quinn, H. Li, D. Tian, F. Jona, P.M. Marcus. *Phys. Rev. B* **44**, 8261 (1991).
- [17] B. Holst, M. Nohlen, K. Wandelt, W. Allison. *Surf. Sci.* **377–379**, 891 (1997).
- [18] J.A. Barnard, J.J. Ehrhardt. *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 4061 (1990).
- [19] В.М. Иевлев, А.А. Максименко, Е.К. Белоногов, А.И. Донцов, Н.Б. Горина, Н.Р. Рошан. *Перспективные материалы* 6, 293 (2008).
- [20] Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. *Машиностроение, М.* (1996). Т. 2. С. 290.
- [21] L. Verlet. *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [22] S.M. Foiles. *Phys. Rev. B* **32**, 3409 (1985).
- [23] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee. *J. Cryst. Growth* **27**, 118 (1974).
- [24] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. *Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов. Атомиздат, М.* (1978). 352 с.
- [25] В.М. Иевлев, Е.К. Белоногов, А.А. Максименко. *ФММ* **105**, 608 (2008).
- [26] J.D. Rittner, S.M. Foiles, D.N. Seidman. *Phys. Rev. B* **50**, 12004 (1994).
- [27] W.A. Jesser, D. Kuhlmann-Wilsdorf. *Phys. Status Solidi* **19**, 95 (1967).
- [28] В.М. Косевич, С.М. Космачев, М.В. Карповский. *Поверхность. Физика, химия, механика* 8, 151 (1986).