

## METALLIC SURFACES AND FILMS

PACS numbers: 52.40.Fd, 61.80.Lj, 68.49.Df, 68.35.Iv, 68.35.Np, 75.70.Rf

### Адсорбційна здатність поверхні металевих тонких плівок після бомбардування йонами $\text{Ar}^+$ низьких енергій

М. О. Васильєв, С. І. Сидоренко, І. О. Круглов, Д. І. Трубчанінова

*Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,  
просп. Перемоги, 37,  
03056 Київ, Україна*

У даній роботі методом вторинної йонно-йонної емісії проаналізовано кінетику розпорошення адсорбованих шарів кисню, що одержані на очищеній йонним пучком поверхні тонких металевих плівок Nb, Ti, Fe, Ni і Cu товщиною 100 нм в широкому діапазоні доз опромінення йонами  $\text{Ar}^+$  з енергією 4 кеВ. Встановлено закономірності зміни адсорбційної здатності поверхні після тривалого бомбардування в залежності від природи металу. Запропоновано механізм ефекту пасивації поверхні плівок в результаті зазначеної обробки.

**Ключові слова:** вторинно йонно-йонна емісія, тонкі плівки, йонне бомбардування, окиснення, адсорбція.

In this work, the sputtering kinetics of the adsorbed oxygen layers obtained on the surface of 100 nm thick Nb, Ti, Fe, Ni, and Cu metal films after their cleaning by  $\text{Ar}^+$  ions with energy of 4 keV and a wide dose range is studied by the method of the secondary ion-ion emission. The changes of adsorption capacity of the surface after a long bombardment are established depending on the nature of the metals. The mechanism of the passivation effect of the film surface because of this treatment is proposed.

---

Corresponding author: Mykhailo Oleksiyovych Vasylyev  
E-mail: vasil@imp.kiev.ua

*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',  
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine*

Citation: M. O. Vasylyev, S. I. Sidorenko, I. O. Kruhlov, and D. I. Trubchaninova, Adsorption Capacity of Metallic Thin Films after Bombarding by Low-Energy  $\text{Ar}^+$  Ions, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 5: 621–630 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.05.0621](https://doi.org/10.15407/mfint.42.05.0621).

**Key words:** secondary ion-ion emission, thin films, ion bombardment, oxidation, adsorption.

В даній роботі методом вторичної іонно-іонної емісії досліджена кінетика розпылення адсорбованих слоїв кислорода, отриманих на очищеній іонним пучком поверхності тонких металіческих плёнок Nb, Ti, Fe, Ni и Cu товщиной 100 нм в широком діапазоні доз облучення іонами  $Ar^+$  с енергією 4 кэВ. Установлені закономірності змінення адсорбційної способности поверхності после довгої бомбардування в зависимости от природы металла. Предложен механизм эффекта пассивации поверхности плёнок в результате указанной обработки.

**Ключевые слова:** вторично іонно-іонная емісія, тонкі плёнки, іонна бомбардування, окислення, адсорбція.

*(Отримано 2 жовтня 2019 р.)*

## 1. ВСТУП

Тонкоплівкові металеві системи знаходять широке застосування в різних областях науки і техніки, зокрема, в мікро- і наноелектроніці. Найважливіші завдання тонкоплівкового матеріалознавства пов'язані з розробкою способів синтезу плівкових систем з наперед заданим широким спектром властивостей (електрофізичних, механічних, каталітичних та ін.). Слід зазначити, що тонкі плівки являють собою особливий стан конденсованої речовини, що обумовлено специфікою технології їх формування. Властивості таких матеріалів визначаються методами і кінетикою їх конденсації і є похідними їх морфології, а також досконалості їх кристалічної та електронної структури. Як відомо, найважливішими стадіями конденсації плівкових композицій з газового середовища або у вакуумі є процеси адсорбції та адгезії.

В останні роки в різних галузях науки і техніки широко використовується низькоенергетичне (<10 кеВ) йонне бомбардування поверхні провідних матеріалів з використанням інертного газу з метою цілеспрямованої модифікації її фізико-хімічного стану. Як приклад, можна зазначити, що йонні пучки використовуються при осадженні тонких плівок для поліпшення їх фізико-хімічних властивостей та адгезійних процесів [1–5]. Зокрема така обробка змінює кінетику і механізм адсорбції Кисню і окиснення металевих поверхонь [6]. Встановлено, що взаємодія газ-поверхня та поверхнева активність контролюються оптимальним співвідношенням між енергією і густиною первинного йонного струму, а також швидкістю розпорошення природного оксиду та чистого металу. Для масивних металевих мішеней встановлено також, що бомбардування іонами інертних газів сприяє зростанню стійкості металів проти

окиснення і корозії. У зв'язку з тим, що структура і властивості тонких металевих плівок суттєво відрізняються від масивних аналогів, науковий і практичний інтерес представляє дослідження низькоенергетичного впливу йонів інертного газу на фізико-хімічні властивості поверхні таких матеріалів. Не зважаючи на значний інтерес до такого роду досліджень для створення елементної бази сучасної твердотільної і тонкоплівкової наноелектроніки, роботи у даному напрямку практично відсутні.

Метою даної роботи є аналіз методом вторинної йонно-йонної емісії (ВІЙЕ) кінетики розпорошення адсорбованих шарів кисню, що одержані на очищеній йонним пучком поверхні тонких металевих плівок Ti, Nb, Fe, Ni і Cu йонами  $\text{Ar}^+$  з енергією 4 кеВ в широкому діапазоні доз опромінювання ( $10^{14}$ – $10^{19}$  йон·см<sup>-2</sup>), і встановлення залежності адсорбційної здатності поверхні після тривалого бомбардування від природи металу.

## 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Тонкі плівки (мішені) Ti, Nb, Fe, Ni і Cu товщиною 100 нм одержано осадженням в одному вакуумному циклі ( $P = 10^{-5}$  Па) на підкладнику з ситалу СТ-50-1 електронно-променевим випаровуванням. Реєстрація струму однозарядних позитивних вторинних йонів відповідних ізотопів металів проводилася на мас-спектрометрі МС-7201М. Мішені бомбардували йонами  $\text{Ar}^+$  з енергією 4 кеВ в широкому інтервалі доз опромінювання ( $D = 10^{14}$ – $10^{19}$  йон·см<sup>-2</sup>); струм розряду йонної гармати — 0,3 мА, струм первинного пучка на мішені — 10 мкА (густина струму — 1,5 мкА/мм<sup>2</sup>). Початковий тиск в робочій камері спектрометра  $P = 2,5 \cdot 10^{-6}$  Па. Розгортка мас-спектра і обробка результатів проводилися за допомогою комп'ютерної програми SpectrumRecorder. Після розпорошення первинного оксидного шару з поверхні мішеней інтенсивності вторинних йонів всіх ізотопів металу досягали стабільних значень, які і використовувалися для подальшого аналізу фізико-хімічного стану поверхні мішені.

## 3. ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ

В основі методу ВІЙЕ лежить той факт, що концентрація хімічного елементу мішені пропорційна інтенсивності струму ізотопів вторинних йонів, вимірюваного за допомогою вторинно-електронного помножувача. Відомо, що інтенсивність цього струму істотно відрізняється для різних металів [7]. Цей факт зумовлений високою чутливістю явища ВІЙЕ до особливостей атомної та електронної структури металевих мішеней. Крім того, абсолютні величини цих

коефіцієнтів істотно залежать від експериментальних умов. Зазначені фактори можуть пояснити велику розбіжність літературних даних. У зв'язку з цим для кількісної характеристики ВІЙЕ різних елементів корисно ввести коефіцієнти відносної чутливості  $X$  за допомогою внутрішніх еталонів. Для конкретної експериментальної установки коефіцієнт  $X$  можна визначити використовуючи такий параметр, як вихід вторинних йонів  $i$ -ого ізотопу елемента  $M$ :

$$Y_{iM}^+ = \frac{I_{iM}}{I_p C_M k},$$

де  $I_{iM}$  — інтенсивність струму  $i$ -ого ізотопу елемента  $M$ ,  $I_p$  — інтенсивність струму первинних йонів,  $C_M$  — концентрація елемента  $M$ ,  $k$  — коефіцієнт пропускання мас-спектрометра. Тоді величина  $X$  визначається як відношення виходів вторинних йонів елемента та еталону ( $e$ ):

$$X = \frac{Y_{iM}^+}{Y_{ie}^+}.$$

Розраховані для мас-спектрометра МС-7201М значення коефіцієнта  $X$  для досліджених металевих плівок наведені в табл. 1.

Крім того, початковий вихід вторинних йонів, як відомо, суттєво залежить від хімічного стану поверхні і може змінюватися на декілька порядків величини в процесі адсорбції електронегативних атомів, зокрема, Кисню [8]. Цей фізико-хімічний ефект лежить в основі застосування явища ВІЙЕ для дослідження кінетики адсорбції і початкових стадій окиснення поверхні масивних металевих зразків [7, 9–12]. В цих дослідженнях встановлено, що амплітуда зміни йонного струму металевих йонів і його кінетика при розпорошенні поверхні металевих мішеней після адсорбції Кисню залежить від дози попереднього йонного бомбардування, а також густини пучка первинних йонів.

На першому етапі даної роботи всі досліджувані тонкі плівки перехідних металів бомбардували в камері мас-спектрометра МС-7201М пучком йонів  $Ar^+$  з енергією 4 кеВ протягом часу, що відпові-

**ТАБЛИЦЯ 1.** Коефіцієнт відносної чутливості  $X$  для досліджених металевих плівок.

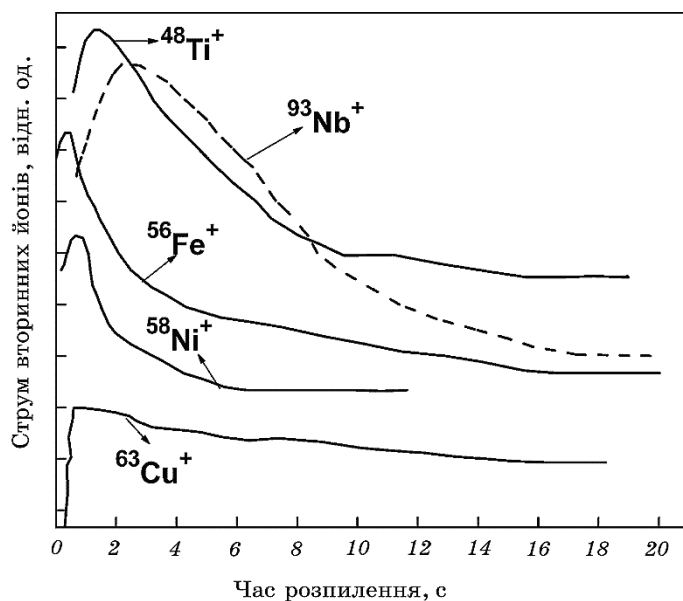
**TABLE 1.** Relative sensitivity coefficient  $X$  for the studied metal films.

| Метал | Ti   | Nb   | Fe  | Ni   | Cu  |
|-------|------|------|-----|------|-----|
| $X$   | 1,66 | 1,18 | 1,0 | 0,95 | 0,3 |

дає дозі опромінення, яка забезпечувала видалення природного окисного шару і приводила до стабілізації вторинного йонного струму (тиск залишкових газів  $P = 7,5 \cdot 10^{-6}$  Па). При досягненні вказаної йонної дози ( $D_1$ ) первинний пучок перекривався і зразки витримували при певному тиску кисню ( $P = 7,5 \cdot 10^{-3}$  Па) з експозицією 80 L (L—atomic layers). Аналіз літературних даних показує, що при зазначеній експозиції на поверхні плівок утворюється покриття, товщина якого не перевищує декількох моношарів. На наступному етапі рееструвалася кінетика зміни величини струму вторинних йонів максимального ізотопу елемента при розпорошенні адсорбованого шару пучком первинних йонів тієї ж інтенсивності з дозами  $D = 10^{15} - 10^{19}$  йон·см<sup>-2</sup>. Згідно роботи [9], розпорошення окисної структури відбувається за експоненціальним законом. При цьому зміни вторинного струму при розпорошенні хемосорбованого шару можна описати рівнянням:

$$I^+ = \theta S \alpha k I_0^+ \exp \left[ -\frac{j_0^+ S \tau}{e c} \right],$$

де  $\theta$  — відносне покриття поверхні за час хемосорбції,  $S$  — коефіці-

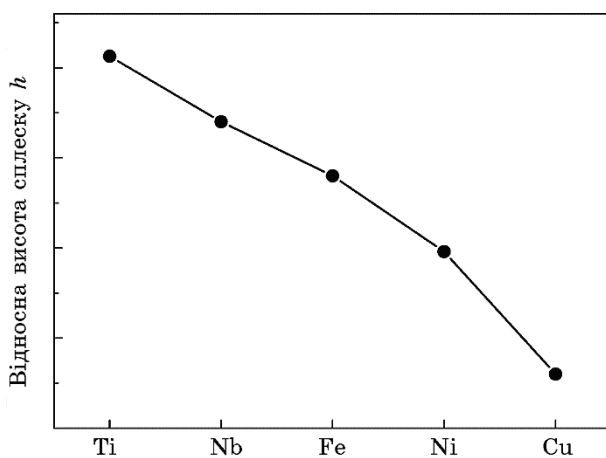


**Рис. 1.** Залежності струму вторинних йонів від часу розпорошення шару природного оксиду, що утворюється на плівках Ti, Nb, Fe, Ni, Cu.

**Fig. 1.** Dependences of the secondary ions current on the sputtering time of the natural oxide layer formed on the Ti, Nb, Fe, Ni, and Cu films.

ент розпорошення,  $\alpha$  — вірогідність йонізації розпорошених частинок з хемосорбованої структури,  $\kappa$  — коефіцієнт пропускання мас-спектрометра,  $I_0^+$  — первинний струм,  $j_0^+$  — густина струму первинних йонів,  $\tau$  — час розпорошення,  $e$  — заряд електрона,  $c$  — число атомів в повному моношарі.

На рисунку 1 представлено кінетичні криві для ряду плівок перехідних металів, які одержані при розпорошенні шару, що утворився в результаті природного окиснення. При розпорошенні окисних шарів на поверхні досліджених металевих плівок можна виділити різке збільшення емісії йонів в початковий момент ( $I_{\text{макс}}^+$ ) бомбардування (сплеск емісії) з подальшим її спадом до стабільного рівня ( $I_{\text{стаб}}^+$ ). В цьому випадку, кількісною оцінкою адсорбційного ефекту може служити величина  $h = I_{\text{макс}}^+ - I_{\text{стаб}}^+$ . Для порівняння на рис. 2 наведено величину даного ефекту для досліджених зразків. Як видно з цього рисунка, максимальний і мінімальний ефекти спостерігаються для плівок Ti і Cu відповідно. Якщо порівняти зміну величини  $h$  та ентальпії формування відповідних оксидів, то можна відзначити, що зростання  $h$  добре корелює з величиною цієї термодинамічної характеристики ( $-\Delta H$ , кДж/моль): Ti — 989, Nb — 872, Fe — 570, Ni — 448, Cu — 162 [13]. Таким чином, при розпорошенні окисних шарів на досліджених металах реалізуються два типи кінетики зміни величини  $h$ : кінетика I-го типу характеризується різким збільшенням емісії йонів в початковий момент бомбардування (сплеск емісії) з подальшим її спадом до стабільного рівня (плівки Ti, Nb, Fe і Ni); кінетика II-го типу характеризується наявністю не-



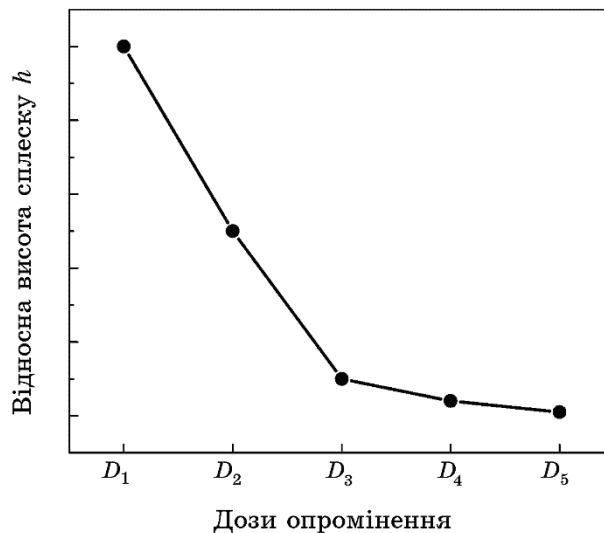
**Рис. 2.** Відносна висота  $h$  сплеску інтенсивності вторинних йонів для досліджених металів.

**Fig. 2.** The relative splash height  $h$  of the secondary ion intensity for the studied metals.

значної різниці між початковим сплеском і стабільним рівнем емісії (плівка Cu). Виявлені зміни у цьому випадку можна апроксимувати показниковим законом  $\beta \sim t^{-n}$  [14].

Типова залежність ефекту  $h$  від дози бомбардування на прикладі плівки Ti наведена на рис. 3. Для всіх досліджених мішеней максимальний ефект пасивації спостерігається в діапазоні доз бомбардування  $D_3 = 10^{17}$ ,  $D_4 = 10^{18}$  і  $D_5 = 10^{19}$  йон·см<sup>-2</sup>. Незначна інтенсивність початкового сплеску при зазначених дозах обумовлена впливом кисню із залишкової атмосфери вакуумної камери. За менших доз ефект емісії вторинних йонів можна пов'язати з наявністю на поверхні мішеней оксидних шарів, сформованих при напуску чистого кисню і частково розпорошених йонним бомбардуванням. З розпорошенням оксидного шару ефект  $h$  знижується до мінімального значення.

Особливості спостережуваних кінетик обумовлені трьома фізичними процесами: 1) йонне розпорошення поверхневих атомів; 2) генерація точкових структурних дефектів в поверхневому шарі; 3) імплантація атомів інертного газу. Протіканням зазначених процесів можна пояснити характер зміни ефекту  $h$  від дози опромінення. Найбільш ймовірно, що при дозах понад  $D_3 = 10^{17}$  йон·см<sup>-2</sup> основний вплив пов'язаний зі збільшенням концентрації імплантованих атомів Аргону.



**Рис. 3.** Дозова залежність ефекту  $h$  на прикладі плівки Ti:  $D_1 = 10^{14}$ ,  $D_2 = 10^{16}$ ,  $D_3 = 10^{17}$ ,  $D_4 = 10^{18}$ ,  $D_5 = 10^{19}$  йон·см<sup>-2</sup>.

**Fig. 3.** The dose dependence of the  $h$  effect for the Ti film as an example:  $D_1 = 10^{14}$ ,  $D_2 = 10^{16}$ ,  $D_3 = 10^{17}$ ,  $D_4 = 10^{18}$ ,  $D_5 = 10^{19}$  ion·cm<sup>-2</sup>.

Можна зробити припущення, що спостережуваний ефект пасивації поверхні металевих плівок пов'язаний не тільки з формуванням структурних дефектів, але і з впливом імплантованих атомів Аргону на електронну структуру металевої ґратниці. Обидва ці фактори суттєво змінюють фізико-хімічний стан поверхневого шару, в результаті чого змінюється механізм взаємодії кисню з поверхневими атомами. Зі збільшенням дози бомбардування найбільш істотну роль починають грати впроваджені в кристалічну ґратницю металу атоми Аргону, що змінюють енергію міжатомних взаємодій. Впроваджені з високою енергією атоми Аргону можуть змінювати свій традиційний інертний стан і вступати в більш сильну хімічну взаємодію з оточуючими металевими атомами. На користь такого припущення свідчать дані щодо хімічної активності інертних газів, обумовленої тим, що електрони заповнених  $s^2p^6$ -оболонки інертних газів беруть участь в обмінних  $\sigma$ -зв'язках, обумовлених спіновим розщепленням електронних пар зі збереженням їх займаних рівнів [15–17]. Здатність важких благородних газів брати участь в різних хімічних перетвореннях не суперечить сучасним уявленням щодо природи хімічного зв'язку. Такі зв'язки теж можуть сприяти посиленню міжатомної взаємодії в імплантованому шарі, що призводить до уповільнення хемосорбції атомів хімічно активних газів в зв'язку з наявністю поверхневого бар'єрного шару, що містить імплантовані атоми Аргону. Такий бар'єрний шар істотно послаблює хімічну взаємодію між киснем і металом, що і призводить до прояву спостережуваного ефекту пасивації.

#### 4. ВИСНОВКИ

У даній роботі досліджено вплив низькоенергетичного бомбардування йонами інертного газу ( $Ar^+$ ) на кінетику початкових стадій окиснення і пасивації в атмосфері кисню поверхні металевих плівок Ti, Nb, Fe, Ni і Cu товщиною 100 нм. Зразки бомбардували йонами  $Ar^+$  з енергією 4 кеВ та дозами  $10^{14}$ – $10^{17}$  йон·см<sup>-2</sup>. За допомогою методу вторинної йонно-йонної емісії (ВІЙЕ), чутливого до фізико-хімічного стану поверхні металів, отримано наступні результати.

1. Для кількісної характеристики ВІЙЕ різних елементів визначені коефіцієнти відносної чутливості  $X$  за допомогою внутрішніх еталонів після розпорошення природного оксидного шару. Значення  $X$  зменшується в такій послідовності металів: Ti → Nb → Fe → Ni → Cu.
2. Інтенсивність ВІЙЕ в процесі розпорошення природного оксидного шару зменшується нелінійно і корелює з ентальпією формування відповідного оксиду. Інтенсивність початкового сплеску ВІЙЕ (ефект  $h$ ) зменшується в послідовності металів: Ti → Nb →



→ Fe → Ni → Cu.

3. Визначено величину ефекту  $h$  після йонного бомбардування з дозами  $D = 10^{14} - 10^{19}$  йон·см<sup>-2</sup> та експозиції в атмосфері кисню 80 L.

4. Встановлено ефект пасивації металевих плівок в результаті опромінення йонами інертного газу при дозах більших за  $D = 10^{16}$  йон·см<sup>-2</sup>, обумовлений зміною структурно-дефектного стану поверхневого шару, що призводить до істотної зміни механізму і кінетики реакції кисню з поверхневими атомами.

Роботу виконано в рамках д/б теми № 2101 ф МОН України (номер державної реєстрації 0118U000221).

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. М. Б. Гусева, *Соросовский образовательный журнал*, № 10: 106 (1998).
2. A. J. R. van den Boogaard, E. Zoethout, I. A. Makhotkin, E. Louis, and F. Bijkerk, *J. Appl. Phys.*, **112**: 123502 (2012).
3. S. Zuccon, E. Napolitani, E. Tessarolo, P. Zuppella, A. J. Corso, F. Gerlin, M. Nardello, and M. G. Pelizzo, *Opt. Mater. Express*, **5**: 176 (2014).
4. X. Li, K.-W. Lin, H.-T. Liang, H.-F. Hsu, N. G. Galkin, Y. Wroczynskyj, J. van Lierop, and P. W. T. Pong, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **365**: 196 (2015).
5. L. Repetto, R. Lo Savio, B. Šetina Batic, G. Firpo, and U. Valbusa, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **354**: 28 (2015).
6. М. А. Vasylyev, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and T. Ishikawa, *Успехи физики металлов*, **17**: 209 (2016).
7. В. Т. Черепин, М. А. Васильев, *Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1975).
8. C. A. Andersen, *Intern. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys.*, **3**: 413 (1970).
9. A. Benninghoven, *Surface Sci.*, **35**: 427 (1973).
10. E. Stumpe and A. Benninghoven, *phys. status solidi (a)*, **21**: 479 (1974).
11. A. Müller and A. Benninghoven, *Surface Sci.*, **41**: 493 (1974).
12. V. T. Cherepin, A. A. Kosyachkov, and M. A. Vasilyev, *Surface Sci.*, **58**: 609 (1976).
13. Я. Д. Коган, Б. А. Колачев, Ю. В. Ливинский, О. П. Назимов, А. В. Фишгойт, *Константы взаимодействия металлов с газами* (Москва: Металлургия: 1987).
14. H. Oechsner, W. Rühle, and E. Stumpe, *Surface Sci.*, **85**: 289 (1979).
15. А. Б. Нейдинг, В. Б. Соколов, *Усп. хим.*, **43**: 2146 (1974).
16. J. Holloway, *J. Fluorine Chemistry*, **33**: 149 (1986).
17. *Соединения благородных газов* (Под ред. М. Ф. Пушленкова) (Москва: Атомиздат: 1965).

## REFERENCES

1. M. B. Guseva, *Sorosovskiy Obrazovatelnyy Zhurnal*, **10**: 106 (1998) (in Russian).

2. A. J. R. van den Boogaard, E. Zoethout, I. A. Makhotkin, E. Louis, and F. Bijkerk, *J. Appl. Phys.*, **112**: 123502 (2012).
3. S. Zuccon, E. Napolitani, E. Tessarolo, P. Zuppella, A. J. Corso, F. Gerlin, M. Nardello, and M. G. Pelizzo, *Opt. Mater. Express*, **5**: 176 (2014).
4. X. Li, K.-W. Lin, H.-T. Liang, H.-F. Hsu, N. G. Galkin, Y. Wroczynskij, J. van Lierop, and P. W. T. Pong, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **365**: 196 (2015).
5. L. Repetto, R. Lo Savio, B. Šetina Batic, G. Firpo, and U. Valbusa, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **354**: 28 (2015).
6. M. A. Vasylyev, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and T. Ishikawa, *Uspehi Fiziki Metallov*, **17**: 209 (2016).
7. V. T. Cherepin and M. A. Vasil'ev, *Vtorichnaya Ionno-Ionnaya Emissiya Metallov i Splavov* (Kiev: Naukova Dumka: 1975) (in Russian).
8. C. A. Andersen, *Intern. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys.*, **3**: 413 (1970).
9. A. Benninghoven, *Surface Sci.*, **35**: 427 (1973).
10. E. Stumpe and A. Benninghoven, *phys. status solidi (a)*, **21**: 479 (1974).
11. A. Müller and A. Benninghoven, *Surface Sci.*, **41**: 493 (1974).
12. V. T. Cherepin, A. A. Kosyachkov, and M. A. Vasilyev, *Surface Sci.*, **58**: 609 (1976).
13. Ya. D. Kogan, B. A. Kolachev, Yu. V. Livinskij, O. P. Nazimov, and A. V. Fishgojt, *Konstanty Vzaimodeystviya Metallov s Gazami* (Moscow: Metallurgiya: 1987).
14. H. Oechsner, W. Rütke, and E. Stumpe, *Surface Sci.*, **85**: 289 (1979).
15. A. B. Nejding and V. B. Sokolov, *Usp. Khim.*, **43**: 2146 (1974) (in Russian).
16. J. Holloway, *J. Fluorine Chemistry*, **33**: 149 (1986).
17. *Soedineniya Blagorodnykh Gazov* (Ed. M. F. Pushlenkova) (Moscow: Atomizdat: 1965) (in Russian).