

# **Relatório Final de Iniciação Científica**

## **PIBIC/CNPq-PRP/UNICAMP**

### **“Estudo da superfície de ZnO(0001) reconstruída em (1x1) e (2x2) via Difração de Fotoelétrons”**

Aluno: Iago Aédon Silva Prior - RA:141744

Orientador: Prof. Abner de Siervo

Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física “Gleb Wataghin” -  
UNICAMP

#### **Resumo**

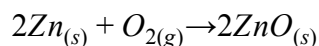
O óxido de Zinco (ZnO) é um material que possui várias aplicações importantes como em optoeletrônica. A estrutura a ser estudada é a wurtzita na direção (0001) terminada em Zn, e com reconstruções (1x1) e (2x2) da estrutura. Há poucos estudos do ZnO na literatura, em particular para a reconstrução (2x2), e estudar essas reconstruções serão de grande valia para outros projetos desenvolvidos no grupo. Neste projeto, iremos utilizar a técnica de difração de fotoelétrons excitados por fótons de raios X (PED ou XPD) para realizar a determinação estrutural e comparar as reconstruções (1x1) e (2x2).

#### **1-Introdução e Objetivos:**

Uma maneira eficiente de se estudar a estrutura eletrônica e atômica de um material é “colidir” partículas com o mesmo e investigar as propriedades das partículas que são emitidas. As partículas iniciais podem ou não ser do mesmo tipo das que saem (por exemplo, incidir fótons e medir os fotoelétrons emitidos). Usaremos esse método para estudar a superfície do material alvo, o ZnO, descobrir sua composição química, estrutura geométrica e propriedades eletrônicas da superfície.

Para o nosso caso, utilizaremos a técnica de PED (Photoelectron Diffraction) e teremos as partículas iniciais sendo fótons de baixa energia (1253.6 eV ou 1486.6 eV); o alvo feito de material de óxido de Zinco(ZnO), um sólido com uma banda proibida de energia (gap) de 3.6 eV e elétrons sendo emitidos que vão chegar no detector.

O óxido de zinco é um composto químico inorgânico de cor branca em formato de pó sendo insolúvel em água, com fórmula molecular dada por ZnO, sendo produto da corrosão do zinco em atmosfera relativamente seca:



É amplamente utilizado como aditivo em vários materiais e produtos como borracha, plástico, cerâmica, vidro, lubrificantes, etc.

Seu cristal é um semiconductor do grupo II-IV, e possui boas propriedades como sendo um bom material transparente, alta mobilidade de elétrons, largura de banda larga e possui luminescência à temperatura ambiente. A sua massa molar é de 81.4084 g/mol, seu ponto de fusão de 2248.15 K e um GAP de aproximadamente 3.37 eV. Possui várias aplicações como em eletrônicos como transistores de filmes finos e diodos emissores de luz. Uma de suas estruturas é uma rede hexagonal em formato de wurtzita, onde possui sítios tetraédricos.

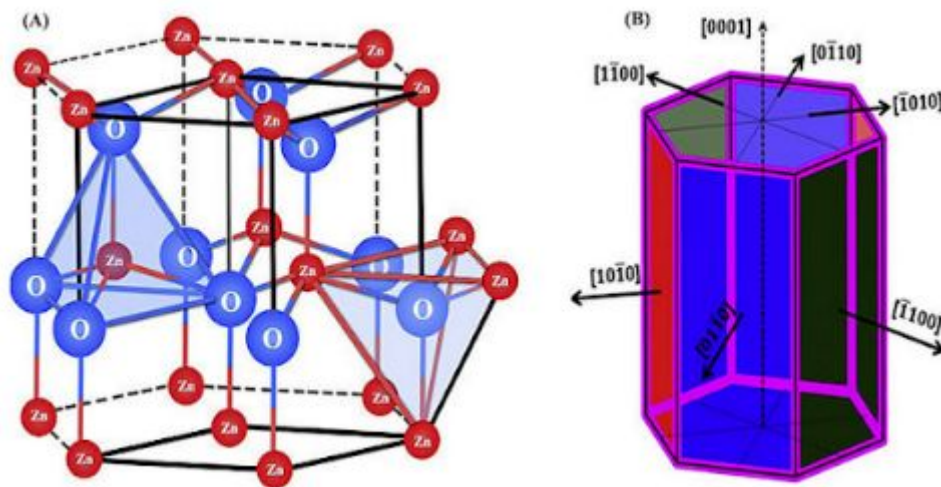


Figura 1. Estrutura hexagonal wurtzita de ZnO e seus respectivos sítios tetraédricos representados em (A) e suas respectivas direções cristalográficas representadas em (B).

## 2- Materiais e Métodos:

### 2.1-Técnica de PED (Photoelectron Diffraction):

No experimento de PED, o fóton incidente interage com o material, podendo ocorrer emissão de elétrons e fluorescência de raios-X. No caso da emissão de elétrons, dois tipos de mecanismos contribuem para emitir elétrons, que são o efeito fotoelétrico e a emissão de elétrons Auger. Devido ao curto livre caminho médio (IMFP), somente os elétrons emitidos próximos da superfície conseguem sair para o vácuo e serem detectados. Por esta razão essa técnica é sensível à superfície. Esse elétron ao interagir com o material ele pode sofrer espalhamento elástico e inelástico. Para os experimentos em questão, estaremos interessados apenas nos elétrons que sofrem espalhamento elástico (produzem um pico de fotoemissão). Estes podem ser simples, logo no primeiro potencial espalhador e chegar ao detector, ou podem sofrer múltiplos espalhamentos elásticos com os átomos de seu entorno e chegar ao detector com um desvio de fase. Então ao chegar ao detector após sofrer os espalhamentos elásticos, esses elétrons carregam informação do potencial

espalhador e da estrutura do material em que ele sofreu espalhamento. Já o espalhamento inelástico vai contribuir para o background não chegando a ter importância no experimento, só contribuindo para aumentar um sinal de fundo (background). O elétron pode ter o comportamento de partícula-onda, então se olharmos para o caso do elétron como uma onda propagando, chegarão ao detector elétrons com espalhamentos simples e múltiplos, esses elétrons chegarão com diferentes amplitudes e fases e formarão um padrão de interferência construtiva ou destrutiva. Ocorre então uma modulação na intensidade observada no analisador de elétrons em função da energia cinética e direção de emissão dos elétrons. A este padrão de interferência chamamos convencionalmente de padrão de difração de fotoelétrons ou elétrons Auger (dependendo da natureza do pico detectado).

## 2.2- Procedimento Experimental:

O procedimento experimental consiste em se ter uma fonte de raios X, um ambiente de ultra-alto vácuo (UHV) e um analisador de elétrons. A técnica de PED consiste em medir a intensidade dos elétrons que chegam ao analisador de elétrons através de uma varredura em ângulo ou em energia, obtendo um padrão de difração experimental. Nosso grupo realiza a varredura em ângulo, onde se fixa a energia do fóton incidente e varia-se a posição angular da amostra de forma polar  $\theta$  e azimuthal  $\phi$ .

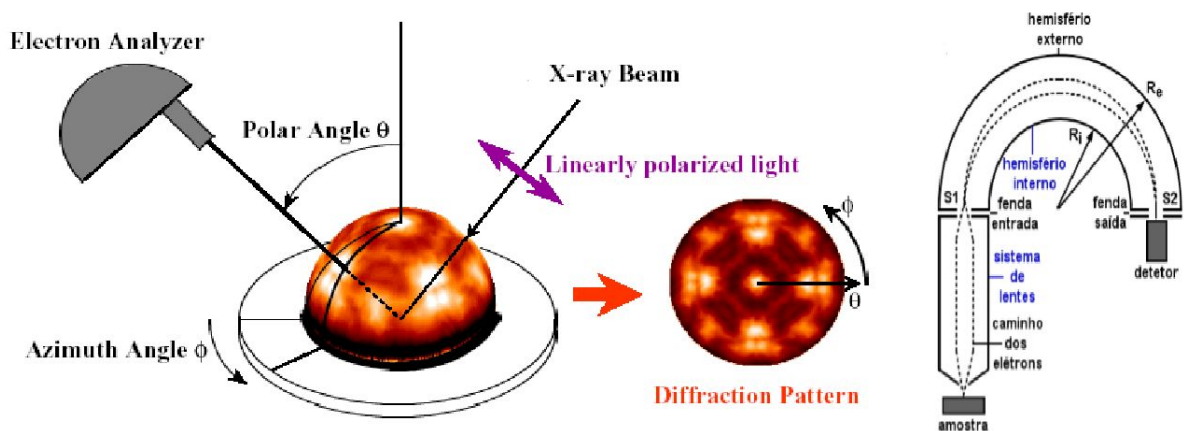


Figura 2. Esquema representativo do experimento de PED obtendo um padrão de difração após passar pelo analisador de elétrons.

Os raios X podem ser gerados por um tubo de raios X ou através de radiação síncrotron. O vácuo é importante para evitar que os elétrons emitidos do material se choquem com outras partículas antes de chegar ao detector e principalmente para manter limpa e inalterada a superfície analisada.

O analisador de elétrons utilizado é o analisador hemisférico, onde os elétrons entram pelo sistema de lentes e são focalizados na fenda de entrada. Os elétrons chegam com certa energia cinética e devem percorrer o capacitor hemisférico saindo de S1 e chegando em S2, onde apenas elétrons com certo

intervalo de energia conseguem percorrer todo o caminho e chegar ao detector, os outros elétrons serão defletidos para hemisfério externo ou interno.

### 2.3- Código para PED:

Durante a técnica experimental, é obtido o padrão de difração experimental. Esse padrão de difração nos dá informação sobre o tipo de estrutura a ser estudada. Por outro lado, é extremamente difícil de se obter a informação a respeito da estrutura do material diretamente dos dados experimentais. O procedimento envolve simular um padrão de difração teórico pela proposição dos potenciais espalhadores e da estrutura e então comparar com os dados experimentais. Na simulação utilizamos o software MSCD [5] (Multiple Scattering Calculation of Diffraction). Propõe-se uma estrutura cristalina e um “cluster” de átomos. Realizam-se cálculos teóricos de espalhamento, obtendo ao final um padrão de difração que poderá ser comparado ao dado experimental. Para comparar o dado experimental com o teórico utiliza-se o fator-R (Reliability Factor). Esse fator-R avalia a qualidade do ajuste, o grau de confiabilidade em relação ao dado experimental. Em PED este é tipicamente definido como fator  $R_a$  e é dado como:

$$R_a = \frac{\sum_i (\chi_i^e - \chi_i^t)^2}{\sum_i (\chi_i^e)^2 + (\chi_i^t)^2}, \text{ com } 0 \leq R_a \leq 2.$$

Se  $R_a \rightarrow 0$  o ajuste é considerado perfeito.

Se  $0.5 \leq R_a \leq 1$ , o modelo estrutural provavelmente não corresponde à estrutura experimental.

Se  $R_a \rightarrow 2$  indica anti-correlação.

### 2.4- Simulação do ZnO(0001):

A simulação do ZnO foi feita utilizando o pacote MSCD, um cluster de formato elipsoidal com aproximadamente 250 átomos. Esse cluster é construído camada por camada no input do código de forma bidimensional, formando vários planos atômicos com uma distância entre eles que ao juntar todos os planos, forma-se o cluster tridimensional.

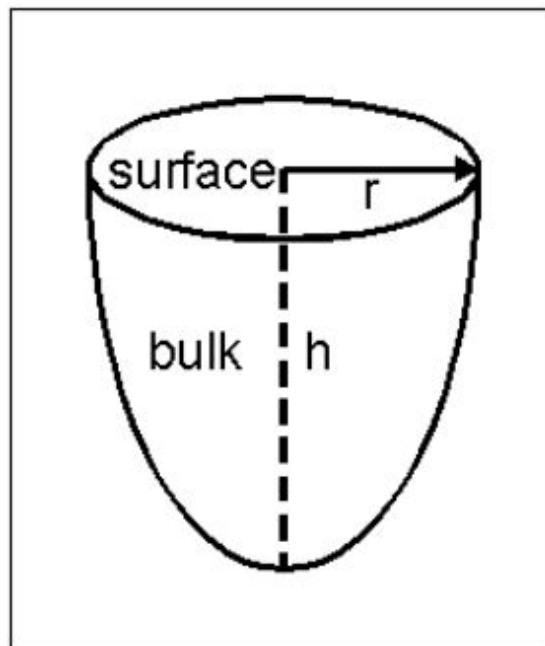


Figura 3. Desenho ilustrativo mostrando o formato e o tamanho do cluster.

Uma rede é dita simétrica, se ao realizarmos operações de translação, rotação ou reflexão da rede, a estrutura cristalina é transformada nela própria respeitando a lei de simetria das redes. Para construir cada camada, o MSCD possui regras bem definidas, buscando respeitar as leis de simetria do cristal. Cada camada que o MSCD constrói se chama camada lógica e às vezes é necessário mais que uma camada lógica para se construir uma camada física que é a camada completa pertencente ao plano escolhido. Vamos definir então as regras em relação à cada camada lógica plana bidimensional com eixos x e y.

#### Regras do MSCD:

- Definir um vetor  $\vec{a}_1$  com certo ângulo  $\theta_1$  em relação à x.
- Definir um vetor  $\vec{a}_2$  com certo ângulo  $\theta_2$  em relação à x.
- Definir um vetor  $\vec{a}_3$  que será a origem do par de vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  com certo ângulo  $\theta_3$  em relação à x.
- Definir a distância  $d$  em relação ao plano anterior.

Experimentalmente foram observadas duas reconstruções diferentes ((1x1) e (2x2)) que eram dependentes da metodologia de preparação da amostra (em UHV ou em atmosfera de  $O_2$ ).

Foram feitas duas construções de redes, a (1x1) e (2x2) na direção (0001), com o intuito de compará-las.

O input do código além de possuir informação de todas as camadas lógicas utilizadas para se construir as camadas físicas da estrutura a ser estudada seguindo a regra apresentada, possui outros parâmetros a serem levados em consideração sendo que os mais importantes são o raio do cluster, profundidade do cluster, número de camadas lógicas usadas para construir o cluster, o parâmetro de rede, o ângulo de aceitação, o número de camadas emitindo, distâncias interplanares( $d_{12}, d_{23}, d_{34}$ , etc) e o número de átomos utilizados para construir o cluster. Esses parâmetros são os principais influenciadores no fator  $R_a$  e devem ser otimizados a fim de se obter o melhor resultado.

#### 2.4.1- Estrutura de ZnO(1X1):

A estrutura ZnO (1x1) na direção (0001) possui 4 camadas físicas que se repetem periodicamente, como podemos ver na figura 4.

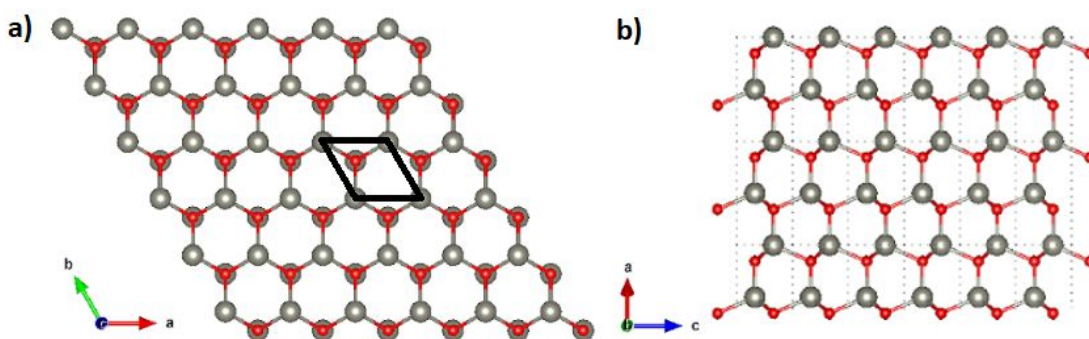


Figura 4. Estrutura de ZnO 1x1 vista na direção (0001) em **a)**, e vista lateralmente em **b)**. Onde as esferas vermelhas são o O e as cinzas são o Zn, com a superfície terminada em Zn. E a linha preta indica a superfície reconstruída em 1x1.

#### 2.4.2- Estrutura de ZnO(2X2):

No estudo da estrutura ZnO(2x2) na direção(0001) há uma vacância de oxigênio na primeira camada, e há várias possibilidades de modelos que possam ser criados e testados a fim de obter a estrutura que corresponda ao dado experimental.

Devido a estrutura possuir buracos na primeira camada, podemos ter estruturas com terminações em Zn-A ou Zn-B.



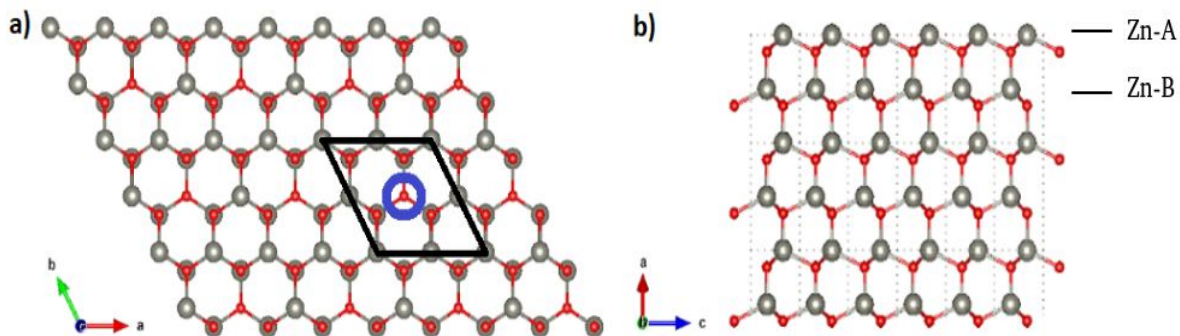


Figura 5. Estrutura de ZnO (2x2) onde as esferas vermelhas são o O e as cinzas são o Zn. Em **a)** temos a vista na direção (0001) com a linha preta indicando a primeira camada reconstruída em 2x2 com uma vacância de Zinco no centro representada pelo círculo em azul. Em **b)** é vista lateralmente podendo a estrutura ser terminada em Zn-A ou Zn-B.

Devido a estrutura possuir buracos na primeira camada, temos 8 combinações possíveis de se montar a primeira camada tanto na terminação em Zn-A como em Zn-B. E também temos que as configurações 1,3,5 e 7 possuem uma estrutura com preferência a formar triângulos completos enquanto as configurações 2,4,6 e 8 formam triângulos incompletos.

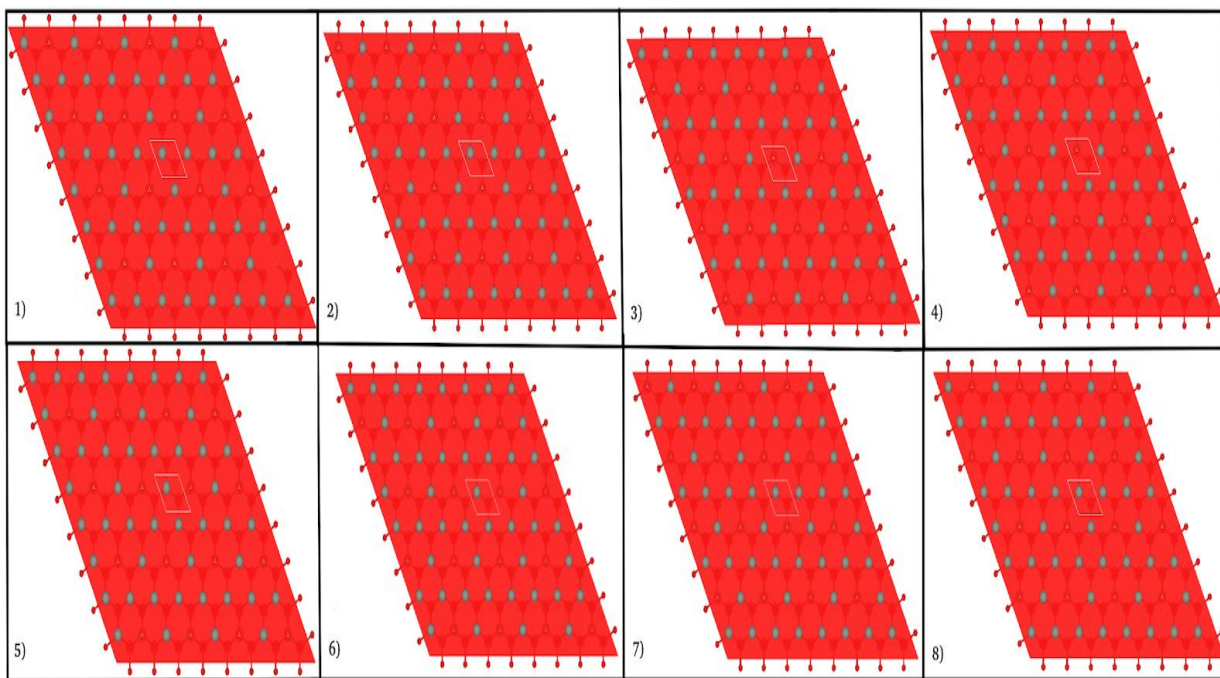


Figura 6. Todas as 8 possíveis configurações da primeira camada de Zn da estrutura terminada em Zn-A.

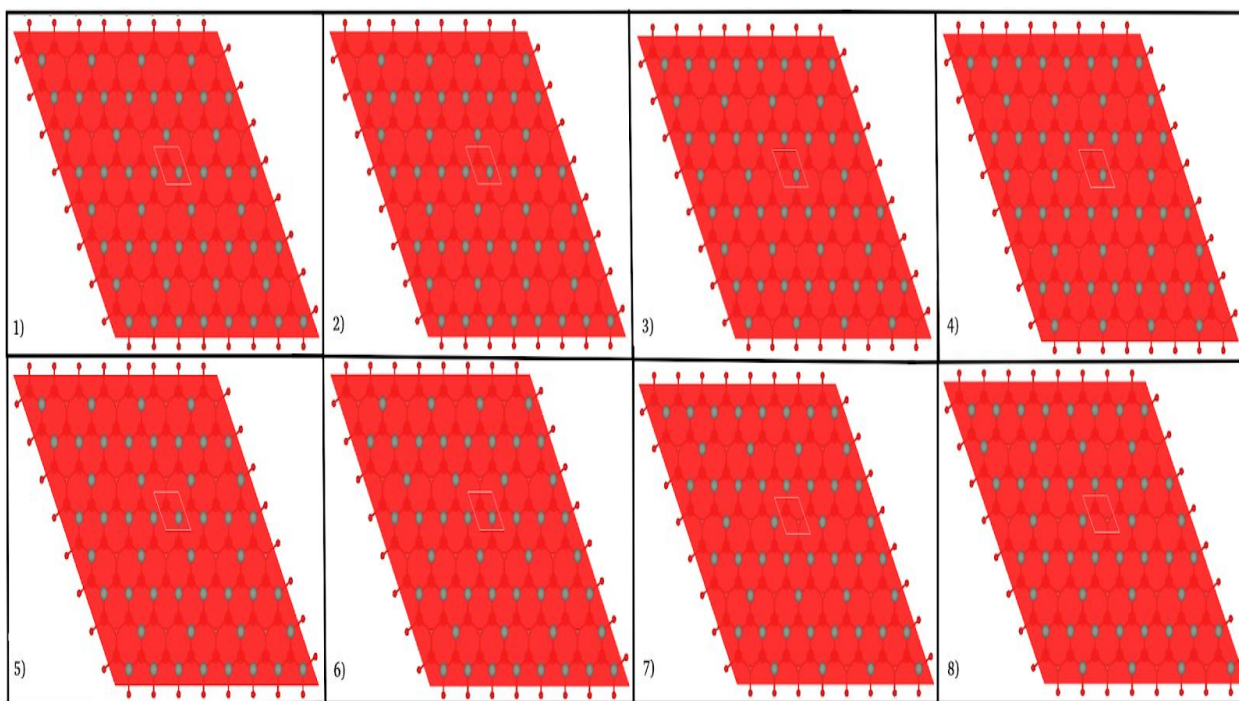


Figura 7. Todas as 8 possíveis configurações da primeira camada de Zn da estrutura terminada em Zn-B.

### 3- Resultados:

Os resultados encontrados comparam o dado experimental com o teórico calculado. Com o intuito de encontrar a estrutura mais próxima dos dados experimentais, foram feitas relaxações nas distâncias interplanares das estruturas estudadas, diminuindo assim o fator  $R_a$  em relação ao bulk. Ao se encontrar o menor fator  $R_a$ , podemos comparar as distâncias interplanares obtidas com a literatura.

Tabela 1. Comparação entre as distâncias interplanares dos resultados obtidos com a literatura e suas respectivas porcentagens de relaxação.

	$d_{12}$	relax.	$d_{23}$	relax.	$d_{34}$	relax.
Bulk <sup>(a)</sup>	0.640		2.0100		0.6400	
(1x1) <sup>(a)</sup>	0.460	-28,12%	2.1200	+5,47%	0.5800	-9,37%
(1x1) <sup>(b)</sup>	0.430	-32,81%	2.1460	+6,46%	0.5280	-17,5%
(1x1) <sup>(c)</sup>	0.460	-28,12%	2.1100	+4,97%	0.5800	-9,37%



(1x1) <sup>(d)</sup>	0.430	-32,81%	2.1500	+6,96%		
(2x2) <sup>(a)</sup>	0.250	-60,93%	2.0300	+0,99%	0.6500	+1,56%
Zn vacancy <sup>(a)</sup>	0.272	-57,5%	2.0420	+1,59%	0.6520	+1,87%

Onde: (a) foram resultados obtidos por cálculos de DFT por Pal et. al (Ref. 1).

(b) obtidos por cálculos de DFT por Kresse et. al (Ref. 2).

(c) resultados do PBE de Meyer e Marx (Ref. 3).

(d) resultados do PBE de Carlsson (Ref. 4).

### 3.1- Superfície ZnO(0001) 1x1:

Para simular a superfície de ZnO(0001) (1x1), utilizamos um script que roda vários inputs ao mesmo tempo, sendo que em cada input escolhe-se 1 ou 2 parâmetros variáveis, enquanto os outros valores permanecem constantes e no final obtém-se um fator  $R_a$  para cada input. Primeiro faz-se uma otimização de vários parâmetros relevantes com o intuito de diminuir o fator  $R_a$ . Após isso continua-se a otimização fazendo relaxações das distâncias interplanares, escolhendo então 2 parâmetros de uma vez como, por exemplo, escolher  $d_{12}$  e  $d_{23}$ . Ao rodar o script, obtemos no final 3 variáveis ( $d_{12}$ ,  $d_{23}$ ,  $R_a$ ) que formam um gráfico tridimensional com tendências a formar um poço. Então podemos com esses dados fazer um plot de gráfico de superfícies das distâncias interplanares relaxadas em função do fator  $R_a$ , e nesses gráficos o poço de mínimo corresponde ao menor fator  $R_a$ , como podemos ver na figura 8.

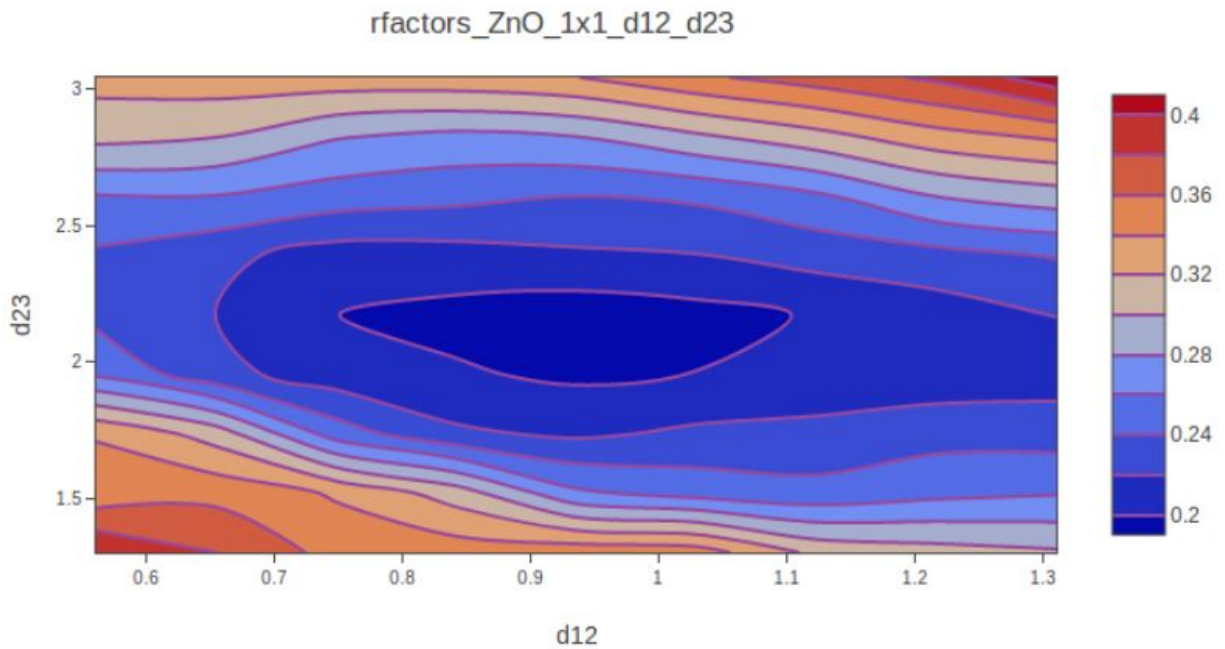


Figura 8. Plot de gráfico de contorno de superfícies com relaxação feita nas distâncias interplanares  $d_{12}$  e  $d_{23}$ , com o eixo z representando o fator  $R_a$ .

Além desse plot, foram realizados mais outros 6 plots. As relaxações seguem a seguinte ordem: 1°:  $d_{12}$  e  $d_{23}$ , 2°:  $d_{34}$  e  $d_{45}$ , 3°:  $d_{56}$  e  $d_{67}$ , 4°:  $d_{12}$  e  $d_{23}$ , 5°:  $d_{34}$  e  $d_{45}$ , 6°:  $d_{56}$  e  $d_{67}$ , 7°:  $d_{12}$  e  $d_{23}$ . Foi necessário relaxar de novo as mesmas camadas, pois quando se relaxa de novo faz diminuir cada vez mais o fator  $R_a$ , pois as relaxações vão aproximando cada vez mais da estrutura real.

Podemos ver na figura 9, a comparação entre os clusters com ou sem relaxação.

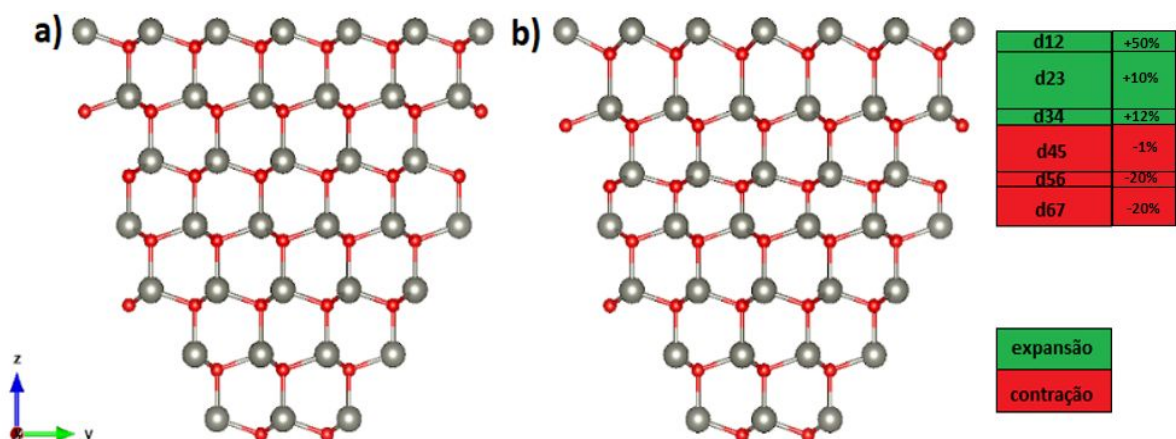


Figura 9. Clusteres obtidos da estrutura de ZnO(1x1), onde em **a)** representa o bulk e em **b)** o cluster obtido através de relaxações em suas distâncias interplanares e suas porcentagens (vista lateral).

Foram realizadas no total 6 relaxações e obtidas 3 expansões nas primeiras camadas e 3 contrações nas próximas camadas.

A figura 10 mostra os padrões de difração obtidos, comparando o dado experimental(1x1) com o bulk(1x1) e o com a relaxação(1x1).

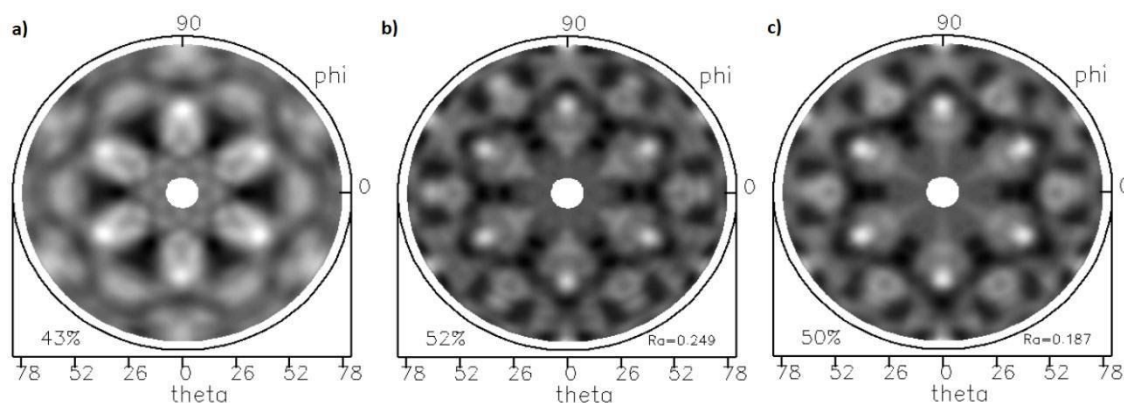


Figura 10. Padrão de difração obtido da estrutura ZnO(1x1) onde o padrão em **a)** representa o dado experimental, em **b)** representa a simulação da superfície considerando as distâncias interplanares de volume e em **c)** com as relaxações feitas.

Com isso seguem os resultados na tabela 2.

Tabela 2. Resultados obtidos do fator  $R_a$  do bulk e da estrutura relaxada com suas respectivas distâncias interplanares comparadas com a literatura e porcentagens de relaxação.

	$d_{12}$	$d_{12}$ lit. <sup>(a)</sup>	relax.	$d_{23}$	$d_{23}$ lit. <sup>(a)</sup>	relax.	$d_{34}$	$d_{34}$ lit. <sup>(a)</sup>	relax.	$R_a$
Bulk	0.62 4	0.640		1.9760	2.0100		0.6240	0.6400		0.24 9
(1x1)	0.93 6	0.460	+50%	2.1736	2.1200	+10%	0.6988	0.5800	+12%	0.18 7

### 3.2- Superfície ZnO(0001) 2x2:

Para a superfície de ZnO(0001) 2x2, utilizamos o mesmo script que foi utilizado na 1x1. Foram realizados cálculos para as 8 possíveis configurações com as terminações em Zn-A e Zn-B a fim de encontrar o menor fator  $R_a$ . Em todos os cálculos foram feitas as otimizações e as relaxações nas distâncias interplanares.

Tabela 3. Resultados obtidos do fator  $R_a$  de todas as possíveis configurações das estruturas terminadas em Zn-A e Zn-B com suas respectivas distâncias interplanares comparadas com a literatura.

Terminação	configuração	$d_{12}$	$d_{12}$ lit. <sup>(a)</sup>	$d_{23}$	$d_{23}$ lit. <sup>(a)</sup>	$R_a$
Zn-A	1	0.9484	0.2500	1.9760	2.0300	0.1904
Zn-A	2	0.9484	0.2500	1.9760	2.0300	0.1925
Zn-A	3	0.9984	0.2500	1.9760	2.0300	0.2403
Zn-A	4	0.8985	0.2500	2.0748	2.0300	0.1955
Zn-A(bulk)	5	0.6240	0.2500	1.9760	2.0300	0.1739
Zn-A	5	0.8985	0.2500	1.9760	2.0300	0.1392
Zn-A	6	0.9984	0.2500	1.9760	2.0300	0.1783
Zn-A	7	0.9484	0.2500	1.9760	2.0300	0.1892
Zn-A	8	0.9484	0.2500	1.9760	2.0300	0.1889
Zn-B	1	0.8985	0.2500	1.8772	2.0300	0.2072
Zn-B	2	0.9484	0.2500	1.9760	2.0300	0.2308
Zn-B	3	0.9484	0.2500	1.9760	2.0300	0.2049
Zn-B	4	0.9484	0.2500	1.9760	2.0300	0.2075
Zn-B	5	0.8985	0.2500	2.0748	2.0300	0.2119
Zn-B	6	0.9484	0.2500	1.9760	2.0300	0.2468
Zn-B	7	0.9484	0.2500	1.9760	2.0300	0.2015
Zn-B	8	0.9484	0.2500	1.9760	2.0300	0.2048

Após as relaxações serem feitas, o menor fator  $R_a$  encontrado foi o da configuração 5 com terminação Zn-A. Segue na figura 11 para este resultado obtido o plot de gráfico de superfície.

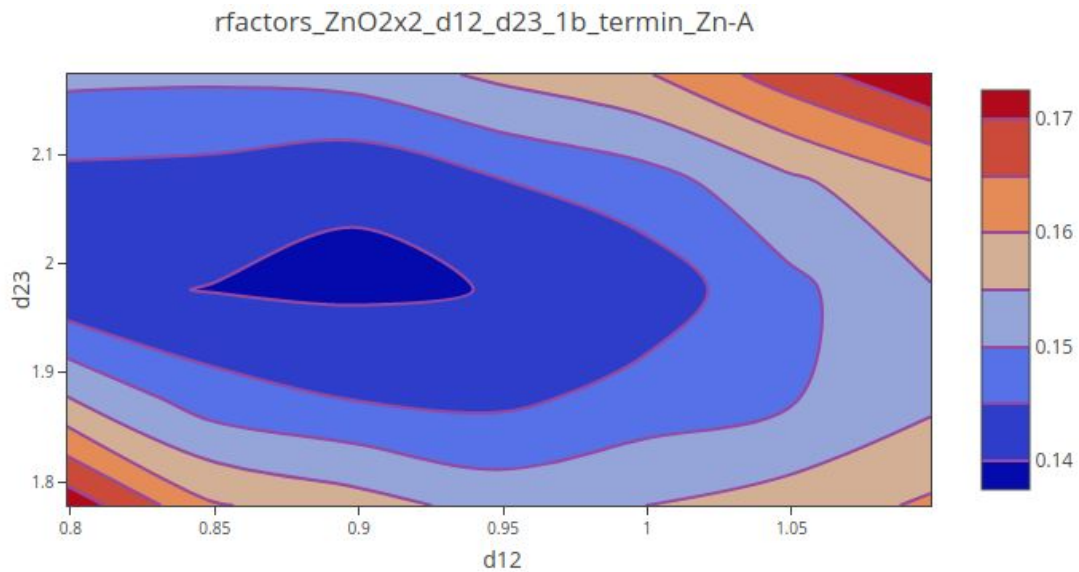


Figura 11. Plot de gráfico de contorno de superfícies com relaxação feita nas distâncias interplanares  $d_{12}$  e  $d_{23}$ , com o eixo z representando o fator  $R_a$ .

Devemos comparar então na configuração 5, o bulk com o resultado que sofreu relaxação. Na figura 12 temos essa comparação, onde essa configuração apresenta apenas uma expansão de 44% na distância entre as 2 primeiras camadas.

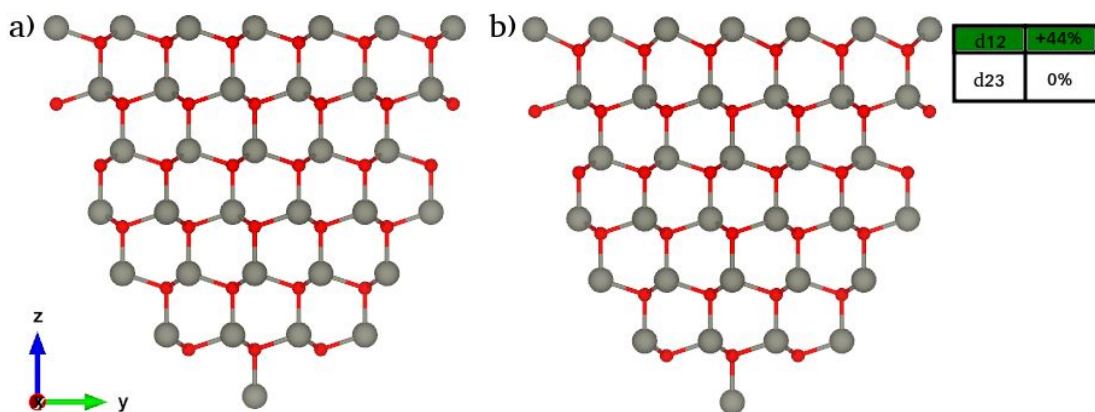


Figura 12. Clusteres obtidos da estrutura de ZnO(2x2), onde em **a)** representa o bulk e em **b)** o cluster obtido através de relaxações em suas distâncias interplanares e suas porcentagens (vista lateral).

A figura 13 mostra os padrões de difração obtidos, comparando o dado experimental(2x2) com o bulk(2x2) e com o relaxado(2x2).



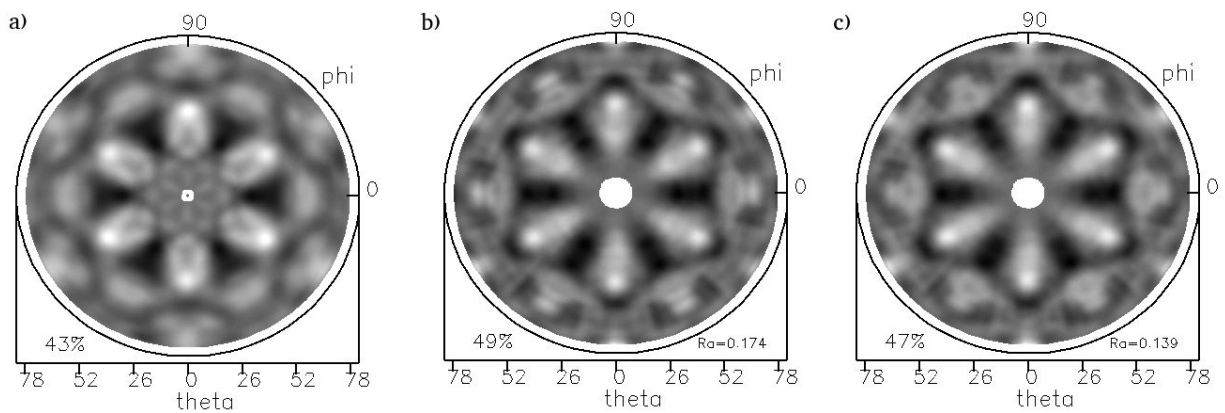


Figura 13. Padrão de difração obtido da estrutura ZnO(2x2) onde o padrão em **a)** representa o dado experimental, em **b)** representa a simulação da superfície considerando as distâncias interplanares de volume e em **c)** com as relaxações feitas.

#### 4- Conclusão:

Os resultados obtidos para a ZnO(1x1) mostram que o fator  $R_a$  melhorou de 0.249 para 0.187 quando foram feitas as 6 relaxações, se aproximando mais do resultado experimental, portanto da estrutura real. Porém comparando as distâncias interplanares obtidas com a literatura, mesmo com a melhora do fator  $R_a$ , as distâncias interplanares  $d_{12}$  se distanciam um pouco do esperado, pois na literatura sempre ocorre contração em torno dos 27%, e no nosso caso ocorreu expansão de 50%. Este resultado ainda está sob investigação. Uma possibilidade que encontramos é de hidrogenação da superfície, visto que na câmara de vácuo em que preparamos o cristal para as medidas, sempre existe uma pressão residual de hidrogênio. Uma observação é que o nosso bulk possui um valor um pouco diferente do da literatura, pois utilizando o bulk da literatura, observou-se uma piora do fator  $R_a$ .

Para analisar os resultados obtidos para a ZnO(2x2), primeiro vamos salientar algumas observações.

A primeira observação a ser feita é assumir a hipótese de que não há buracos na primeira camada dos dados experimentais e a estrutura simulada possui buracos. Se não houvessem buracos na primeira camada, então o dado experimental da 2x2 seria idêntico ao da 1x1 e o valor do fator  $R_a$  seria piorado devido a estrutura simulada possuir buracos e a do dado experimental não, e então ocorreriam cálculos de difrações errados. E como faltam o mesmo número de buracos em todas as configurações, o fator  $R_a$  de todos seriam próximos.

A segunda observação é assumir a hipótese de que há buracos na primeira camada dos dados experimentais e as estruturas simuladas possuem os valores de todas as configurações próximos. Caso isso ocorresse haveria a

possibilidade da estrutura experimental possuir buracos e que a ordem das configurações não importa ou que não há buracos na primeira camada.

O resultado obtido para a ZnO(2x2) mostra então que há buracos na primeira camada realmente, que o dado experimental é realmente uma 2x2 com a estrutura possuindo terminação em Zn-A e que os buracos se organizam de acordo com a configuração 5, e essa configuração mostra que a estrutura possui preferência a formar triângulos completos.

## 5-Referências:

- <sup>1</sup>Pal, Jasper-Tönnies.Hack, and Pehlke, Phys. Rev. B 87, 085445 (2013).
- <sup>2</sup>G.Kresse, O.Dulub, and U. Diebold, Phys. Rev. B 68, 245409 (2003).
- <sup>3</sup>B.Meyer and D.Marx, Phys. Rev. B 67, 035403 (2003).
- <sup>4</sup>J.M. Carlsson, Comput. Mater. Sci. 22, 24 (2001).
- <sup>5</sup>“MSCD - Multiple Scattering Calculation of Diffraction” por Y. Chen, M.A. van Hove, C. S. Fadley, F. Bondino e R. Diez Muiño.  
([http://www.icts.hkbu.edu.hk/surfstructinfo/SurfStrucInfo\\_files/mscd/mscdpack.html](http://www.icts.hkbu.edu.hk/surfstructinfo/SurfStrucInfo_files/mscd/mscdpack.html))
- <sup>6</sup>A.Siervo e L.H. de Lima, Difração de Fotoeletrons. 2017.
- <sup>7</sup>L.H. de Lima, “Monocamadas sp<sup>2</sup> corrugadas e suas aplicações” (2014), Tese de Doutorado.
- <sup>8</sup>Notas de Aula do curso FI216/F015 – Tópicos de Física Experimental – Técnicas Experimentais Avançadas de Física de Superfícies.
- <sup>9</sup>S.Hüffner. Photoelectron Spectroscopy – Principles and Applications. 2<sup>nd</sup> Edition, Springer.
- <sup>10</sup>P.Hofmann. Surface Physics : An Introduction. Written and published by P.Hofmann. 2013.
- <sup>11</sup>C.Kittel. Introduction to Solid States Physics. Eighth Edition. Editora: John Wiley & Sons (2014).