

УДК 546.47'23:544.034.24

## ДИФФУЗИЯ ИОНОВ $Fe^{2+}$ В CVD-ZnSe ПРИ ОТЖИГЕ В РАЗЛИЧНЫХ АТМОСФЕРАХ (Ar, Zn, Se)

© 2019 г. Н. А. Тимофеева<sup>1, \*</sup>, Е. М. Гавришук<sup>1, 2</sup>, Д. В. Савин<sup>1</sup>, С. А. Родин<sup>1</sup>,  
С. В. Курашкин<sup>1</sup>, В. Б. Иконников<sup>1</sup>, Т. С. Томилова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деярых Российской академии наук, БОКС-75,  
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603951 Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

\*e-mail: timofeeva@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 15.05.2019 г.

После доработки 27.06.2019 г.

Принята к публикации 10.07.2019 г.

Исследована диффузия ионов  $Fe^{2+}$  в поликристаллическом CVD-ZnSe в процессе высокотемпературного отжига (900–1100°C) в разных атмосферах. Определены эффективные коэффициенты диффузии  $Fe^{2+}$  в CVD-ZnSe, рассчитаны значения энергии активации. Выявлены особенности процесса легирования в парах Zn, приводящие к увеличению на порядок скорости диффузии железа по сравнению с отжигом в Ar и Se. Обсуждается влияние условий отжига на механизмы диффузии ионов железа.

**Ключевые слова:** материалы ИК-лазеров,  $Fe^{2+}$ :ZnSe, высокотемпературный отжиг, диффузия

**DOI:** 10.1134/S0002337X19120121

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы  $Fe^{2+}$ :ZnSe используются в качестве активных сред лазеров среднего ИК-диапазона (4–5 мкм). В последние несколько лет активно развиваются разнообразные способы получения оптических элементов  $Fe^{2+}$ :ZnSe с заданной геометрией распределения концентрации легирующих ионов, в основе которых лежат диффузионные процессы  $Fe^{2+}$  в матрице ZnSe [1–4].

Имеющиеся в литературе сведения о коэффициентах диффузии ионов  $Fe^{2+}$  в ZnSe не дают полного представления о закономерностях процесса и не могут быть использованы для выбора условий диффузионного легирования, поскольку часть исследований проводилась на монокристаллических образцах ZnSe [5–7], а данные для поликристаллов имеются лишь для узкого температурного интервала 950–1000°C [8, 9]. Более того, как было показано на кристаллах состава  $Cr^{2+}$ :ZnSe, отжиг в парах матричных компонентов оказывает значимое влияние на профиль распределения вводимого элемента [10, 11]. Подобные данные для  $Fe^{2+}$ :ZnSe к настоящему времени в литературе не обнаружены.

Целью работы явилось исследование диффузии ионов  $Fe^{2+}$  в поликристаллическом селениде цинка, полученном методом химического оса-

ждения из газовой фазы (CVD-ZnSe), в температурном интервале 900–1100°C при отжиге в разных атмосферах (Ar, Se, Zn).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов использовали поликристаллический CVD-ZnSe. Заготовки ZnSe вырезали из части пластины с однородной микроструктурой (размер зерна  $37 \pm 4$  мкм) в форме параллелепипедов  $15 \times 10.5 \times 3$  мм. Противоположные плоскости образцов были механически отполированы алмазным порошком, промыты ацетоном и дистиллированной водой. Затем на одну из сторон методом электронно-лучевого испарения наносили металлическую пленку железа толщиной ~1 мкм.

Для отжига в инертной атмосфере образцы помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до остаточного давления ~0.1 Па и затем пятькратно промывали Ar квалификации “ос. ч.”. Перед отпайкой давление Ar составляло 0.21–0.26 атм, при нагреве до температур отжига это значение повышалось до 1 атм. Для легирования в парах матричных компонентов использовали ампулы с перетяжкой. В одной части помещали образцы, в другой – навески Zn или Se, подогранные таким образом, чтобы давление паров

при заданной температуре составляло 1 атм. Диффузионные отжиги проводили в лабораторной электропечи сопротивления СНОЛ 6/12 в интервале температур 900–1100°C. Стабильность температуры в рабочем пространстве печи в установленном режиме поддерживалась на уровне ±2°C. Используя данные исследований по рекристаллизации Fe<sup>2+</sup>:ZnSe в процессе высокотемпературного отжига [12], время обработки (240–262 ч) подбирали таким образом, чтобы диффузионная длина была много меньше среднего размера зерна после высокотемпературной обработки. В этом случае доля объемной диффузии внутрь зерна в общем потоке являлась преобладающей по сравнению с диффузией по границам зерен. После отжига образцы охлаждали в режиме выключенной печи, затем извлекали из ампул и подвергали механическому полированию.

Спектры пропускания образцов Fe<sup>2+</sup>:ZnSe регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Tensor-27 (Bruker). Используя данные о сечении поглощения ионов Fe<sup>2+</sup> на длине волны 3.1 мкм [13], определяли среднюю эффективную концентрацию ионов железа [Fe<sup>2+</sup>]<sub>эф</sub> в легированных материалах, расчет проводился с учетом общей толщины образца.

Концентрационные профили железа определяли на основе данных об изменении оптического поглощения ионов Fe<sup>2+</sup> в направлении диффузионного потока. Для этого из легированных образцов вырезались плоскопараллельные пластинки размером 10 × 3 и толщиной 2 мм в плоскости, продольно направлению диффузионного потока. Пластинки полировали с обеих сторон алмазным порошком. Далее проводили сканирование пластины с помощью остророфокусированного пучка излучения Cr<sup>2+</sup>:ZnSe-лазера на длине волны 2620 нм, ширина на полувысоте которого равнялась 20 нм, с одновременной регистрацией прошедшего излучения. Диаметр сканирующего пучка и величина шага при сканировании составляли 40 и 50 мкм соответственно. Средняя мощность зондирующего пучка излучения составляла 100 ± ± 0.5 мВт. Пластинки Fe<sup>2+</sup>:ZnSe перемещали в направлении, перпендикулярном зондирующему пучку, при помощи моторизованного линейного транслятора. Калориметрический измеритель мощности GentecSolo 2, подключенный к компьютеру, регистрировал мощность излучения на выходе из образца. Результаты измерений пересчитывались в оптическое пропускание образца в зависимости от координаты. Для расчета концентрации легирующих ионов использовалось значение сечения поглощения ионов Fe<sup>2+</sup> в ZnSe [14, 15].

Аппроксимация полученных зависимостей проводилась с помощью уравнений, представляющих собой решение второго закона Фика для разных граничных условий:

– диффузии из постоянного источника в полу-бесконечное пространство

$$C(x, \tau) = C_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right), \quad (1)$$

где  $C(x, \tau)$  – концентрация диффузанта на глубине  $x$  в момент времени  $\tau$ ,  $C_0$  – концентрация диффузанта в приповерхностном слое,  $D$  – коэффициент диффузии;

– диффузии из тонкой пленки в неограниченное пространство

$$C(x, \tau) = \frac{M}{\sqrt{\pi D \tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right), \quad (2)$$

где  $M$  – число диффундирующих частиц на единицу площади.

Следует отметить, что определяемое значение  $D$  представляет собой эффективный коэффициент диффузии ионов Fe<sup>2+</sup>, поскольку диффузионный фронт в поликристаллических материалах складывается из двух потоков: по границам зерен и в объеме зерна.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах пропускания всех образцов, подвергнутых диффузионному отжигу, присутствовала широкая полоса поглощения ионов Fe<sup>2+</sup> с максимумом интенсивности в области 3 мкм (рис. 1). Выявлено, что отжиг в парах Zn приводит к снижению количества оптически активного железа в CVD-ZnSe при температурах отжига до 1000°C. На рис. 1а видно, что при одинаковых параметрах диффузионного легирования (950°C, 262 ч) интенсивность полосы Fe<sup>2+</sup> в образцах, отожженных в парах Zn, значительно меньше, чем у Fe<sup>2+</sup>:ZnSe, легированного в Se и Ar. Эффективная концентрация ионов железа [Fe<sup>2+</sup>]<sub>эф</sub> имела наибольшее значение после легирования в инертной атмосфере Ar –  $4.2 \times 10^{18}$  ат./см<sup>3</sup> (950°C, 262 ч). При отжиге в парах Zn при тех же условиях количество оптически активных ионов снижалось – [Fe<sup>2+</sup>]<sub>эф</sub> =  $1.6 \times 10^{18}$  ат./см<sup>3</sup>. Подобный эффект наблюдался ранее в поликристаллах Cr<sup>2+</sup>:ZnSe и Fe<sup>2+</sup>:ZnSe, обработанных в парах Zn при температуре 1000°C в течение 2 суток [16]. После обработки в парах селена [Fe<sup>2+</sup>]<sub>эф</sub> =  $3.1 \times 10^{18}$  ат./см<sup>3</sup>. С повышением температуры максимальное значение эффективной концентрации Fe<sup>2+</sup> достигалось при проведении диффузионного отжига в парах Zn (рис. 1б).

Профили распределения концентрации ионов Fe<sup>2+</sup> по глубине образцов Fe<sup>2+</sup>:ZnSe приведены на рис. 2. После легирования при температуре 1000°C в парах Zn глубина диффузии была максимальной (более 1 мм) по сравнению с атмосферами Ar (650 мкм) и Se (380 мкм). Такая тенденция наблю-

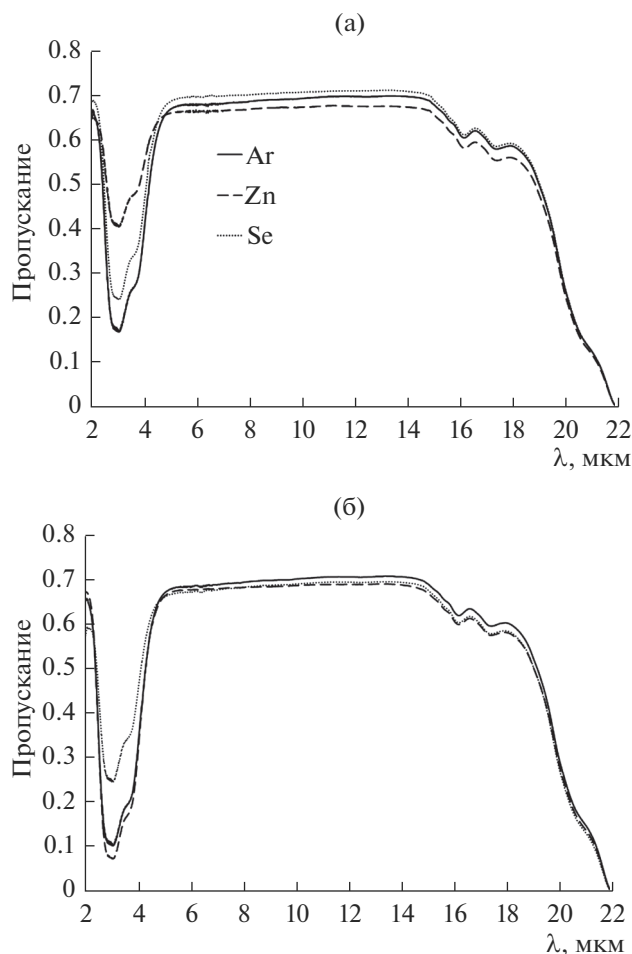


Рис. 1. Спектры пропускания образцов  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ , легированных в разных атмосферах (Ar, Zn, Se): а –  $950^\circ\text{C}$ , 262 ч; б –  $1050^\circ\text{C}$ , 240 ч.

далась во всем исследованном температурном интервале. С повышением температуры отжига в Zn до  $1100^\circ\text{C}$  (время выдержки 240 ч) толщина диффузионного слоя составила 2.2 мм. Этот результат сопоставим со скоростью диффузии в условиях горячего изостатического прессования, проводимого при температуре  $1250^\circ\text{C}$  в течение 151 ч [17].

На отожженном в парах Se образце  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ , где изначально наносили пленку железа только с одной стороны, получен двухсторонний концентрационный профиль. По всей видимости, в результате гетерогенной реакции  $\text{Fe}_{\text{тв}} + 1/2\text{Se}_2 \text{г} \rightarrow \text{FeSe}_{\text{тв}}$  образуется селенид железа, обладающий значительным давлением насыщенного пара. Таким образом, происходит дополнительное легирование открытых поверхностей селенида цинка железом через газовую фазу. Для проверки этого предположения в ампулу одновременно с образцом, на поверхность которого была нанесена пленка Fe, помещали образец без пленки. После

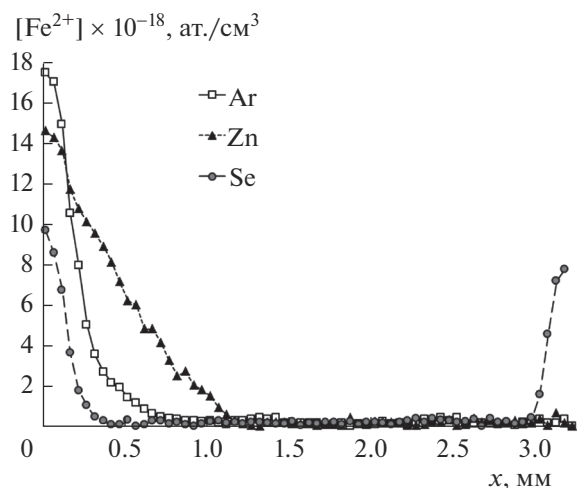


Рис. 2. Профили распределения концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в образцах  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ , легированных в разных атмосферах (Ar, Zn, Se) при температуре  $1000^\circ\text{C}$ , 240 ч.

отжига в образце сравнения также появлялась полоса поглощения ионов  $\text{Fe}^{2+}$ .

На рис. 3а, 3б показаны диффузионные профили образцов  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ , отожженных при разных значениях температур в атмосферах Ar ( $900\text{--}1050^\circ\text{C}$ ) и Zn ( $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ ). Для указанных температурных интервалов экспериментальные зависимости хорошо описываются уравнениями диффузии из неограниченного источника. С ростом температур диффузионного отжига в Zn до  $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$  характер распределения  $\text{Fe}^{2+}$  менялся (рис. 3в). В этом случае для аппроксимации экспериментальных значений использовалась модель диффузии из тонкой пленки.

Из полученных кривых были найдены значения эффективных коэффициентов диффузии ионов железа  $D$  и  $C_0$ . Скорость диффузии ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в ZnSe при легировании в парах Zn оказалась на порядок выше, чем в Ar и Se. При температуре отжига  $1000^\circ\text{C}$  в Zn коэффициент диффузии  $\text{Fe}^{2+}$  в ZnSe составил  $2.5 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ , в Ar –  $4.4 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ , в парах Se значение было минимальным –  $1.0 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ . Наряду с этим полученные величины  $C_0$  при отжиге в парах Zn ( $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ ) были меньше, чем в атмосфере Ar. При температуре  $1000^\circ\text{C}$  концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  в приповерхностном слое образца составляла  $1.3 \times 10^{19}$  и  $1.8 \times 10^{19} \text{ ат./см}^3$  для атмосфер Zn и Ar соответственно. После отжига в Se  $C_0 = 0.9 \times 10^{19} \text{ ат./см}^3$ .

Увеличение коэффициента диффузии ионов  $\text{Fe}^{2+}$  при отжиге в парах Zn может быть обусловлено сменой решеточного механизма переноса диффундирующих атомов. Во время легирования ZnSe в атмосфере Ar преимущественно реализуется вакансионный механизм диффузии. При ле-

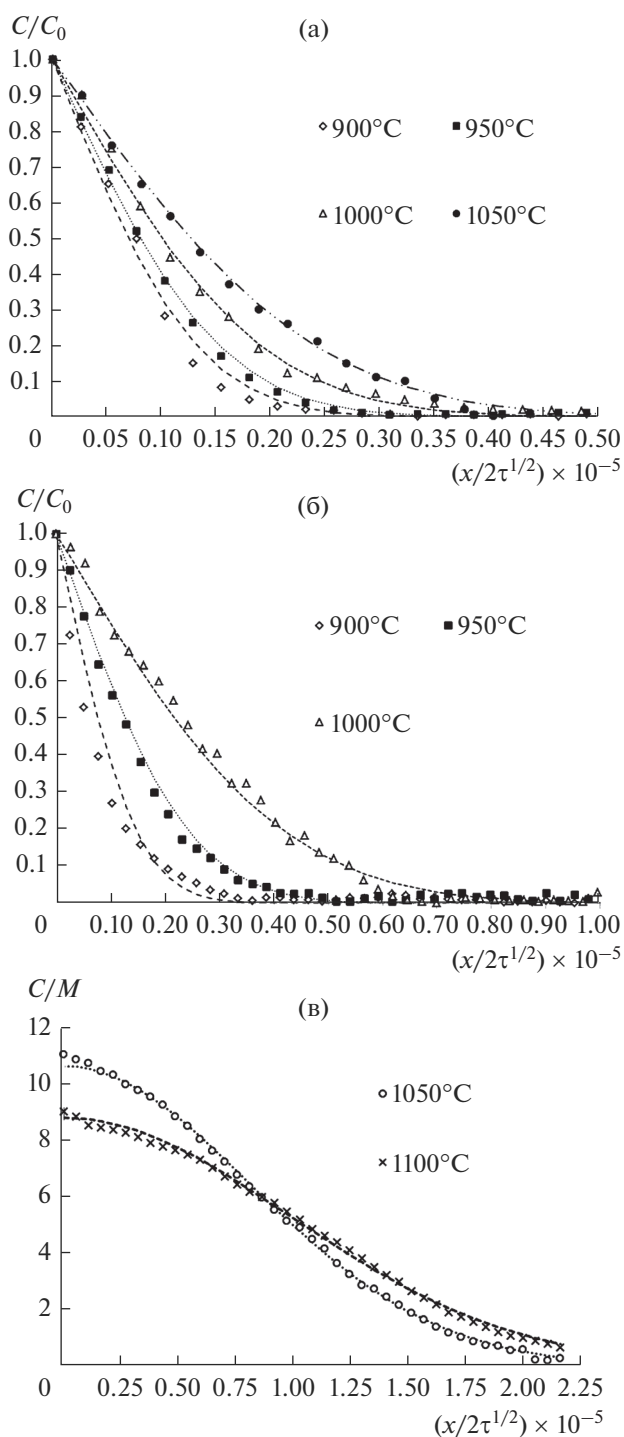


Рис. 3. Диффузионные профили ионов Fe<sup>2+</sup> в образцах Fe<sup>2+</sup>:ZnSe, легированных в разных атмосферах: а – Ar, 900–1050°C; б – Zn, 900–1000°C; в – Zn, 1050–1100°C.

гировании в парах Zn концентрация вакансий в катионной подрешетке уменьшается, в результате может преобладать другой механизм диффузии, например, междоузельный. Более высокое значение  $C_0$ , полученное после легирования в Ar, связано с изменением растворимости железа в

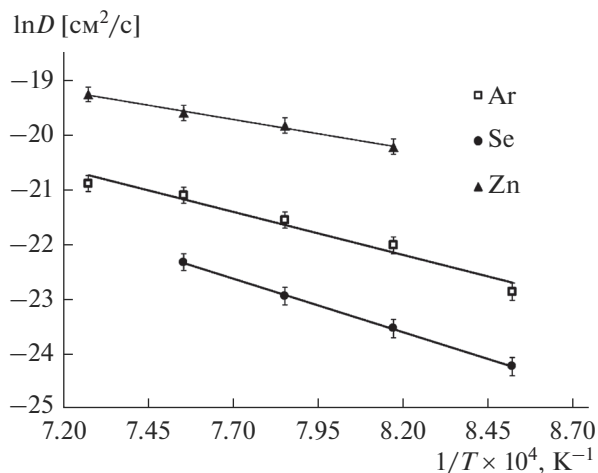


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии Fe<sup>2+</sup> в CVD-ZnSe при отжиге в атмосферах Ar, Zn и Se, построенные в координатах Аррениуса.

ZnSe в зависимости от атмосферы, в которой проводится отжиг. При наличии свободных вакансий цинка в решетке ZnSe растворимость железа повышается [18]. Снижение  $C_0$  в образцах Fe<sup>2+</sup>:ZnSe, отожженных в парах Se, вызвано уменьшением количества источника допанта на поверхности вследствие образования FeSe.

Изменение механизма диффузии Fe при отжиге в разных атмосферах подтверждается полученными значениями энергии активации  $E_a$ , которые были рассчитаны из температурных зависимостей коэффициентов диффузии, построенных в координатах Аррениуса (рис. 4). При отжиге в атмосфере Ar (900–1100°C) эта величина составила  $131 \pm 16$  кДж/моль, что в пределах погрешности совпадает с ранее опубликованными данными для поликристаллического ZnSe [10]. Проведение диффузии в парах Se (900–1050°C) подразумевает повышение доли вакансионного механизма в общем потоке диффузии, значение энергии активации увеличилось до  $162 \pm 19$  кДж/моль. При отжиге в парах Zn за счет преобладания диффузии междоузельных атомов Fe скорость диффузии заметно растет, а энергия активации этого процесса снижается до  $85 \pm 10$  кДж/моль.

Увеличение скорости диффузии Fe<sup>2+</sup> при легировании в парах Zn может быть также обусловлено влиянием диффузионного потока по границам зерен, что в большей мере должно проявляться при относительно низких температурах и небольшой длительности эксперимента. Это подтверждается результатами, полученными после отжига с малым временем выдержки (72 ч) при температуре 975°C (рис. 5). Форма концентрационного профиля характерна для диффузии, протекающей в поликристалле, — наблюдается зернограничный “хвост” [19–21]. Такие профили плохо

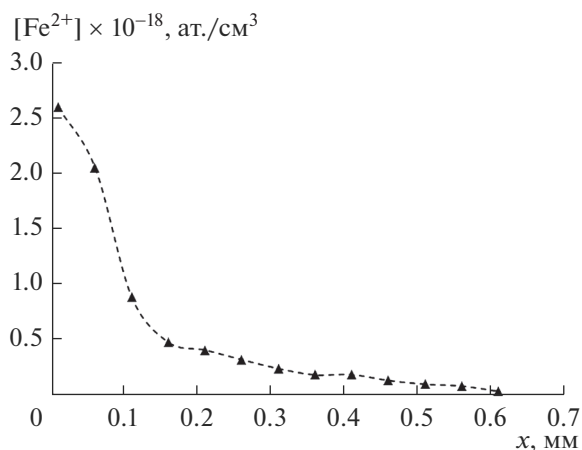


Рис. 5. Профиль распределения концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в образце  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ , легированном в атмосфере Zn при температуре  $975^\circ\text{C}$ , 72 ч.

аппроксимируются выбранными в работе уравнениями диффузии. Ранее было показано, что обработка в парах Zn подавляет рост кристаллитов  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  ( $950\text{--}1000^\circ\text{C}$ ), формируется более развитая сетка границ зерен по сравнению с легированием в Ag и Se [12, 22]. Таким образом, можно полагать, что при коротком отжиге в парах Zn имеет место зернограничная диффузия.

Косвенным подтверждением этого может являться снижение эффективной концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в образцах  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ , легированных в парах Zn при температурах ниже  $1000^\circ\text{C}$ . Находясь в граничной области, железо может иметь другую степень окисления, что не регистрируется используемыми в работе методами в рассматриваемом диапазоне оптического спектра.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние условий диффузионного отжига на процесс легирования поликристаллического CVD-ZnSe ионами  $\text{Fe}^{2+}$ . Выявлено, что отжиг в атмосфере Zn ускоряет процессы диффузии  $\text{Fe}^{2+}$  в ZnSe во всем исследованном интервале температур  $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ . Это может быть связано как со сменой объемного механизма диффузии по вакансиям на диффузию межузельных атомов, так и с увеличением вклада диффузионного потока по границам зерен вследствие снижения скорости рекристаллизации CVD-ZnSe в присутствии избыточного Zn. Максимальная глубина диффузии железа (2,2 мм) достигнута при температуре отжига  $1100^\circ\text{C}$ , проводившегося в атмосфере Zn в течение 240 ч.

Определены основные параметры диффузии ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в CVD-ZnSe при отжигах в разных атмосферах: в аргоне  $D_0 = 9.6 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $E_a = 131 \pm$

$\pm 16 \text{ кДж/моль}$  ( $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ ); в цинке  $D_0 = 7.5 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $E_a = 85 \pm 10 \text{ кДж/моль}$  ( $950\text{--}1100^\circ\text{C}$ ); в селене  $D_0 = 5.2 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $E_a = 162 \pm 19 \text{ кДж/моль}$  ( $900\text{--}1050^\circ\text{C}$ ).

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по теме госзадания № 0095-2018-0015.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Ikonnikov V.B. et al. Room-Temperature Laser on a ZnSe: $\text{Fe}^{2+}$  Polycrystal with Undoped Faces, Excited by an Electrodischarge HF Laser // Laser Phys. Lett. 2016. V. 13. № 5.
2. Балабанов С.С., Гавришук Е.М., Иконников В.Б., Родин С.А., Савин Д.В. Способ получения легированных халькогенидов цинка: Патент РФ № 2636091. 2017. Бюл. № 32.
3. Balabanov S.S., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M. et al. Laser Properties of  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  Fabricated by Solid-State Diffusion Bonding // Laser Phys. Lett. 2018. V. 15. № 4.
4. Балабанов С.С., Гавришук Е.М. Способ получения легированных переходными металлами халькогенидов цинка: Патент РФ № 2631298. 2017. Бюл. № 26.
5. Ваксман Ю.Ф., Ницук Ю.А., Яцун В.В. и др. Оптическое поглощение и диффузия железа в монокристаллах ZnSe // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 4. С. 463–466.
6. Vaksman Yu.F., Nitsuk Yu.A., Yatsun V.V. et al. Diffusion of transition-metal ions (Fe, Ni) in zinc chalcogenides // Photoelectronics. 2010. № 19. P. 42–45.
7. Ильичев Н.Н., Шапкин П.В., Гулямова Э.С. и др. Определение коэффициента диффузии  $\text{Fe}^{2+}$  в монокристаллическом ZnSe // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 2. С. 149–153.
8. Junwoo Jeong, NoSung Myoung. Diffusion Coefficient of Iron in ZnSe Polycrystals from Metal Phase for mid-IR Gain Medium // Appl. Sci. Convergence Technol. 2014. V. 23. № 6. P. 371–375.
9. Demirbas U., Sennaroglu A., Somer M. Synthesis and Characterization of Diffusion-Doped  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  and  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  // Opt. Mater. 2006. V. 28. P. 231–240.
10. Gafarov O., Martinez A.D., Fedorov V.V. et al. Enhancement of Cr and Fe Diffusion in ZnSe/S Laser Crystals via Annealing in Vapors of Zn and Hot Isostatic Pressing // Opt. Mater. Express. 2017. V. 7. № 1.
11. Родин С.А., Гавришук Е.М., Иконников В.Б. и др. Влияние атмосферы отжига на диффузию хрома в ZnSe // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 1. С. 24–28.
12. Тимофеева Н.А., Савин Д.В., Гавришук Е.М. и др. Исследование процессов рекристаллизации CVD-ZnSe при диффузионном легировании железом // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 4. С. 353–358.
13. Mirov S.B., Fedorov V.V., Martyshkin D.V. et al. Progress in Mid-IR Lasers Based on Cr and Fe-Doped II–VI Chalcogenides // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2015. V. 21. № 1.

14. Adams J.J., Bibeau C., Page R.H. et al. 4.0–4.5- $\mu\text{m}$  Lasing of Fe:ZnSe below 180 K, a New Mid-Infrared Laser Material // Opt. Lett. 1999. V. 24. № 3.
15. Cankaya H., Demirbas U., Erdamar A.K., Sennaroglu A. Absorption Saturation Analysis of Cr<sup>2+</sup>:ZnSe and Fe<sup>2+</sup>:ZnSe // J. Opt. Soc. Am. B. 2008. V. 25. № 5. P. 794–800.
16. Fedorov V.V., Konak T., Dashdorj J. et al. Optical and EPR Spectroscopy of Zn:Cr:ZnSe and Zn:Fe:ZnSe crystals // Opt. Mater. 2014. V. 37. P. 262–266.
17. Dormidonov A.E., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M. et al. High-Efficiency Room-Temperature ZnSe:Fe<sup>2+</sup> Laser with a High Pulsed Radiation Energy // Appl. Phys. B. Lasers Opt. 2016. V. 122. № 8.
18. Крелевецкая В.Ю., Зыкова М.П., Можевитина Е.Н. и др. Растворимость железа в кубическом селениде цинка // Успехи в химии и хим. технологии. 2016. Т. 30. № 3. С. 131–132.
19. Мереп Х. Диффузия в твердых телах: пер. с англ. М.: Интеллект, 2011. С. 492–498.
20. Дидик В.А., Каминский В.В., Скорятина Е.А. и др. Исследование диффузии никеля в сульфиде самария // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 4. С. 273–274.
21. Дидик В.А., Каминский В.В., Курапова О.Ю. и др. Диффузия кобальта в полупроводниковом сульфиде самария // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 13. № 1. С. 38–41.
22. Terashima K., Kawachi M., Takena M. Growth of ZnSe Crystals by Nonstoichiometric Annealing // J. Cryst. Growth. 1990. V. 102. P. 387–392.