

МОДЕЛИРОВАНИЕ КАРТ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРАЛЬНО-УГЛОВЫХ ДИАГРАММ В ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ СХЕМЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

И. И. Аткинн^{}, Н. В. Марченков, А. Г. Куликов, А. Е. Благов, М. В. Ковальчук^а*

*^а Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук
119333, Москва, Россия*

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 мая 2019 г.,
после переработки 7 августа 2019 г.
Принята к публикации 8 августа 2019 г.

Предложен подход к моделированию карт обратного пространства, соответствующих получаемым экспериментально с помощью метода трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии. Особенностью предложенного подхода является использование спектрально-угловых диаграмм распределения рентгеновского излучения, что позволяет визуализировать двумерную картину спектрально-углового «состава» рентгеновского пучка после взаимодействия с каждым из элементов схемы и, таким образом, обеспечить учет вклада аппаратной функции экспериментальной установки. Разработанные алгоритмы позволяют проводить расчеты для широкого класса источников излучения (от рентгеновской трубки с любым материалом анода до источника синхротронного излучения) и рентгенооптических элементов (щелей, рентгеновских зеркал монохроматоров, анализаторов). Проведено сравнение результатов моделирования и эксперимента для дисперсионной геометрии дифракции, которое подтверждает адекватность предлагаемого подхода и его применимость для моделирования картины дифракции, отвечающей реальному эксперименту в трехкристалльной схеме.

DOI: 10.31857/S0044451020010022

1. ВВЕДЕНИЕ

Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия широко применяется для исследования реальной структуры кристаллов, тонких приповерхностных слоев, многослойных гетеросистем [1]. Метод трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии (ТРД) позволяет измерять диффузную составляющую рассеянного образцом излучения и исследовать совершенство приповерхностных слоев кристаллических объектов. Измеряя карты обратного пространства [2, 3], полученные методом ТРД, можно отделить деформации растяжения или сжатия кристаллической решетки от угловых разориентаций блоков кристалла, что невозможно сделать в двухкристалльной схеме [4]. С помощью анализа

диффузной составляющей рассеянного образцом излучения можно получить информацию о концентрации и типах дефектов (точечные дефекты, дислокации, кластеры и т. д.), присутствующих в кристалле [5–7].

Настоящая работа посвящена расширению возможностей подхода к моделированию рентгенодифракционного эксперимента, описанного в работе [8] для двухкристалльной схемы, на более сложную с точки зрения аппаратной реализации и математического описания, но качественно более информативную и чувствительную к реальной структуре методику трехкристалльной дифрактометрии. Расчет взаимодействия рентгеновского излучения с каждым из элементов рентгенооптической схемы проводится аналитически, в соответствии с базовыми принципами геометрической оптики (для щелей) и динамической теории рассеяния (для кристаллических элементов), а последовательное преобра-

^{*} E-mail: ivan@atknin.ru

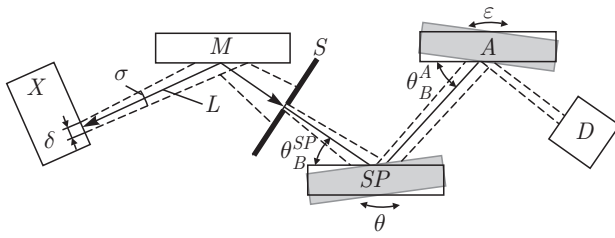


Рис. 1. Трехкристальная схема эксперимента. Рентгеновский луч распространяется слева направо от источника (X), взаимодействуя последовательно с монохроматором (M), образцом (SP) и анализатором (A) и попадая затем в детектор (D). На схеме δ — линейный размер излучающего пятна источника, σ — полуширина углового распределения интенсивности рентгеновского источника, L — расстояние от источника до коллимационной щели с линейным размером S , θ и ε — угловые отстройки образца и анализатора от точного брэгговского положения этих кристаллов θ_B^{SP} и θ_B^A

зование спектрально-угловых характеристик пучка элементами схемы для получения результирующей дифракционной картины реализуется посредством численных методов с использованием спектрально-угловых карт. Вклад аппаратной функции оказывает существенное влияние на результирующую картину дифракции [9–15], получаемую в трехкристальной схеме, поэтому именно на нем сделан акцент в настоящей работе

2. ТРЕХКРИСТАЛЬНАЯ ГЕОМЕТРИЯ ДИФРАКЦИИ

Традиционно карту обратного пространства в окрестности узла обратной решетки получают в трехкристальной геометрии дифракции (рис. 1). Каждая точка такой карты представляет собой значение интенсивности дифрагированного образцом излучения при определенных угловых отстройках образца и системы анализатор-детектор от положения, соответствующего строгому выполнению условия Вульфа–Брэгга для кристаллов монохроматора, анализатора и образца.

Величины угловых отстроек образца и анализатора от положения, соответствующего строгому выполнению условия брэгговской дифракции для кристаллов образца и анализатора, будут обозначаться соответственно θ и ε . Важно заметить, что при отстройке образца от точного брэгговского положения на θ изменится и угол падения зеркально отраженного луча на анализатор. Чтобы вернуть кристалл-анализатор в отражающее положе-

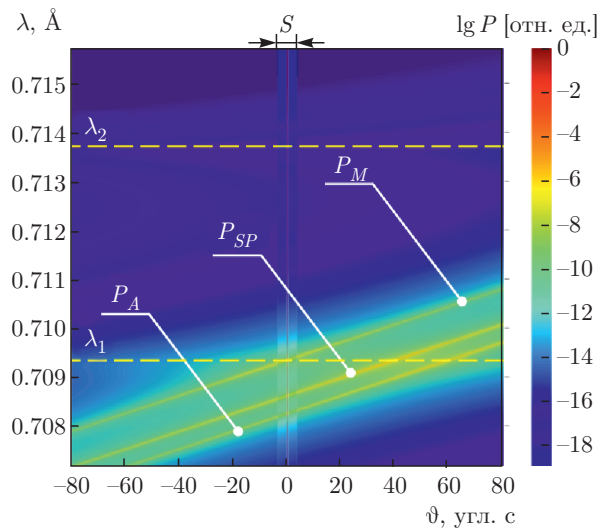


Рис. 2. Спектрально-угловая карта излучения рентгеновской трубки с молибденовым анодом (полуширина углового распределения интенсивности источника $\sigma = 1000$ угл.с, линейный размер источника $\delta = 0.1$ мм, ширина входной щели $S = 20$ мкм), трехкратно отраженного кристаллами Si(220) (M — монохроматор, SP — образец, A — анализатор), кристаллы SP и A отстроены от точного положения дифракции

ние, необходимо дополнительно повернуть его на угол $\varepsilon = 2\theta$. Общий вид спектрально-угловой карты для трехкристальной схемы дифракции при фиксированных отстройках образца и анализатора (θ, ε) от точного угла Брэгга (рис. 2) определяется следующим выражением:

$$P_{HRXD}(\vartheta, \lambda) = g_\lambda(\lambda)g_\vartheta(\vartheta)g_{SS}(\vartheta) \times P_M\left(\vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \text{tg}(\theta_B^M)\right) \times P_{SP}\left(\theta + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \text{tg}(\theta_B^S)\right) \times P_A\left(2\theta - \varepsilon + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \text{tg}(\theta_B^S)\right), \quad (1)$$

где $g_\lambda(\lambda)$, $g_\vartheta(\vartheta)$, $g_{SS}(\vartheta)$ — соответственно спектральная, угловая функции источника и функции пропускной способности системы щелей [8]; P_M , P_{SP} , P_A — функции, описывающие отражение соответственно от кристаллов монохроматора, образца и анализатора; λ_1 — длина волны, на которую настраивается кристалл-монохроматор, θ_B — угол Брэгга для выбранных плоскостей отражения. Угол Брэгга кристалла определяет наклон полосы отражения на спектрально-угловой карте, различие этих углов для разных кристаллов говорит о наличии дисперсии — увеличивается область их эффективного

перекрытия в процессе сканирования и, как следствие, растет полуширина результирующей кривой по сравнению с бездисперсионной.

В простейшем случае, когда все три кристалла находятся в отражающем положении ($\theta = \varepsilon = 0$), на кристалл-монокроматор падает расходящийся набор рентгеновских лучей, каждый из которых характеризуется угловой отстройкой

$$C_\theta = \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \operatorname{tg}(\theta_B^M),$$

при этом направление $C_\theta = 0$ называется оптической осью рентгенооптической схемы. Доля интенсивности излучения, отраженного монокроматором, по отношению к интенсивности падающего пучка составляет $\operatorname{App}P_M(C_\theta)$, после отражения от образца — $\operatorname{App}P_M(C_\theta)P_{SP}(C_\theta)$, анализатора — $\operatorname{App}P_M(C_\theta)P_{SP}(C_\theta)P_A(\vartheta C_\theta)$, где $\operatorname{App} = g_\lambda(\lambda)g_\vartheta(\vartheta)g_{SS}(\vartheta)$ — аппаратная функция дифрактометра.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ КАРТЫ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРАЛЬНО-УГЛОВЫХ ДИАГРАММ

Картирование обратного пространства проводится путем комбинированного сканирования по углам отстройки образца и анализатора. Анализ поведения интегральной интенсивности, заключенной в пределах щели S , в процессе такого сканирования позволяет сделать вывод о существовании на карте обратного пространства трех максимумов отражения. Каждый максимум возникает при таких комбинациях углов отстройки θ и ε , когда две из трех наклонных полос отражения (монокроматора, образца и анализатора) пересекаются в пределах полосы пропускания щели (рис. 3). Эти максимумы получили названия главного пика, псевдопика монокроматора и псевдопика анализатора.

Главный пик (ГП) формируется путем пошаговой отстройки θ образца от точного брэгговского положения, при этом анализатор в процессе такой отстройки должен следовать за зеркальной составляющей дифрагированного образом излучения, оставаясь всегда в положении точной брэгговской дифракции ($\varepsilon = 2\theta$). Такой режим сканирования, когда поворот образца сопровождается поворотом анализатора на удвоенный по отношению к углу поворота образца угол, в экспериментальной практике называется θ - 2θ -сканированием. Поскольку монокроматор и анализатор в процессе такого сканирования всегда находятся в положении точной

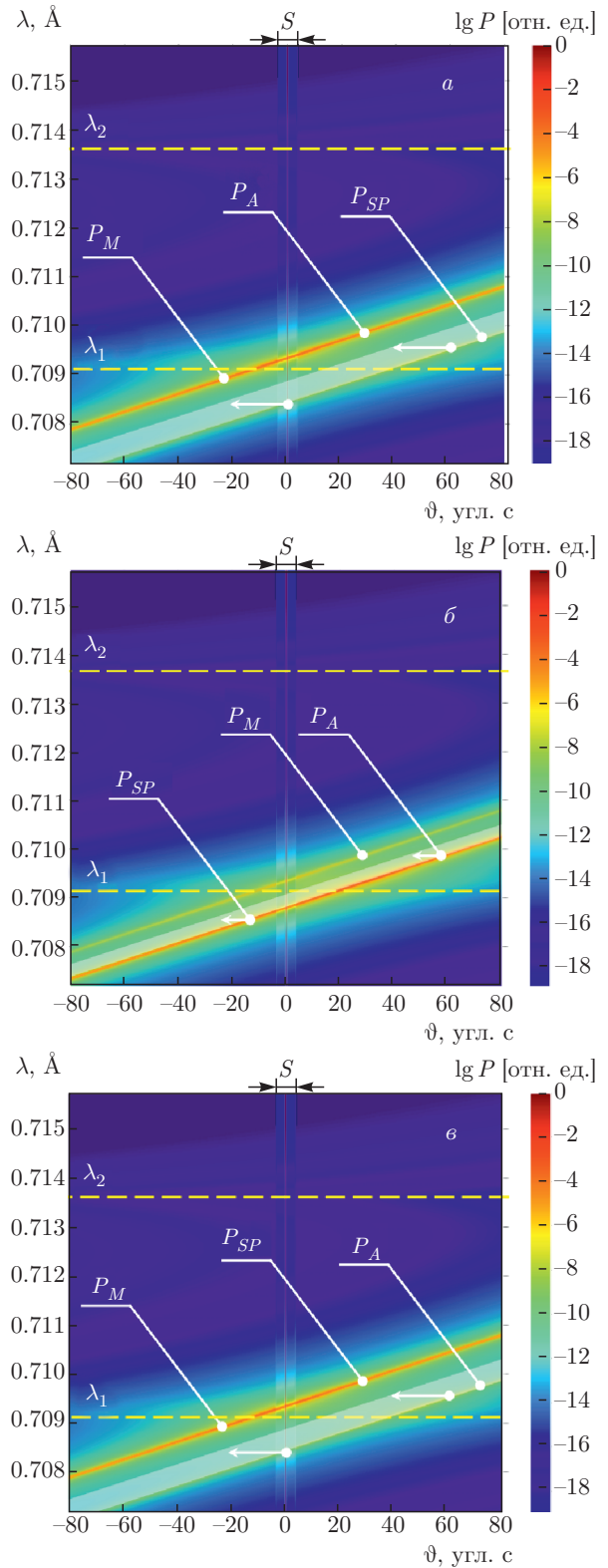


Рис. 3. Спектрально-угловые карты излучения рентгеновской трубки с молибденовым анодом ($\sigma = 1000$ угл. с, $\delta = 0.1$ мм, $S = 20$ мкм), трехкратно отраженного кристаллами Si(220) при формировании главного пика (а), псевдопика монокроматора (б), псевдопика анализатора (в)

брэгговской дифракции, соответствующие полосы на спектрально-угловой диаграмме остаются неподвижными, в то время как полоса образца движется по отношению к ним (это соответствует отстройке образца от положения брэгговской дифракции) (рис. 3а).

Псевдопик монохроматора (ППМ) (рис. 3б) формируется, когда линии отражения образца и анализатора на спектрально-угловой карте двигаются вместе, перекрываясь между собой. Угол отстройки образца и анализатора совпадает ($\theta = \varepsilon$).

Псевдопик анализатора (ППА) формируется в том случае, когда монохроматор и образец находятся в точном брэгговском положении. На спектрально-угловой карте линии отражения этих кристаллов перекрываются. Движение вдоль ППА осуществляется движением линии отражения анализатора на карте спектрально-углового распределения (рис. 3в).

Необходимо учитывать, что детектирующее устройство фиксирует интегральную интенсивность в пределах апертуры щели и по всем длинам волн. Общее выражение для интегральной интенсивности трехкратно отраженного (монохроматором, образцом и анализатором) излучения рентгеновской трубки, попавшего в детектор через щель, в зависимости от углов отстройки от точного брэгговского положения образца θ и анализатора ε записывается в следующем виде:

$$P_{HRXD}(\theta, \varepsilon) = \int_{\lambda} \int_{\vartheta} g_{\lambda}(\lambda) g_{\vartheta}(\vartheta) g_{SS}(\vartheta) \times \\ \times P_M \left(\vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \text{tg}(\theta_B^M) \right) \times \\ \times P_{SP} \left(\theta + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \text{tg}(\theta_B^S) \right) \times \\ \times P_A \left(2\theta - \varepsilon + \vartheta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \text{tg}(\theta_B^S) \right) d\lambda d\vartheta. \quad (2)$$

В координатах отстройки от точного положения Брэгга кристаллов образца θ и анализатора ε , выражение (2) выглядит в виде трех пересекающихся между собой полос (рис. 4), которые соответствуют описанным выше пикам. Углы наклона полос относительно оси θ в таком представлении — постоянные и составляют 45.0° и 63.4° соответственно для ГП и ППМ.

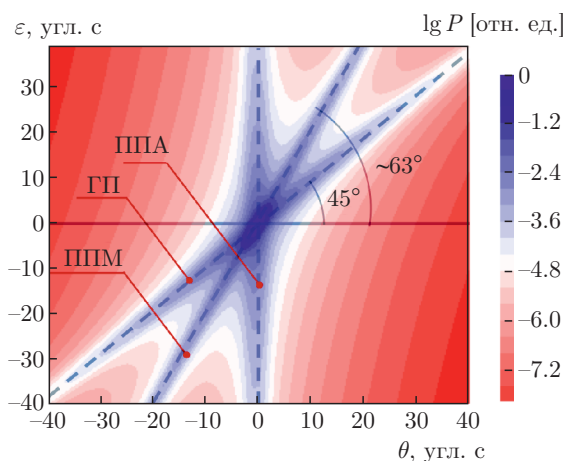


Рис. 4. Двумерная карта излучения рентгеновской трубки с молибденовым анодом, рассчитанная для трехкристальной Si(220) рентгеновской дифракции в координатах «отстройка образца θ –отстройка анализатора ε ». Параметры схемы: $\sigma = 1000$ угл. с, $\delta = 0.1$ мм, $S = 20$ мкм

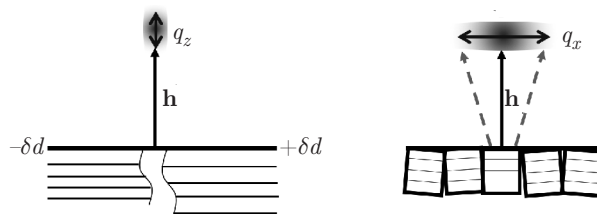


Рис. 5. Отклонение вектора обратной решетки от положения, соответствующего идеальному кристаллу при деформации кристаллической решетки (а) и угловой разориентации отражающих плоскостей (б)

4. ПОСТРОЕНИЕ КАРТЫ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА

Удобной абстракцией для рассмотрения явления дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке является обратное пространство [16]. Картирование обратного пространства в координатах (q_x, q_z) позволяет судить о наличии в кристалле деформаций кристаллической решетки и разориентированных по углу областей по уширению рефлекса в каждом из этих двух направлений (рис. 5).

При пересчете картины дифракции из прямого в обратное пространство для симметричного отражения параметры q_x и q_z связаны с отклонением образца θ и анализатора ε от точного брэгговского положения следующими уравнениями [2]:

$$q_x = \frac{\varepsilon}{|\mathbf{k}_0|} \cos \theta_B, \quad (3)$$

$$q_z = \frac{2\theta - \varepsilon}{|\mathbf{k}_0|} \sin \theta_B. \quad (4)$$

Таким образом, сканирование по углу образца (ω -сканирование) в небольшом диапазоне углов соответствует картированию обратного пространства вдоль направления q_x , а сканирование по углу анализатора (2θ -сканирование) — движению в обратном пространстве вдоль направления, имеющего обе компоненты. Картирование вдоль направления обратного пространства q_z достигается за счет θ - 2θ -сканирования. Углы между ППА, ГП и ППМ на карте обратного пространства определяются исходя из соотношений (3), (4) и равны углу Брэгга образца:

$$\frac{q_x}{q_z} = \pm \operatorname{tg} \theta_B. \quad (5)$$

5. СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ С РЕЗУЛЬТАТАМИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Эксперимент по картированию обратного пространства выполнен на лабораторной установке трехкристального рентгеновского спектрометра (ТРС) [17]. Особенностью данной установки является уникальная модульная конструкция, позволяющая реализовывать широкий спектр рентгенодифракционных методик. Кроме того, конструкция дифрактометра обеспечивает возможность углового позиционирования исследуемого объекта с точностью до 0.1 угл. с. Принципиальная схема дифрактометра представлена на рис. 1. В качестве источника излучения используется рентгеновская трубка с молибденовым анодом мощностью до 2.5 кВт. Подготовка монохроматического падающего излучения малой угловой (несколько десятков угл. с) расходимости обеспечивается блоком монохроматизации и коллимации излучения (высокосовершенный монокристалл Si, поверхность которого вырезана параллельно системе атомных плоскостей (110), и система апертурных щелевых коллиматоров). Расстояние от источника до щели $L = 570$ мм. Поворот образца вокруг трех взаимоперпендикулярных осей, его латеральное смещение в двух направлениях и позиционирование детектора осуществляется посредством многокрусного прецизионного гониометра. Для высокоточного определения углового положения дифрагированного образцом излучения используется блок

анализатора и детектирования, включающий в себя высокосовременный кристалл-анализатор, аналогичный монохроматору, и NaI сцинтилляционный детектор фирмы Radicon SDSC-4 с динамическим диапазоном $5 \cdot 10^5$ имп/с. Пространственное (угловое) разрешение определяется точностью гониометра и стабильностью схемы.

Объектом исследования в данной работе является кристалл лантан-галлиевого силиката ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, ЛГС или лангасит). Выбор лангасита определялся небольшой дисперсией между отражением образца LGS(220) и кристаллами монохроматора и анализатора Si(220). Дисперсия (максимальная разность углов Брэгга для всех кристаллов в схеме) составляет 39 угловых минут. На рис. 6 проведено сравнение результатов моделирования и эксперимента в квазибездисперсионной схеме.

На рис. 7 приведено сравнение экспериментальных и теоретических кривых дифракционного отражения вдоль основного (q_z) пика.

Сравнение результатов позволяет сделать вывод о хорошем согласии экспериментальных и теоретических данных. Наблюдаемые различия связаны с наличием дефектов в кристалле-образце LGS, что проявляется в виде увеличения ширины измеренных кривых по сравнению с расчетными. Тенденция к росту ширины КДО при увеличении размера коллимационной щели S наблюдается как в расчетных, так и в экспериментальных данных, что с учетом практически бездисперсионной схемы говорит о существенном влиянии аппаратной функции на результаты измерения.

Дополнительный пик на экспериментальных дифракционных картинах (рис. 8в) появляется при относительно большом размере коллимационной щели S , когда линия $K_{\alpha 2}$, отраженная кристаллом-монохроматором под другим углом Брэгга, попадает на отражающую поверхность образца. Размер щели, при котором обе линии ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$) проходят через щель, описывается выражением (6), исходя из расчета разности углов отражения спектральных линий источника монохроматором на расстоянии L от щели S , с учетом размера источника δ :

$$S \sim 2L \operatorname{tg} (\theta_B^M(\lambda_{K_{\alpha 2}}) - \theta_B^M(\lambda_{K_{\alpha 1}})) - \delta. \quad (6)$$

Из-за наличия дисперсии (несовпадения углов Брэгга кристаллов образца и анализатора) линия $K_{\alpha 2}$ не находится в отражающем положении. Чтобы получить сильное отражение линии $K_{\alpha 2}$ от кристалла-образца, необходимо отстроить его на

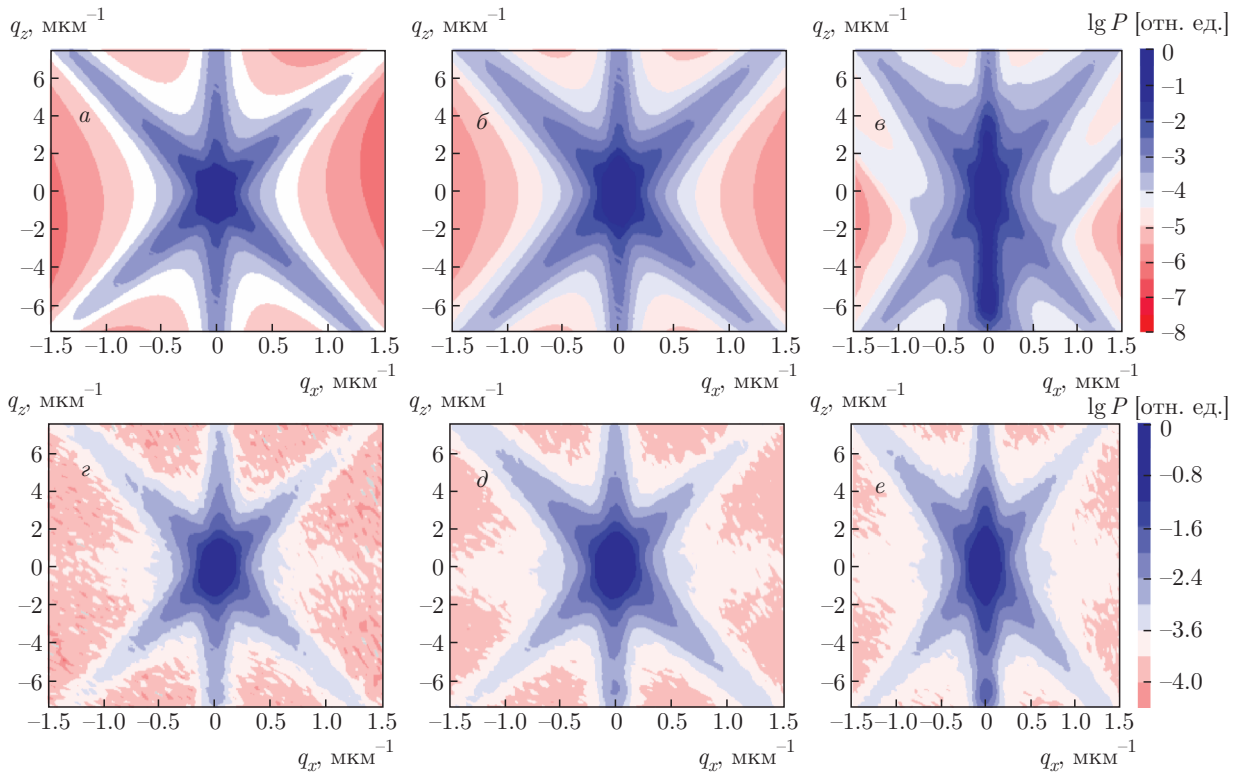


Рис. 6. Карты обратного пространства в окрестности рефлекса LGS(220), рассчитанные (а,б,в) и измеренные (г,д,е) в трехкристалльной геометрии для разных размеров коллимационной щели: $S = 0.03$ мм (а,г), $S = 0.3$ мм (б,д), $S = 0.8$ мм (в,е)

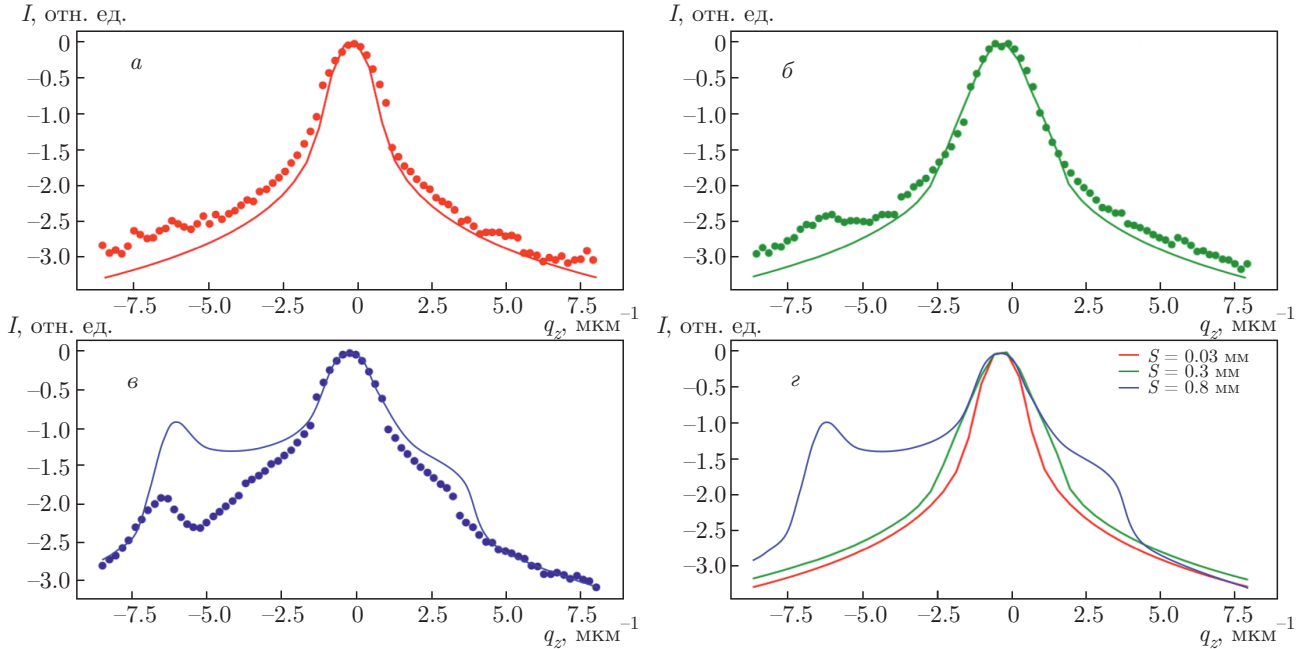


Рис. 7. Срез карты обратного пространства (рис. 6) вдоль направления q_z для разных размеров коллимационной щели $S = 0.03$ мм (а), $S = 0.3$ мм (б), $S = 0.8$ мм (в), сравнение теории (линии) и эксперимента (точки). Сравнение теоретических результатов для $S = 0.03$ мм, $S = 0.3$ мм, $S = 0.8$ мм (г)

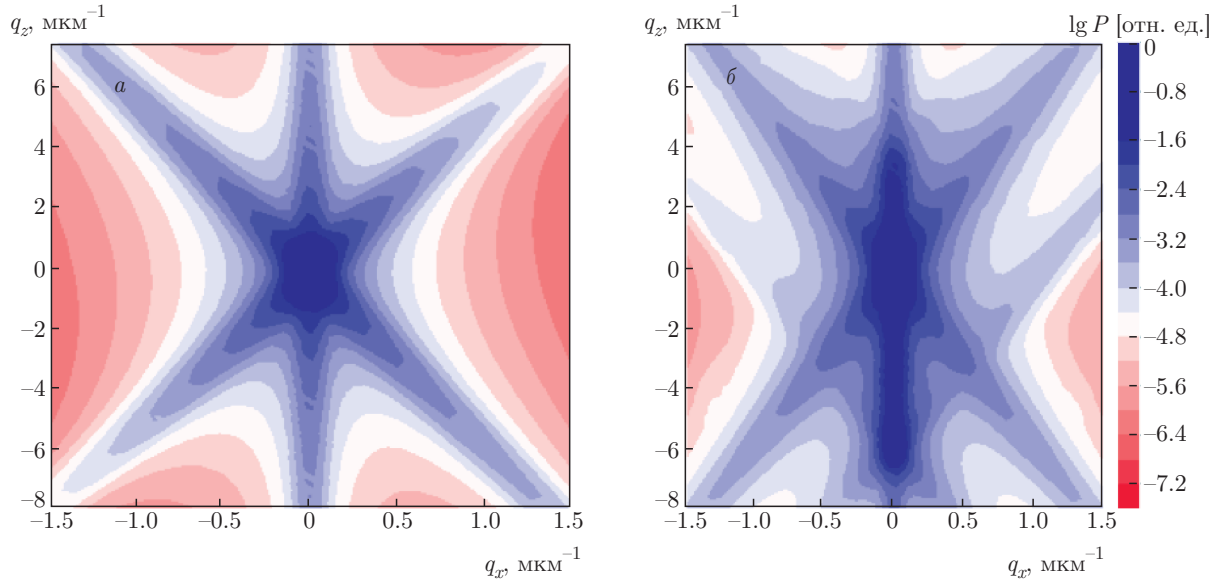


Рис. 8. Карты обратного пространства в окрестности рефлекса LGS(220), рассчитанные в трехкристалльной геометрии для бздисперсионной $\theta_B^{SP} = \theta_B^A = \theta_B^M$ (а) и дисперсионной $\theta_B^{SP} - \theta_B^A = 0.65^\circ$ (б) схем эксперимента для размера коллимационной щели $S = 0.8$ мм. Используемая в расчетах величина спектральной расходимости излучения соответствует ширине характеристической линии $K_{\alpha 1}$ Мо и составляет $\Delta\lambda/\lambda = 6 \cdot 10^{-3}$

угол $\delta\theta = 14.4$ угл. с (7) относительно исходного положения, соответствующего отражению излучения с длиной волны $K_{\alpha 1}$

$$\delta\theta = [\theta_B^M(\lambda_{K_{\alpha 2}}) - \theta_B^M(\lambda_{K_{\alpha 1}})] - [\theta_B^S(\lambda_{K_{\alpha 2}}) - \theta_B^S(\lambda_{K_{\alpha 1}})]. \quad (7)$$

Таким образом, из всего сказанного выше следует, что если не учитывать в расчетах дисперсионность экспериментальной схемы (даже в случае слабодисперсионной схемы), результирующая картина дифракции, измеренная в эксперименте, будет существенно отличаться от полученной при численном моделировании для аналогичной рентгенооптической схемы. При этом различия могут носить качественный характер и дополнительный пик, соответствующий линии $K_{\alpha 2}$ и появляющийся на расчетной карте обратного пространства вдоль направления q_z уже при разности углов Брэгга образца и монохроматора 0.65° (рис. 8) и спектральной расходимости пучка $\Delta\lambda/\lambda = 6 \cdot 10^{-3}$, будет на ней отсутствовать, даже если не учитывать такую малую дисперсию, что говорит о большом влиянии этого явления на аппаратную функцию трехкристалльного дифрактометра. Очевидно, что по мере увеличения разности углов Брэгга образца и монохроматора или спектральной расходимости рентгеновского пучка, дисперсия экспериментальной схемы будет еще бо-

лее критично влиять на карту обратного пространства, измеренную в трехкристалльной схеме, поэтому ее адекватный учет является столь значимой задачей.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена развитию подхода по использованию спектрально-угловых диаграмм для расчета картины дифракции рентгеновских лучей в трехкристалльной геометрии с учетом влияния аппаратной функции на результирующую карту обратного пространства, получаемую в результате ТРД-эксперимента.

В основе этого подхода лежит метод моделирования *ab initio* картины рентгеновской дифракции, позволяющий проводить моделирование эксперимента для широкого круга упорядоченных объектов и реализованный в виде последовательного проведения всех этапов вычислений, начиная от расчета рассеяния рентгеновской волны на элементарной ячейке, для чего необходимо задание структуры образца на атомарном уровне, и заканчивая моделированием результирующей картины трехкристалльной дифракции для различных геометрий эксперимента и с учетом особенностей экспериментальной установки.

Применимость предлагаемого подхода продемонстрирована путем сравнения расчетных данных с измеренными в соответствующих реальных экспериментах. Важно отметить, что алгоритмы, разработанные в настоящей работе, применимы для симуляции экспериментов с идеальными кристаллами. Необходимость учета влияния дефектов (двойников, доменов, дислокаций, точечных дефектов), проявляющегося либо в виде расщепления пятна рефлекса в различных направлениях обратного пространства, либо в виде появления диффузной составляющей дифракционного пятна, определяет перспективы развития представленного подхода к моделированию картины рентгеновской дифракции.

Стоит отметить, что описанный алгоритм расчета реализован в виде открытой платформы для моделирования результатов двух- и трехкристалльных дифракционных экспериментов, которая доступна по адресу www.xrayd.ru.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ломов, В. А. Бушуев, В. А. Караванский и др., Кристаллография **48**, 333 (2003).
2. D. K. Bowen and B. K. Tanner, Taylor & Francis Ltd., London (2005).
3. Н. В. Марченков, А. Г. Куликов, И. И. Аткинн, УФН **189**, 187 (2019).
4. Я. А. Элиович, В. И. Аккуратов, А. В. Таргонский и др., Кристаллография **63**, 708 (2018).
5. Н. Kim, S. J. Gotoh, T. Takahashi et al., Nucl. Inst. and Meth. A **246**, 810 (1986).
6. М. В. Ковальчук, А. Е. Благов, А. Г. Куликов и др., Кристаллография **59**, 950 (2014).
7. А. Е. Благов, Ю. В. Писаревский, А. В. Таргонский и др., ФТТ **59**, 947 (2017).
8. И. И. Аткинн, Н. В. Марченков, Ф. Н. Чуховский и др., Кристаллография **63**, 513 (2018).
9. V. M. Kaganer, B. Jenichen, and K. H. Ploog, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 645 (2001).
10. М. А. Чуев, Э. М. Пашаев, В. В. Квардаков и др., Кристаллография **53**, 780 (2008).
11. A. Mikhalychev, A. Benediktovitch, T. Ulyanenkova et al., J. Appl. Cryst. **48**, 679 (2015).
12. L. E. Alexander, J. Appl. Phys. **25**, 155 (1954).
13. R. W. Cheary, A. A. Coelho, and J. P. Cline, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **109**, 1 (2004).
14. A. D. Zuev, J. Appl. Cryst. **39**, 304 (2006).
15. Н. В. Марченков, Ф. Н. Чуховский, А. Е. Благов, Кристаллография **60**, 194 (2015).
16. М. П. Шаскольская, *Кристаллография*, Высшая школа, Москва (1984).
17. М. В. Ковальчук, Э. К. Ковьев, Ю. М. Козелихин и др., ПТЭ вып. 1, 194 (1976).