

## Внутренний размерный эффект в поликристаллических плёнках легкоплавких металлов

С.И. Петрушенко\*, С.В. Дукаров, В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, Харьков, Украина

(Получено 11.02.2015; опубликовано online 10.06.2015)

В работе исследованы изменения морфологии сплошных поликристаллических пленок легкоплавких металлов, в процессе их нагрева и отжига на подложке с градиентом температур. Установлено, что плавление поликристаллических пленок металлов, размеры зерен которых распределены в широком диапазоне значений, осуществляется в некотором интервале температур, который расширяется с уменьшением среднего характерного размера зерен. В пленках олова и свинца оценена средняя энергия межзеренных границ.

**Ключевые слова:** Энергия межзеренных границ, Поликристаллические пленки, Внутренний размерный эффект, Плавление поликристаллических пленок.

PACS numbers: 68.55.J – , 68.60.Dv

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наноматериалы находят широкое применение в различных областях науки и техники. Как установлено в процессе многолетних исследований, поведение нанобъектов может существенно отличаться от поведения массивных образцов. Так, например, вследствие увеличения вклада поверхностных атомов (относительное число которых возрастает с уменьшением размера), изолированная наночастица может иметь температуру плавления, параметры решётки и другие свойства, которые отличаются от аналогичных свойств массивных объектов. Поскольку структурные и фазовые превращения, происходящие в веществе, имеют не только общенаучное, но и важное прикладное значение особый интерес для научных исследований и практических применений нанобъектов имеет фазовый размерный эффект [1, 2], заключающийся в том, что в образцах малых размеров может наблюдаться изменение температур фазовых переходов, а также существование равновесных фаз, которые в случае массивных образцов либо вообще не наблюдаются при данных условиях, либо являются метастабильными (напр. [3-9]).

Так, влияние характерного размера на температуры фазовых переходов плавление – кристаллизация теоретически и экспериментально изучалось неоднократно многими исследователями [2, 10-15]. Впервые понижение температуры плавления для тонких пленок было обнаружено электронографически в работе [10], в которой сообщалось о снижении температуры плавления пленок свинца, олова и индия толщиной 5 нм на 41, 30 и 23 К соответственно. В дальнейшем развитие техники электронографии, электронной микроскопии и нанокалориметрии использование которых позволило получить достоверные количественные результаты по плавлению малых частиц обусловило появление целого цикла работ. С использованием различных методик были по-

лучены размерные зависимости температуры плавления для ряда металлов [11-13], сплавов [13, 14] и многослойных систем [15].

В целом проведённые исследования подтвердили общую тенденцию, согласно которой для свободных частиц с характерным размером менее 10 нм с уменьшением размера наблюдается снижение температуры плавления, которое может достигать 500 К.

Снижение температуры плавления с уменьшением характерного размера для изолированных наночастиц обычно связывается с увеличением в малых объектах доли поверхностных атомов, которая обратно пропорциональна характерному размеру частицы. Поскольку поверхностная энергия жидкой фазы ниже, чем твёрдой, начиная с некоторого размера, существование жидкой фазы ниже равновесной температуры плавления оказывается энергетически выгодным, даже несмотря на увеличение площади поверхности, которое происходит при переходе кристалл – жидкость. Количественно задача о плавлении наночастиц впервые была решена в работе [16], автор которой предложил использовать модель тройной точки, основанную на предположении равенства химпотенциалов для малых жидких и твёрдых частиц одинаковой массы, находящихся в равновесии с собственным паром получил выражение:

$$\frac{T_s - T_R}{T_s} = \frac{3}{\lambda R} \left( \sigma_s - \sigma_l \left( \frac{\rho_l}{\rho_s} \right)^{\frac{1}{3}} \right),$$

где  $T_s$  – температура плавления массивного образца,  $T_R$  – температура плавления образца радиусом  $R$ ,  $\sigma_s$  – поверхностная энергия твёрдой,  $\sigma_l$  – жидкой фазы,  $\lambda$  – теплота плавления,  $\rho_s$  – плотность кристаллической и  $\rho_l$  – плотность жидкой фазы.

В рамках другого подхода, основанного на учёте влияния поверхностных гетерофазных флуктуаций [16] и известного как концепция поверхностного плавления, снижение температуры плавления объе-

\* [petrushenkohnu@gmail.com](mailto:petrushenkohnu@gmail.com)

кта с малым характерным размером определяется выражением:

$$\frac{T_s - T_r}{T_s} = K \frac{V_s}{\lambda} \left( \frac{\sigma_{sl}}{R_l - t_0} + \frac{\sigma_l}{R_l} \left( 1 - \frac{\rho_l}{\rho_s} \right) \right),$$

где  $K$  – фактор формы,  $\sigma_{sl}$  – межфазная энергия границы кристалл – расплав,  $V_s$  – молярный объём,  $R_l = (R_s - t_0)$  – радиус расплавленной частицы.

Обе термодинамические модели позволяют сделать вывод о снижении температуры плавления вещества при переходе от массивных к нанометровым образцам и удовлетворительно описывают экспериментальные результаты. Однако отсутствие надёжных экспериментальных данных, подтверждающих существование скин-слоя, а также наличие в моделях, использующих понятие поверхностного плавления трудноизмеримых параметров, позволяет отдать предпочтение для описания процессов плавления наночастиц модели тройной точки.

Рассмотренные выше результаты относятся к изолированным наночастицам. Главной движущей силой, которая приводит к снижению их температуры плавления, является разность между поверхностными энергиями твердой и жидкой фаз, которая обычно составляет примерно 10 % величины  $\sigma_s$ .

Однако необходимо отметить, что зерна в поликристаллической плёнке, в отличие от изолированных наночастиц, имеют межзеренные границы, которые разделяют их с соседними зёрнами. С наличием межзеренной границы связана избыточная энергия [18, 19], которая, в случае высокодисперсных поликристаллических плёнок, может вносить существенный вклад в общую энергию системы. При плавлении зерна, имеющего характерный размер  $R$  и находящегося в поликристаллической тонкой плёнке, межзеренные границы исчезают. Это сопровождается уменьшением общей энергии данного участка плавящейся пленки и может привести к его изоляции от соседей, находящихся в твёрдом состоянии. В результате образование жидких частиц в поликристаллической плёнке может оказаться энергетически выгодным не только при температурах ниже равновесной температуры плавления, но и ниже температуры фазового перехода для изолированной наночастицы, имеющей тот же размер  $R$ .

Ранее [19] при исследовании плавления поликристаллических плёнок Pb и Bi толщиной 200-2000 нм на подложке с градиентом температур наблюдалось размытие границы между жидким и кристаллическим состояниями исследуемой пленки. Это размытие обусловлено тем, что плавление исследованных поликристаллических плёнок происходит в некотором температурном интервале, существование которого обусловлено наличием энергии межзеренных границ [19].

Ввиду этого представляется целесообразным провести исследования плавления поликристаллических пленок металлов с различным характерным размером зерна, для которых вклад энергии межзеренных границ будет существенно различным.

## 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны сплошные поликристаллические плёнки Pb, Bi, Sn и In толщиной 200-2000 нм осажденные на аморфную углеродную подложку. Аморфный углерод плохо смачивается расплавами выбранных металлов [2, 5, 9, 20, 21], благодаря чему существенно снижается взаимодействие металлической плёнки с материалом подложки, а изучаемые плёнки в известной степени могут рассматриваться как свободные.

Эксперименты проводились в вакууме  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  мм.рт.ст. следующим образом. На прямоугольный стеклянный либо поликорковый подложкодержатель методом дугового испарения конденсировалась углеродная плёнка-подложка, на которую из молибденового либо танталового испарителя напылялась плёнка исследуемого металла требуемой толщины. Толщина плёнок контролировалась в процессе их получения с помощью кварцевого резонатора.

Конденсация пленок Bi, Sn и In выполнялась на подложки, имеющие комнатную температуру. Температура подложки при конденсации различных образцов Pb изменялась в пределах 150-400 К. Поскольку микроструктура плёнок напрямую зависит от температуры, при которой выполнена её конденсация [2, 22], это дало возможность получить ряд поликристаллических пленок с различным средним размером зерен.

После прекращения конденсации один конец подложкодержателя нагревался до температуры, превышающей температуру плавления исследуемого металла, а другой благодаря принудительному охлаждению поддерживался при комнатной температуре. В результате этого вдоль подложки устанавливался градиент температур, величина которого рассчитывалась на основании показаний хромель-алюмелевых термопар, прикрепленных к тыльной стороне подложкодержателя. Таким образом, на подложке в одном эксперименте и в одинаковых условиях был реализован набор состояний плёнки, соответствующих нагреву до различных температур. Полученные образцы охлаждались в вакууме до комнатной температуры, извлекались из вакуумной установки, и затем исследовались в растровом электронном микроскопе Jeol JSM-840.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате выполненных электронно-микроскопических исследований было установлено, что морфологическая структура пленки, как и следовало ожидать [2, 19, 20, 23], существенно образом зависит от температуры, до которой была нагрета данная область подложки.

Как видно из электронно-микроскопических снимков (рис. 1) плёнка, конденсированная на участок подложки, который после осаждения образца был нагрет выше равновесной температуры плавления изучаемого металла, разбилась на отдельные частицы сферической формы. Такое поведение является однозначным свидетельством хотя бы кратковременного пребывания данного участка пленки в жидком

состоянии. В низкотемпературной области подложки плёнка осталась сплошной поликристаллической. При этом в ней в результате конденсационных и диффузионных процессов, которые, как известно в тонких вакуумных конденсатах протекают значительно интенсивней, по сравнению с массивными образцами [24], формируются сквозные поры, размер которых определяется условиями термической обработки образца, т.е. температурой и временем отжига [23].

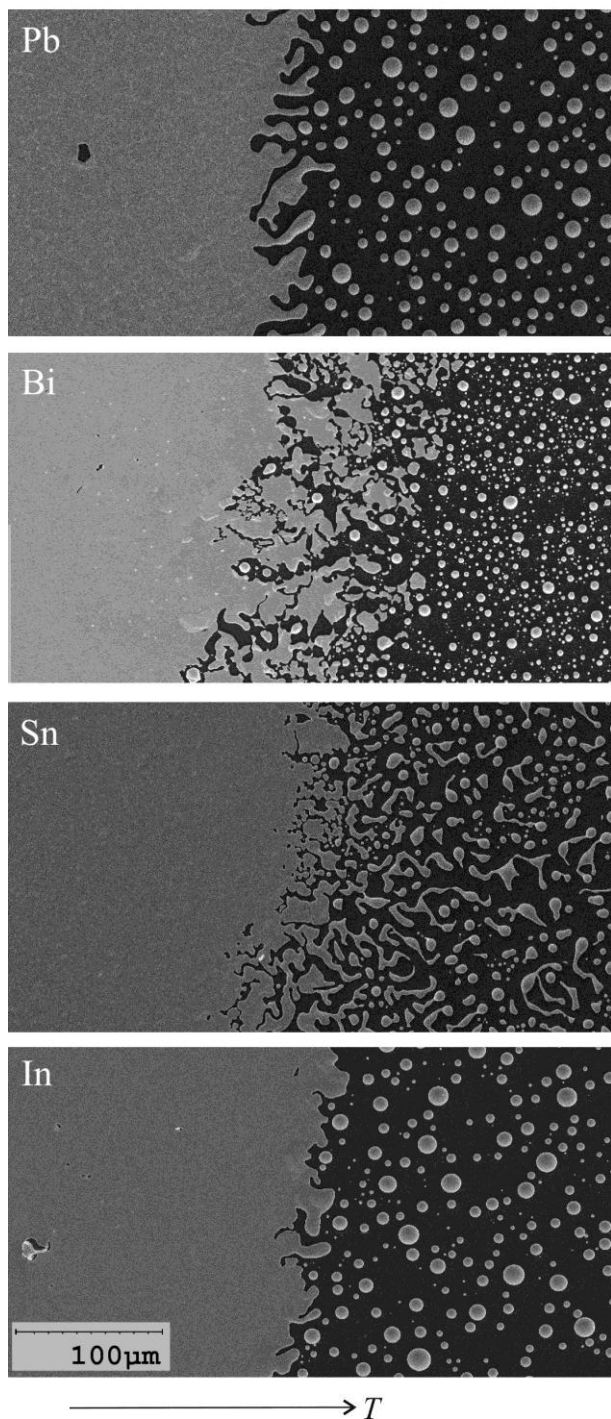


Рис. 1 – Электронно-микроскопические снимки плёнок свинца, висмута, олова, и индия в кристаллическом (слева) и расплавленном (справа) состояниях

Между указанными областями располагается переходная зона, в которой на электронно-микроскопических снимках наблюдается лабиринтная структура с выразительно округлыми (оплавленными) формами, а в разрывах сплошной плёнки наблюдаются отдельные частицы сферической формы. Согласно предположению, высказанному в работе [19], этот участок подложки соответствует частичному плавлению поликристаллической плёнки.

Количественное изучение полученных изображений осуществлялось при помощи специально разработанного программного обеспечения, которое позволяет определять степень заполнения плёнки подложкой с температурным шагом в пределах 0.005-0.01 К, в зависимости от температурного гистерезиса и микроскопического увеличения (рис. 2).

Как видно из рис. 2, графики зависимости коэффициента заполнения от температуры можно разделить на несколько областей, соответствующих тем, которые можно выделить на электронно-микроскопических снимках (рис. 1), и отличающихся поведением коэффициента заполнения. В области температур  $T > T_s$  практически отсутствует зависимость коэффициента заполнения от температуры. Эта область соответствует полностью расплавленному участку плёнки, в котором на электроно-микроскопических снимках наблюдаются отдельные частицы сферической формы. При движении в сторону низких температур вблизи температуры плавления на графиках наблюдается быстрое увеличение коэффициента заполнения, происходящее по закону, который близок к линейному. Эта зона является переходной между полностью расплавленной и сплошной плёнкой. Структура переходной зоны для изучаемых плёнок хорошо видна на рис. 1. Далее с уменьшением температуры на графике находится область диффузионной пористости. Здесь в процессе нагрева плёнка остаётся сплошной поликристаллической, при этом в ней наблюдаются отдельные поры, размер которых с уменьшением температуры уменьшается по экспоненциальному закону, а коэффициент заполнения подложки плёнкой возрастает, стремясь к единице [23].

Переходная зона отчётливо проявляется на достаточно толстых плёнках (при толщине плёнок около 1000 нм). С уменьшением толщины плёнки переходная зона становится плохо заметной на фоне пористости, которая обусловлена диффузионными процессами, активно проходящими в плёнках меньшей толщины [19, 24, 23]. Ширина переходной зоны для исследованных плёнок составляет 0,6, 2,5, 0,3, 0,7 К, для свинца, висмута, олова и индия соответственно.

В качестве объяснения образования переходной области, в которой происходит частичное плавление плёнки, в работе [19] было выдвинуто предположение о том, что растянутое плавление поликристаллической плёнки связано с тем, что размеры составляющих её зерен распределены в широком интервале значений. Очевидно, что поскольку вклад энергии межзеренных границ в общую энергию зерна, а следовательно, и его температура плавления, определяются его размером и ориентацией относительно соседей, каждое из зерен начнет плавиться при своей температуре, которая будет различной для разных зерен. В результате плавления

ние плёнки будет происходить в некоем температурном интервале, определяемом, для данного материала, распределением зерен по размерам.

Поскольку главной движущей силой, которая ответственна за уширение интервала плавления однокомпонентных поликристаллических плёнок, является энергия межзеренных границ, знание интервала существования переходной области дает возможность оценить эту величину.

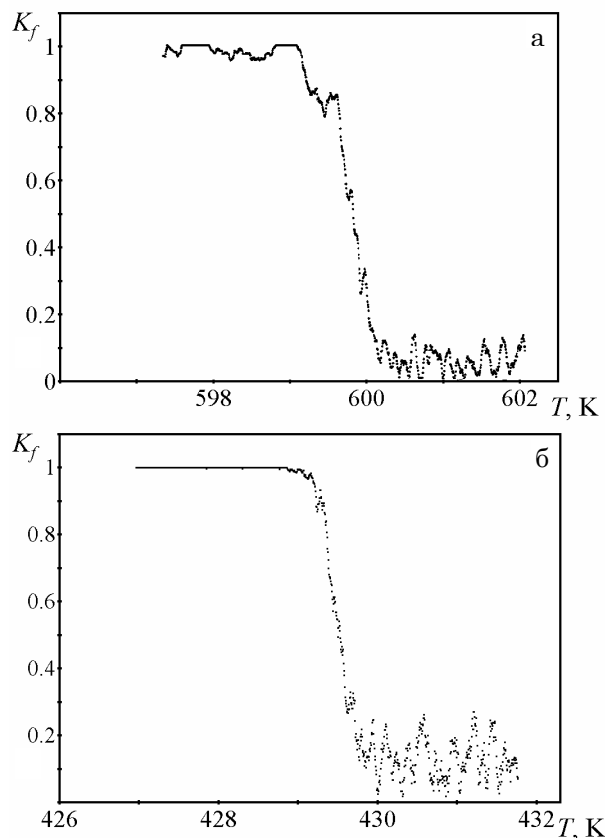


Рис. 2 – Зависимость коэффициента заполнения от температуры в плёнках свинца (а) и индия (б)

Для этого, воспользовавшись моделью тройной точки, с использованием очевидных геометрических соотношений можем получить [19] выражение позволяющее оценить энергию межзеренных границ:

$$\sigma_{12} = \frac{2\Delta T \lambda h S}{T_s h l} = \frac{2\Delta T \lambda S}{T_s l}$$

где  $h$  – толщина плёнки,  $S$  – средняя площадь сечения кристаллита плоскостью, параллельной поверхности плёнки,  $l$  – средняя длина его границы,  $\Delta T = (T_s - T_k)$  – изменение температуры плавления плёнки.

Для определения значения энергии межзеренных границ, кроме знания величины интервала плавления необходимо независимое определение средней площади сечения зерна и средней величины его периметра, т.е. длины межзеренной границы, которая окружает зерно в плоскости подложки.

Процессы термического травления поликристаллических пленок более активно происходят в местах

скопления дефектов кристаллической структуры, которыми обычно выступают границы зерен. Благодаря этому при нагреве и отжиге пленок оказывается возможной визуализация границ зерен, что и наблюдалось в плёнках свинца и олова (рис. 3). Средний размер зерна, при конденсации пленки на подложку комнатной температуры составил приблизительно 5 мкм и 7 мкм для пленок свинца и олова соответственно. Значение средней длины границы зерна для этих пленок составляет 10-20 мкм.

Определённые таким способом величины энергии межзеренных границ составляют 230 мДж/м<sup>2</sup> и 140 мДж/м<sup>2</sup> для плёнок свинца и олова соответственно.

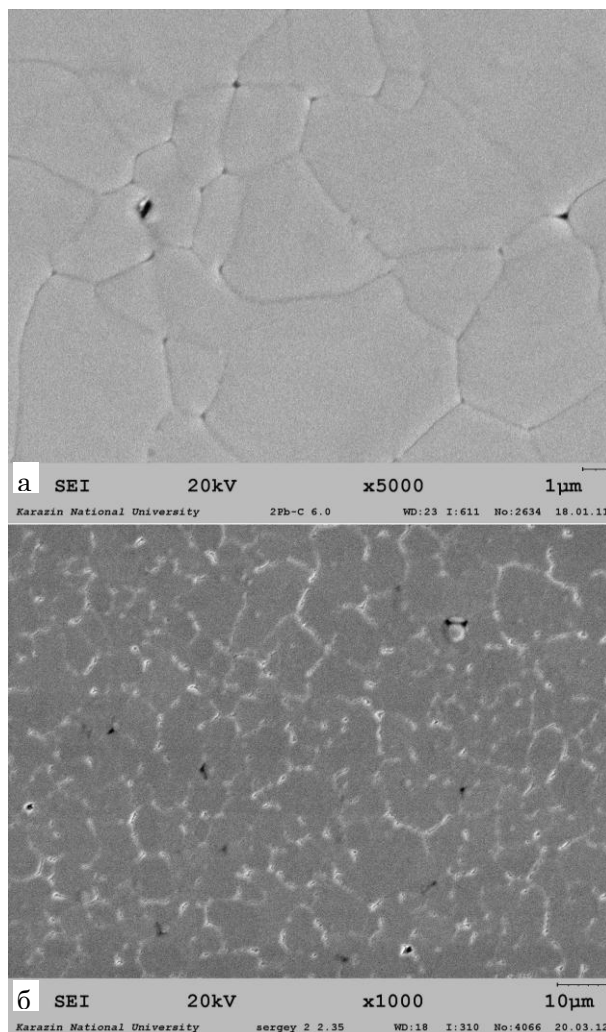


Рис. 3 – Электронно-микроскопические снимки плёнок свинца (а) и олова (б)

Для изучения влияния среднего характерного размера зерна на температурную ширину существования переходной области была проведена серия экспериментов, в которых распределение зерен, составляющих поликристаллическую плёнку, по размерам, искусственно изменялось. Для этого образцы Pb/C осаждались на стеклянные либо поликорковые подложки, которые в процессе конденсации поддерживались при различных температурах. Полученная зависимость температурного интервала существова-

ния переходной области от среднего характерного размера и обратного среднего характерного размера зерна представлена на рис. 4.

Как можно увидеть из рис. 4б, в координатах « $T - R^{-1}$ » полученные результаты хорошо аппроксимируются прямой. В результате проведенных исследований установлено, что с уменьшением характерного размера зерен ширина переходной зоны увеличивается. То есть увеличение хорошо описывается гиперболической зависимостью, которая следует из модели тройной точки.

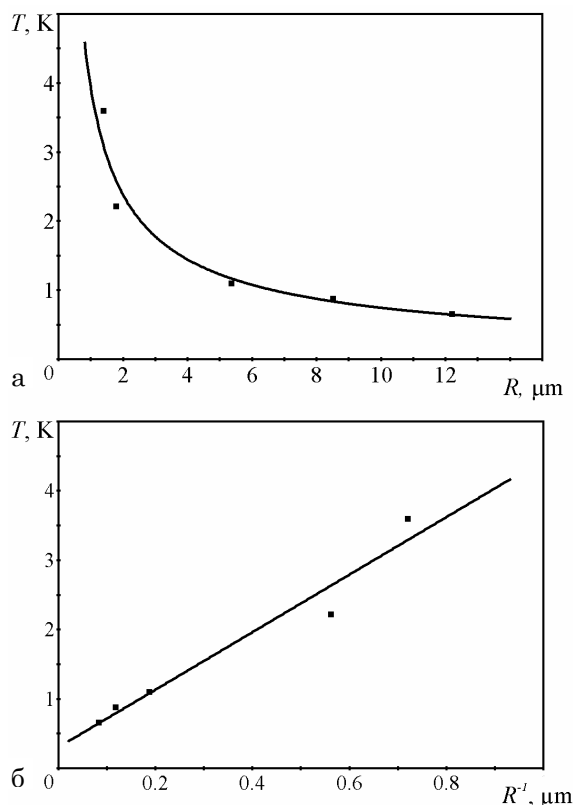


Рис. 4 – Зависимость ширины температурного интервала плавления поликристаллической пленки свинца от характерного размера зерен в координатах « $T - R$ » (а) и « $T - R^{-1}$ » (б)

В изученном интервале размеров зерен не было обнаружено размерной зависимости величины межкристаллитной энергии. Среднее значение энергии межзеренных границ в поликристаллической пленке, полученное усреднением величин соответствующих различным размерам зерен составляет 230 мДж/м<sup>2</sup>.

В соответствии с данными теоретических работ (напр. [25]) для металлов с ГЦК структурой значение энергии межзеренной границы составляет примерно одну треть от поверхностной энергии для металла в твёрдом состоянии при температуре  $0.8 T_s$ . Величина поверхностной энергии кристаллического свинца при температуре  $0.8 T_s$  находится в пределах 530-580 мДж/м<sup>2</sup>, а олова около 630 мДж/м<sup>2</sup> [26, 27]. Полученные нами значения энергии межзеренной границы, равные 230 мДж/м<sup>2</sup> и 140 мДж/м<sup>2</sup> для свинца и олова соответственно, составляют около 40 % и 20 % от величины поверхностной энергии металлов в твёрдом состоянии, что не противоречит известным экспериментальным и теоретическим данным (например [16, 25]).

#### 4. ВЫВОДЫ

С использованием оригинальной дифференциальной методики изучения фазовых превращений на подложке с градиентом температур проведено исследование процессов плавления поликристаллических пленок свинца, висмута, олова и индия на аморфной углеродной подложке.

Установлено, что плавление поликристаллических однокомпонентных пленок, размеры кристаллитов которых распределены в широком интервале значений, происходит некотором интервале температур.

Показано, что ширина температурного интервала плавления поликристаллических пленок возрастает с уменьшением среднего размера кристаллитов.

С помощью модели тройной точки, на основании данных о размерах кристаллитов и значении температурной ширины интервала плавления оценена средняя энергия межзеренных границ в поликристаллических пленках свинца и олова.

### Inner Size Effect in the Polycrystalline Metal Films of Fusible Metals

S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, I.G. Churilov

*V.N. Karazin Kharkiv National University, 4, Svobody Sq., 61000 Kharkiv, Ukraine*

We have studied the morphology changes of the continuous polycrystalline films made of fusible metals during their heating and annealing on the substrate affected by a temperature gradient. It was found, that melting of the polycrystalline metal films with grain size distributed among the wide interval, occurred only in certain temperature range, and this range reduces with the increases of average grain size. We also have estimated the average energy of intergranular borders in the tin and lead films

**Keywords:** Boundary energy, Polycrystalline films, Inner size effect, Melting of polycrystalline films.

## Внутрішній розмірний ефект у полікристалічних плівках легкоплавких металів

С.И. Петрушенко, С.В. Дукаров, В.М. Сухов, І.Г. Чурилов

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, Харків, Україна

У роботі дослідженні зміни морфології суцільних полікристалічних металевих плівок у процесі їхнього нагріву та відпалу на підкладці з градієнтом температур. Встановлено, що плавлення полікристалічних металевих плівок, розміри кристалічних зерен яких розподілено у широкому інтервалі значень, відбувається у деякому інтервалі температур, котрий розширюється при зменшенні середнього характерного розміру зерна. У плівках олова та свинцю оцінено середню енергію міжзеренних границь.

**Ключові слова:** Енергія міжзеренних границь, Полікристалічні плівки, Внутрішній розмірний ефект, Плавлення полікристалічних плівок

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M. Vollmer, *Kinetik der Phasenbildung* (Steinkopff: Dresden and Leipzig: 1939).
2. Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь, В.И. Ларин, В.Н. Сухов, С.И. Богатыренко, *Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных плёнках (монография)* (Харьков: ХНУ имени В.Н.Каразіна: 2004). (N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, A.P. Kryshstal', S.I. Bogatyrenko, *Poverkhnostnye yavleniya i fazovye prevrashcheniya v kondensirovannykh plenkakh (Surface Phenomena and Phase Transformations in Condensed Films)* (Kharkov: Izd-vo KhNU: 2004).)
3. T. Hu, J.S. Wittenberg, A.M. Lindenberg, *Nanotechnol.* **25** No 41, 415705 (2014).
4. R. Makiura, T. Yonemura, T. Yamada, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, K. Kato, M. Takata, *Nat. Mater.* **8** No 6, 476 (2009).
5. N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, **87** No 3, 233 (1996).
6. N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, A.P. Kryshstal, V.I. Larin, *Fizika Metallov i Metallovedenie* **85** No 5, 51 (1998).
7. С.В. Дукаров, С.И. Петрушенко, В.Н. Сухов, І.Г. Чурилов, *Физическая инженерия поверхности* **11** No 4, 345 (2013) (S.V. Dukarov, S.I. Petrusenko, V.N. Sukhov, I.G. Churilov, *Phys. Surf. Eng.* **11** No 4, 345 (2013)).
8. N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, I.G. Churilov, *Functional Mater.* **18** No 4, 529 (2011).
9. Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, В.Н. Сухов, *Физика металлов и металловедение*, **78** No 3, 87 (1994) (N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **78** No 3, 87 (1994)).
10. M. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 359 (1953).
11. S.L. Lai, M.Yu. Efremov, F. Schiettekatte, E.A. Olson, A.T. Kwan, M. Zhang, T. Wisleder, J.E. Greene L.H. Allen, *Phys. Rev. B* **62**, 10548 (2000).
12. V.M. Samsonov, N.Y. Sdobnyakov, A.G. Bembel, D.N. Sokolov, N.V. Novozhilov, *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **78** No 8, 733 (2014).
13. F. Frongia, M. Pilloni, A. Scano, A. Ardu, C. Cannas, A. Musinu, G. Borzone, S. Delsante, R. Novakovic, G. Ennas, *J. Alloy. Compd.* **623**, 7 (2015).
14. S.-S. Chee, J.-H. Lee, *Thin Solid Films* **562**, 211 (2014).
15. L.P. De La Rama, L. Hu, Z. Ye, M.Y. Efremov, L.H. Allen *J. Am. Chem. Soc.* **135** No 38, 14286 (2013).
16. P. Pawlow, *Z. Phys. Chem.* **65**, 1 (1909).
17. K.J. Hanszen, *Ztschr. Physik.* **157** No 1, 523 (1960).
18. H. Gleiter, B. Chalmers, *High-angle grain boundaries.* – (Oxford: Pergamon Press: 1972).
19. В.Н. Сухов, С.В. Дукаров, І.Г. Чурилов, С.И. Петрушенко, А.В. Павлов, *Физическая инженерия поверхности* **10** No 4, 423 (2012) (V.N. Sukhov, S.V. Dukarov, I.G. Churilov S.I. Petrusenko, A.V. Pavlov, *Phys. Surf. Eng.* **10** No 4, 423 (2012)).
20. A.P. Kryshstal, N.T. Gladkikh, R.V. Sukhov, *Appl. Surf. Sci.* **257** No 17, 7649 (2011).
21. S.V. Dukarov, *Thin Solid Films* **323**, 136 (1998).
22. M. Pocuca, Z. Brankovic, G. Brankovic, D. Vasiljevic-Radovic, *J. Microsc.* **232** No 3, 585 (2008).
23. S.V. Dukarov, S.I. Petrusenko, V.N. Sukhov, I.G. Churilov, *Problems of Atomic Science and Technology* **1** No 89, 110 (2014).
24. S.I. Bogatyrenko, N.T. Gladkikh, A.P. Kryshstal', A.L. Samsonik, V.N. Sukhov, *Phys. Met. Metallog.* **109** No 3, 255 (2010).
25. П.М. Волович, Л. Барралле, З.Н. Скворцова, В.Ю. Траски, *Рос. хим. ж.* **52** No 1, 13 (2008).
26. P. Letellier, A. Mayaffre, M. Turmine, *Phys. Rev. B* **76** No 4, 045428 (2007).
27. Н.Т. Гладких, В.И. Ларин, С.В. Дукаров, *Функциональные материалы* **1** No 2, 50 (1994) (N.T. Gladkikh, V.I. Larin, S.V. Dukarov, *Functional Mater.* **1** No 2, 50 (1994)).