



ELSEVIER

Journal of  
ALLOYS  
AND COMPOUNDS

Journal of Alloys and Compounds 216 (1994) 285–293

# Etude du diagramme d'équilibre entre phases du système ternaire germanium–étain–tellure

L. Baldé<sup>a</sup>, B. Legendre<sup>a,\*</sup>, A. Balkhi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie Physique Minérale et Bioinorganique, Faculté de Pharmacie, 5 Rue J.B. Clément, F-92296 Châtenay Malabry Cedex, France

<sup>b</sup>Faculté des Sciences, Damas, Syria

Received 18 March 1994; in final form 24 May 1994

## Abstract

The Ge–Sn–Te ternary system has been studied by thermal analysis (DTA and DSC), radiocrystallography on powders and metallography. No ternary compound has been found; the vertical section Ge–SnTe is a true pseudobinary section, while GeTe–SnTe presents a continuous solid solution.

The study of six vertical sections allows us to identify two ternary reactions in the solid state (one of eutectoid type and one of transitory peritectoid type) and two ternary eutectic-type reactions.

## Résumé

Le système ternaire Ge–Sn–Te a été étudié par analyse thermique (ATD et ACD), analyse radiocristallographique sur poudre et métallographie. Aucun composé ternaire n'y a été mis en évidence; la ligne Ge–SnTe s'est révélée être une ligne quasi-binaire et la ligne GeTe–SnTe présente une solution solide continue.

L'étude de coupes isoplèthes du ternaire permet de déterminer deux réactions à l'état solide, l'une péritectoïde transitoire l'autre eutectoïde et deux réactions de type eutectique ternaire.

*Keywords:* Thermal analysis; Radiocrystallography; Germanium; Tin; Tellurium

## 1. Introduction

Ce travail fait partie d'un ensemble de systèmes étudiés dans le but d'applications dans le domaine de l'industrie optoélectronique. Certains alliages du système quaternaire Au–Ge–Sn–Te sont facilement vitrifiables et recristallisables, de ce fait ils sont particulièrement intéressants [1]. Une étude plus systématique doit permettre le choix de bons candidats pour le stockage de l'information.

Les équilibres des systèmes ternaires Au–Sn–Te [2–4], Au–Ge–Te [5,6] et Au–Sn–Ge [7] ont fait l'objet d'études approfondies.

Ge–Sn–Te est le dernier des systèmes constitutifs du quaternaire et complète parfaitement les études précédentes. Une description en avait été faite par Baldé dans le cadre de sa thèse de Doctorat d'Etat [8]. La présente étude, par la mise en oeuvre de méthodes

d'investigation plus précises, en donne une présentation plus complète.

## 2. Méthodes expérimentales

En plus de 100 compositions élaborées par Baldé [8], 68 autres alliages répartis principalement sur six coupes isoplèthes dans le système ternaire ont été préparés à partir des éléments de pureté 6N (99,9999 %at.) (Koch–Light). La masse des alliages est d'environ 200 mg; après une pesée au 0,01 mg, les constituants sont introduits dans des ampoules de silice (Heraeus, qualité Héralux) puis scellés sous vide de  $10^{-3}$  Torr. Les alliages sont ensuite placés dans un four à moufle régulé à  $\pm 5$  °C. Le traitement thermique est le suivant:

- (1) 24 h à 250 °C pour obtenir la fusion de l'étain;
- (2) montée jusqu'à 500 °C, soit 50 °C au-dessus de la température de fusion du tellure;
- (3) montée jusqu'à 950 °C (pour tenir compte de la température de fusion du germanium  $T^{fus} = 938,3$  °C) suivie d'un palier de deux heures à cette température;

\*Corresponding author.

(4) descente en  $5\text{ °C min}^{-1}$  jusqu'à  $200\text{ °C}$ .

Selon les compositions, des recuits de plusieurs jours à des températures inférieures à celles des réactions mettant en jeu des liquides se sont avérées nécessaires afin d'obtenir des lingots homogènes au fond des tubes scellés.

Après élaboration, les alliages sont directement étudiés par analyse thermique différentielle et/ou par analyse calorimétrique différentielle, l'échantillon étant conservé dans la même ampoule.

L'unité d'analyse thermique différentielle est un Netzsch dont la tête est équipée de thermocouples Pt/Pt-10%Rh utilisables jusqu'à  $1200\text{ °C}$ . La vitesse d'échauffement choisie est de  $2\text{ °C min}^{-1}$ ; l'étalonnage est réalisé à l'aide des températures de fusion recommandées par NIST et ASM [9] pour les métaux suivants (Tableau 1).

Les mesures d'analyse enthalpique différentielle sont réalisées à l'aide d'un Setaram DSC 111 pouvant travailler entre la température ambiante et  $800\text{ °C}$ . Les vitesses d'échauffement retenues sont  $0,5$  et  $0,1\text{ °C min}^{-1}$ . L'étalonnage est fait avec les mêmes éléments que ceux utilisés pour l'ATD: In, Sn, Pb, Zn, Sb. L'incertitude sur la température des invariants est inférieure à  $0,5\text{ °C}$  et à  $1\text{ °C}$  pour les liquidus; l'erreur sur les énergies est de l'ordre de  $1\%$ .

L'identification des phases a été faite par analyse radiocristallographique, sur poudre d'une part, à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1840 équipé d'une anticathode de cuivre; des observations métallographiques couplées à des mesures de microdureté Vickers ont été réalisées, d'autre part, avec un appareillage Nacet et plus particulièrement sur les alliages des coupes Ge-SnTe et GeTe-SnTe.

### 3. Les systèmes binaires constitutifs

Les différentes phases solides sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 1  
Température de fusion des étalons de mesure

Métal	Pureté	$T_{\text{fus}}$ (°C)
Indium	4N	156,634
Étain	6N	231,9681
Plomb	5N	327,502
Zinc	6N	419,58
Antimoine	5N	630,755
Germanium	6N	938,3
Argent	5N	961,93
Or	4N	1064,43

Tableau 2  
Caractéristiques cristallographiques

Phase	Prototype	Pearson
Ge	C	cF8
Sn	Sn	tI4
Te	$\gamma$ -Se	hP3
$\alpha$ -GeTe	GeS	oP8
$\beta$ -GeTe	NaCl	cF8
SnTe	NaCl	cF8
SnTe(HP)	GeS	oP8

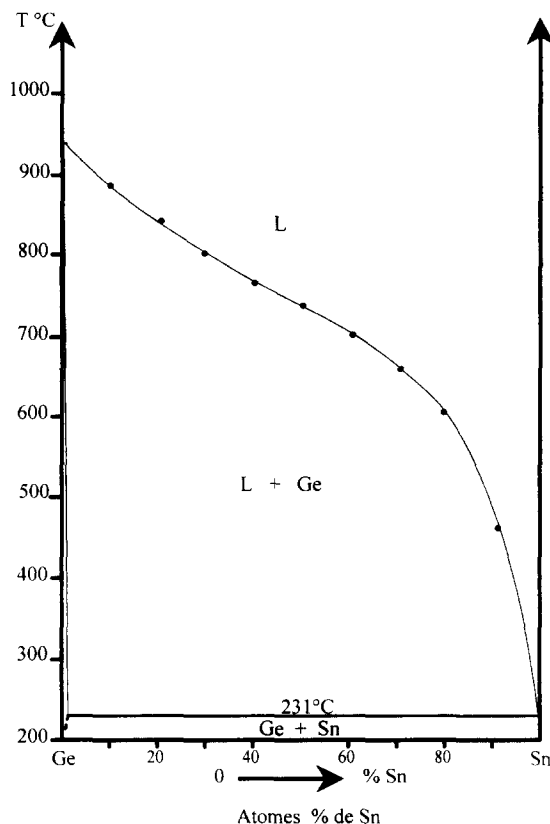


Fig. 1. Système binaire Ge-Sn.

#### 3.1. Le système binaire Ge-Sn (Fig. 1)

Les résultats de la compilation de ce système [10] sont rigoureusement en accord avec les nôtres, il n'existe qu'une réaction eutectique à  $231,1\text{ °C}$ :



Cela permet de calculer la composition de l'eutectique par la méthode de van't Hoff avec une enthalpie de fusion de l'étain de  $7092\text{ J mol}^{-1}$  selon [11].

La solution solide d'étain dans le germanium est de  $1\text{ %at. Sn}$  à  $231\text{ °C}$  et celle du germanium dans l'étain est inférieure à  $0,1\text{ %at. Ge}$ .

3.2. Le système binaire Sn–Te (Fig. 2)

Ce système a fait l’objet d’une compilation par Sharma et Chang [12]. Seul le composé SnTe existe. Il présente une fusion congruente à 806 °C pour une composition de 50,44 %at. de tellure. Il existe un domaine de solubilité allant jusqu’à 51 %at. de tellure vers 400 °C. La structure de ce composé est de type NaCl à l’ambiante. Il existe une phase de basse température de symétrie rhomboédrique (structure non déterminée). La transition serait du second ordre, sa température critique serait fortement dépendante de la composition. Les valeurs données varient de 25 à 145 K [12].

Une forme haute pression est signalée et peut être obtenue à température ambiante (sous 18 kbar) [12].

L’existence de ce composé entraîne celle de deux invariants eutectiques, l’un riche en étain (231,5 °C) avec une teneur en tellure de l’ordre de 0,01 %at. et l’autre situé à 401 °C et contenant 85 %at. en tellure.

3.3. Le système binaire Ge–Te (Fig. 3)

Ce système a fait l’objet de différentes études [6,13,14]. Il comporte un seul composé défini GeTe qui présente (1) à basse température ( $T < 420$  °C), la symétrie rhomboédrique: forme  $\alpha$ , (2) à haute température ( $T > 405$  °C), la symétrie cubique type NaCl: forme  $\beta$ ;  $\alpha$  et  $\beta$  sont séparés par un domaine diphasé entre 405 et 420 °C.

La forme  $\beta$  subit une fusion congruente à 724 °C.

L’apparition d’une forme  $\gamma$ , orthorhombique, est observée après un recuit de plusieurs mois [5].

Les équilibres rencontrés sont les suivants:

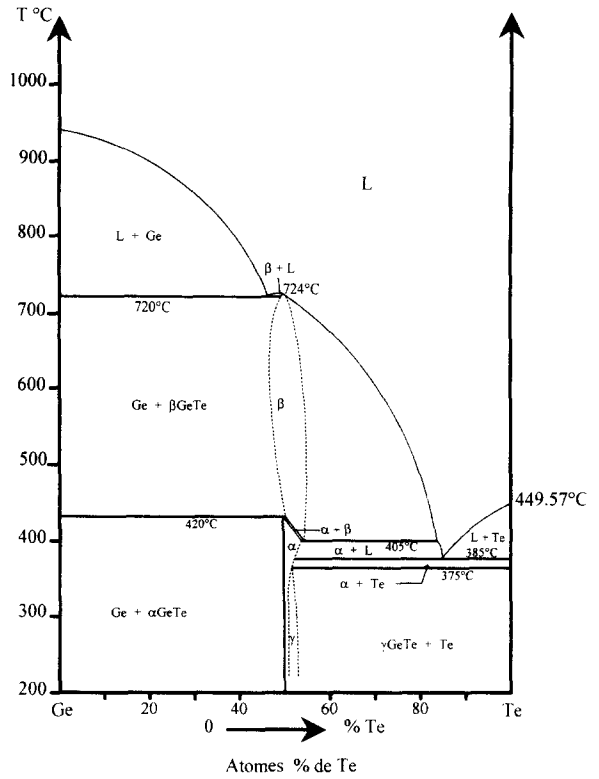
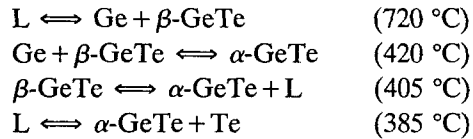


Fig. 3. Système binaire Ge–Te.



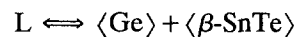
4. Triangulation et étude du ternaire

Les coupes suivantes ont été étudiées: (1) coupe Ge–SnTe, (2) coupe SnTe–GeTe, (3) coupe à 33,33 %at. Te, (4) coupe à 50 %at. Ge, (5) coupe à 50 %at. Sn, (6) coupe à 13,33 %at. Sn.

Deux coupes jouent un rôle particulier comme nous verrons ci-après: (1) Ge–SnTe, (2) GeTe–SnTe.

4.1. Coupe Ge–SnTe

Cette coupe présente une réaction eutectique à la température de  $752 \pm 2$  °C:



La composition de cet eutectique est Ge 15 %at., Sn 42,5 %at., Te 42,5 %at. Ces valeurs diffèrent légèrement de celles données précédemment par Baldé [8]: Ge 13,33 %at., Sn 43,33 %at., Te 43,33 %at. à 740 °C.

La solution solide de SnTe dans le germanium est très faible. Par contre, la solubilité du germanium dans  $\beta$ -SnTe est plus remarquable.

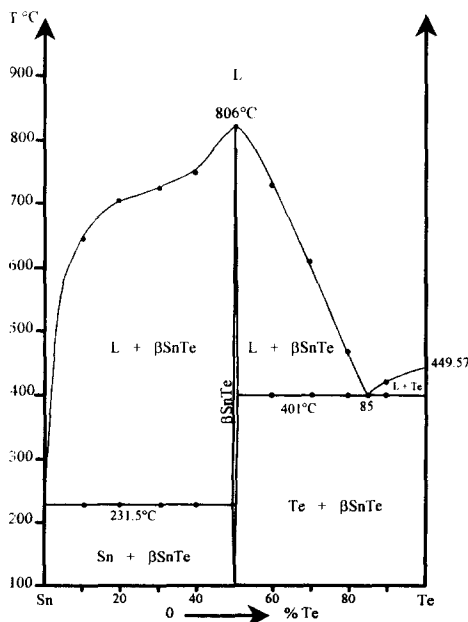


Fig. 2. Système binaire Sn–Te.

Cette coupe, représentée sur la Fig. 4, est un quasi-binaire puisque l'on ne trouve à basse température que deux phases Ge et SnTe et que l'étude de différentes coupes va montrer de part et d'autre de la composition eutectique, partent des vallées vers des invariants situés à des températures inférieures comme on pourra le constater sur la Fig. 11.

#### 4.2. Coupe GeTe–SnTe (Fig. 5)

Il existe une solution solide totale entre les formes de haute température  $\beta$ -GeTe et  $\beta$ -SnTe. Nous la nommerons  $\beta'$  du côté riche en SnTe et  $\beta$  du côté de GeTe.

Nous ne pouvons préjuger de rien en ce qui concerne l'étendue de la solution solide  $\alpha$  qui existerait entre les formes de basse température (rhomboédrique), celle de SnTe étant mal connue.

Nos résultats sont en accord avec ceux de Bierly et al. [15] qui ont mesuré les paramètres cristallins en fonction de la composition et de la température. Le diagramme d'équilibre obtenu par analyse thermique se présente sous forme d'un double fuseau avec un point indifférent minimum de coordonnées:  $T = 700$  °C et  $\text{Ge}_{0,3}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,5}$ .

Il faut noter que la courbe de solidus est très aplatie de part et d'autre du minimum au point de donner l'illusion d'une réaction de type eutectique. L'étude des alliages solides par radiocristallographie et par métallographie n'a pas mis en évidence un domaine diphasé. Une telle hypothèse aurait, par ailleurs, été confirmée par l'existence de deux vallées partant de cet eutectique pour former des invariants ternaires dans les triangles GeTe–SnTe–Te et GeTe–SnTe–Ge.

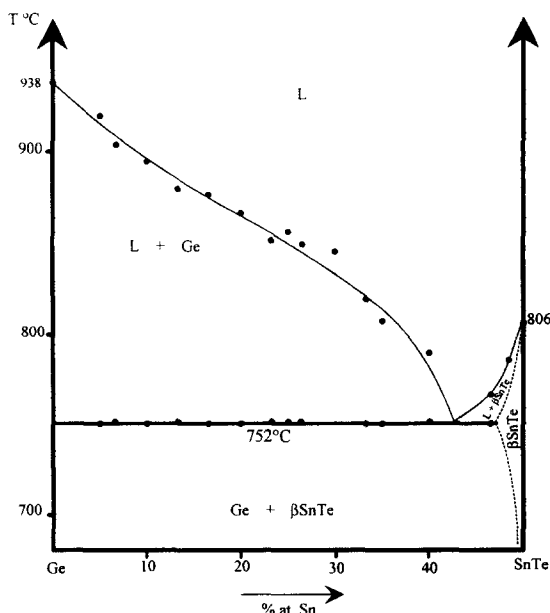


Fig. 4. Coupe Ge–SnTe.

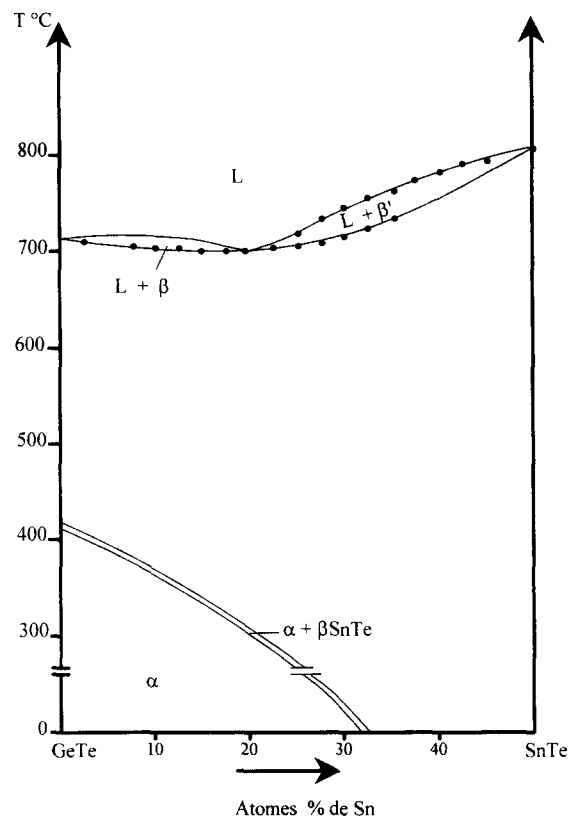


Fig. 5. Coupe GeTe–SnTe.

Tableau 3  
Variation des paramètres cristallins

Ge (%at.)	<i>a</i> (pm)	$\alpha_{rh}$ (°)
50,0	596,1	88,364
40,0	606,0	88,469
37,5	607,8	88,793
32,5	611,5	88,973
30,0	611,4	89,275
25,0	616,5	89,343
22,5	617,4	89,458

Les variations des paramètres  $a$  et  $\alpha$  de la forme rhomboédrique sont données dans le Tableau 3. Ces indications nous permettent de déterminer la limite de la solution solide  $\alpha$  à la température ambiante, soit  $\text{Ge}_{0,175}\text{Sn}_{0,325}\text{Te}_{0,500}$ .

#### 4.3. Etude du sous-ternaire Ge–SnTe–Sn (Fig. 11)

Dans cette partie, nous n'observons qu'un invariant ternaire  $E_3$  à la température de 231 °C, valeur très proche de celles des eutectiques des binaires Ge–Sn (231,1 °C, Fig. 1) et SnTe–Sn (231,5 °C, Fig. 2).

Cet eutectique ternaire est pratiquement dégénéré sur l'étain comme on peut le constater plus loin sur les Figs. 6, 8 et 9.

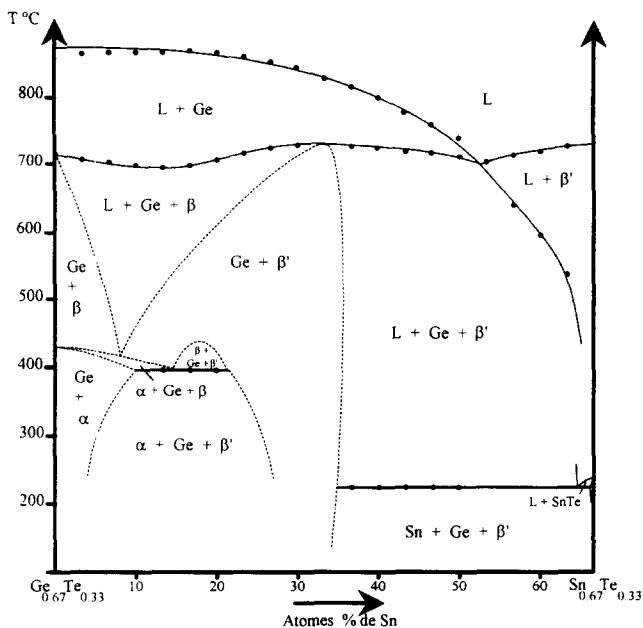


Fig. 6. Coupe à 33 at.% de Te.

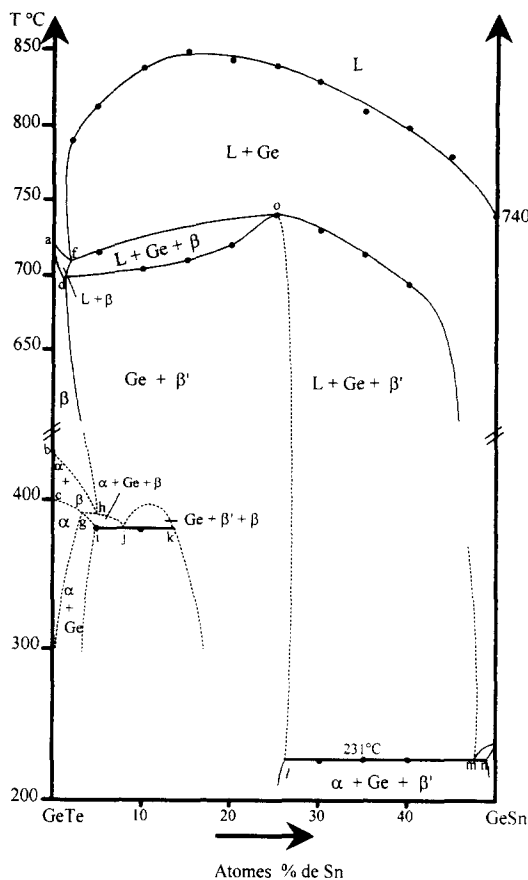


Fig. 8. Coupe à 50 at.% de Ge.

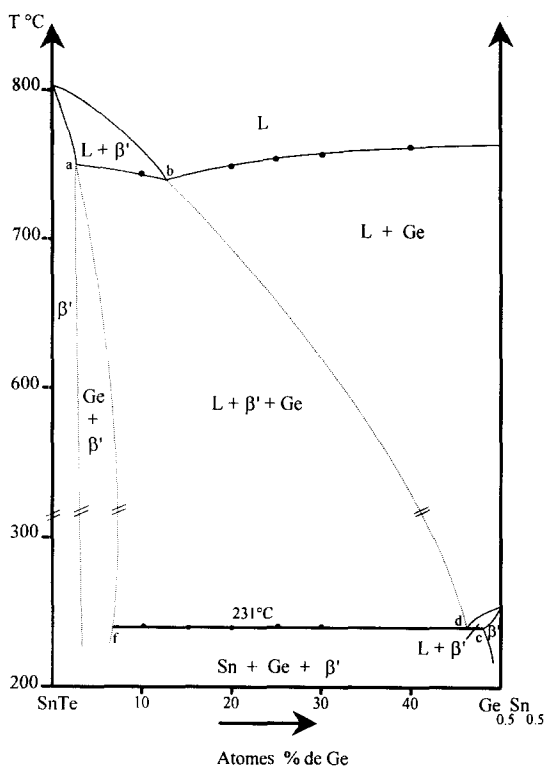
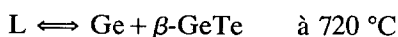


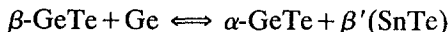
Fig. 7. Coupe à 50 at.% de Sn.

#### 4.4. Etude du sous-ternaire GeTe–SnTe–Ge (Fig. 11)

Ce triangle ne comporte aucun invariant mettant en jeu un liquide. Nous observons une vallée qui va de l'eutectique du quasi-binaire Ge–SnTe (752 °C) vers l'eutectique binaire Ge–GeTe:



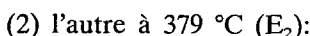
Seule la réaction péritectique ternaire U intervient aux environs de 400 °C:



Le plan d'invariance est très étroit et la réaction met en jeu une faible quantité d'énergie. De ce fait, nous n'avons pu déterminer avec une grande précision les limites du quadrilatère ainsi que la température de réaction. Sa justification apparaît néanmoins sur l'isoplethe à 33,33 %at. Te (Fig. 6) et sur l'isotherme à  $T \approx 400 \text{ °C}$  (Fig. 10).

#### 4.5. Etude du sous-ternaire GeTe–SnTe–Te (Fig. 11)

Dans cette région du ternaire, nous rencontrons deux réactions de type eutectique: (1) l'une à 390 °C ( $E_1$ ) correspondant à la décomposition de la solution solide ternaire  $\beta$  (métatectique transitoire):



Deux vallées partent des eutectiques binaires GeTe–Te à 385 °C et SnTe–Te à 401 °C; la troisième part du point métatectique du binaire GeTe–Te et

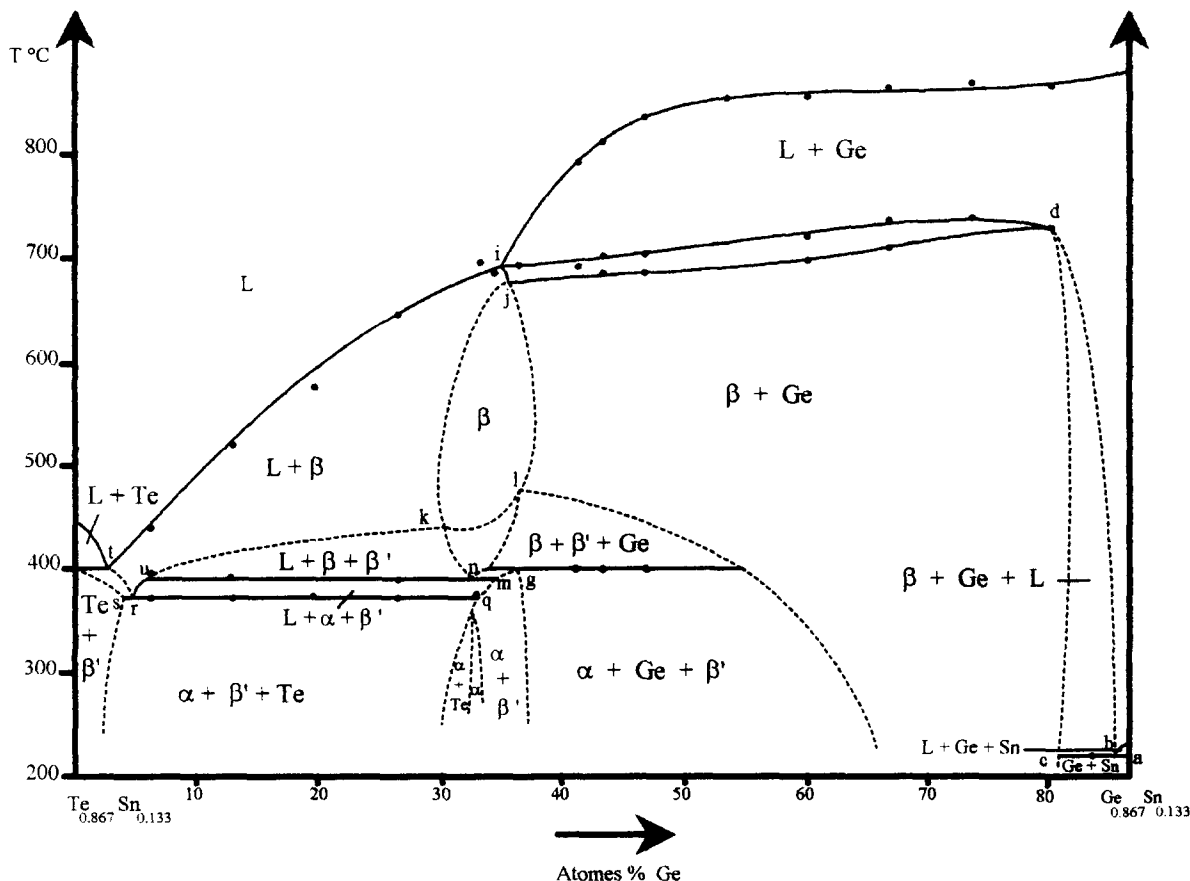


Fig. 9. Coupe à 13,33 at.% de Sn.

aboutit à la composition du liquide ternaire obtenu par la réaction à 390 °C ( $E_1$ ).

## 5. Description des coupes isoplèthes et isothermes

### 5.1. Coupe à 50 %at. d'étain (Fig. 7)

Cette coupe est entièrement située dans le sous-ternaire Ge–Sn–SnTe; elle va de SnTe dont la température de fusion congruente est de 806 °C à l'alliage  $Ge_{0,5}Sn_{0,5}$  dont la température de liquidus a été mesurée à 765 °C.

Nous rencontrons d'abord le domaine de la solution solide  $\beta'$  dont l'étendue est déterminée à l'aide de la mesure de la variation du paramètre de la maille cubique de SnTe par radiocristallographie sur poudre.

Le point a est la jonction de quatre domaines ( $\beta'$ ,  $L-\beta'$ ,  $L-\beta'-Ge$ ,  $\beta'-Ge$ ).

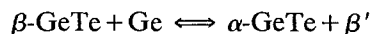
Au point b nous observons le passage de la vallée allant de l'eutectique du quasi-binaire Ge–SnTe (752 °C) vers l'invariant eutectique ternaire  $E_3$  (dégénéré sur Sn). Les points c et f sont les limites du triangle d'invariance correspondant.

Le point d est à l'intersection de la coupe avec la droite qui relie Ge à cet eutectique ternaire.

### 5.2. Coupe à 50 %at. de germanium (Fig. 8)

Cette coupe traverse les sous-ternaires Ge–GeTe–SnTe et Ge–SnTe–Sn. On y trouve deux invariants.

(1) Réaction péritectoïde transitoire U à 400 °C dans Ge–GeTe–SnTe:



La trace du plan d'invariance est le segment ik.

Le point j correspond à la droite joignant Ge au point U.

Les points a, d, h et b déterminent la limite de la solution solide  $\alpha\text{-GeTe}$  et c et g celle de la solution solide  $\beta\text{-GeTe}$ .

Le point f correspond au passage de la vallée qui va de l'eutectique du quasi-binaire Ge–SnTe à l'eutectique binaire GeTe–Ge (752 → 720 °C).

Le point o correspond à l'intersection avec le quasi-binaire Ge–SnTe à 752 °C.

(2) Réaction eutectique  $E_3$  à 231 °C dans Ge–SnTe–Sn.

Les points l, m et n correspondent aux limites du plan engendré par la réaction eutectique  $E_3$  du sous-ternaire Ge–SnTe–Sn.

Le point m est la trace de la droite qui joint Ge à l'eutectique ternaire.

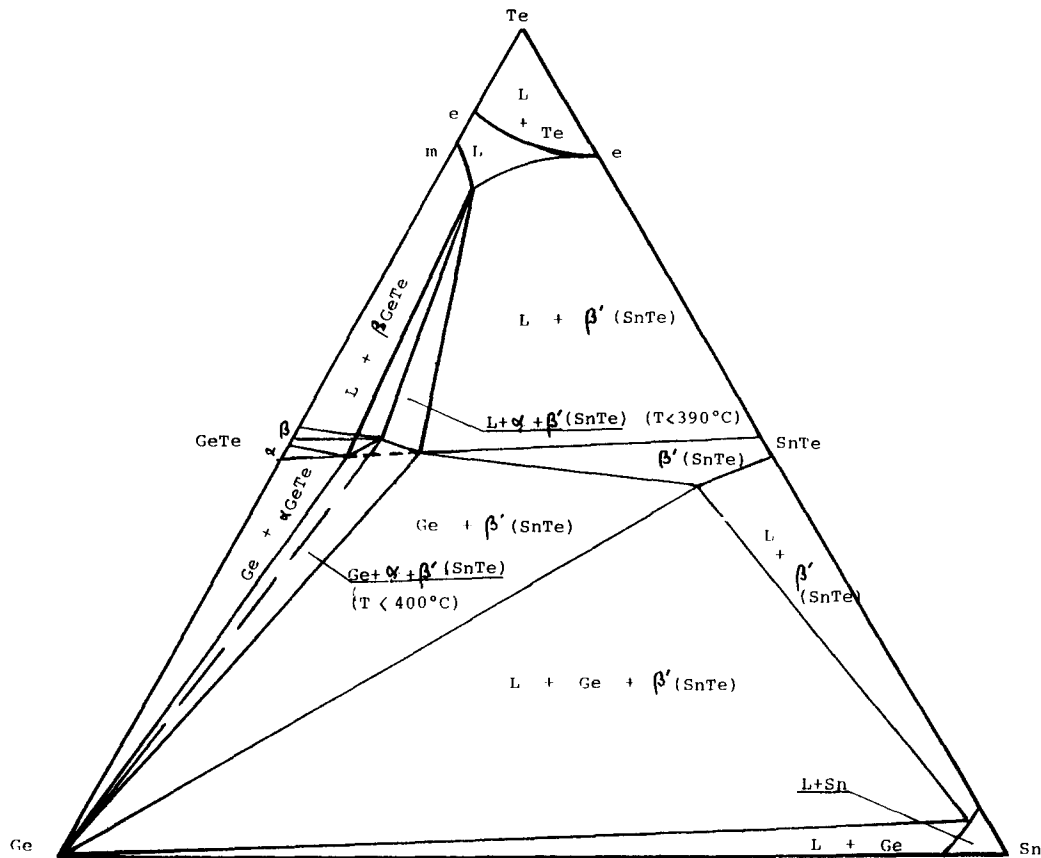


Fig. 10. Isotherme à  $T \approx 400$  °C.

### 5.3. Coupe à 13,33 %at. d'étain (Fig. 9)

Cette coupe traverse les trois sous-ternaires.

Les points a et c correspondent à l'invariant ternaire  $E_3$  (231 °C).

Le point b est la trace de la droite qui joint Ge à cet eutectique ternaire.

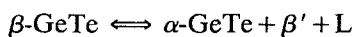
Le point d est situé sur la coupe Ge–SnTe et correspond à la réaction eutectique du quasi-binaire à 752 °C.

Les points f et h sont les limites du quadrilatère à 400 °C correspondant à la réaction péritectoïde transitoire U; g correspond à l'intersection de cette coupe avec la limite de  $\alpha$ -GeTe et  $\beta'$  à 400 °C.

Le point i correspond au passage de la vallée qui va de l'eutectique quasi-binaire (Ge– $\beta'$  à 752 °C) à l'eutectique binaire Ge–GeTe à 720 °C.

Les points j, k et l correspondent à la limite de la phase  $\beta$ -GeTe.

Les points m et o à 390 °C correspondent aux limites GeTe– $\beta'$  et  $\beta'$ –L de la réaction de type eutectique:



n correspond au croisement de cette coupe avec la limite entre  $\beta$ -GeTe et  $\beta'$ .

Les points q et s à 379 °C correspondent au croisement de la coupe avec les domaines  $\alpha$ -GeTe– $\beta'$  et  $\beta'$ –Te respectivement.

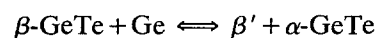
Le point r est la trace de la droite qui joint la limite de  $\beta'$  à l'eutectique ternaire.

Au point t nous avons le croisement avec la vallée qui va de l'eutectique binaire SnTe–Te (406 °C) à l'eutectique ternaire  $E_2$  (379 °C).

## 6. Coupes isothermes

La Fig. 10 est une projection des isothermes 400 et 390 °C pour lesquelles nous observons les solutions solides  $\alpha$ -GeTe,  $\beta$ -GeTe et  $\beta'$ ; cette dernière est très étendue dans cette zone de température.

On observe la réaction U de type péritectoïde transitoire aux alentours de 400 °C:



On notera l'étroitesse de ce quadrilatère (qui explique les difficultés rencontrées dans cette étude).

A 390 °C, nous avons, dans un domaine de composition très limité, une réaction de type eutectique (métatectique ternaire):

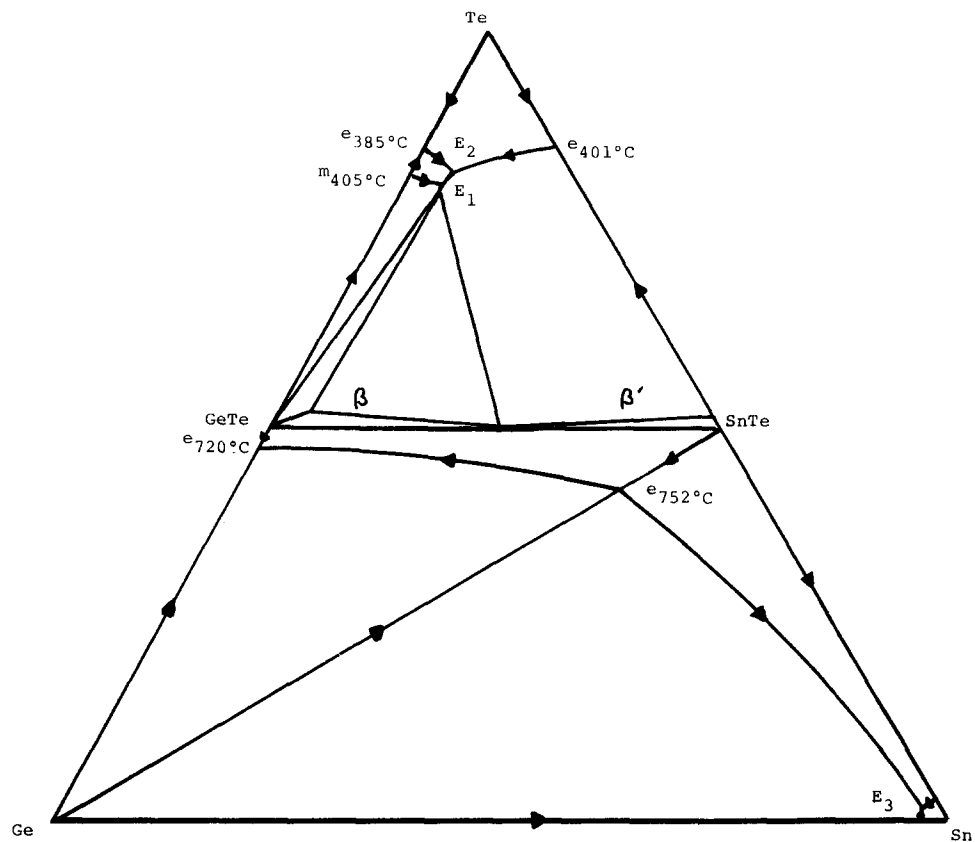
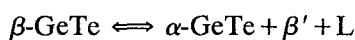


Fig. 11. Isotherme à  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Table 4  
Schéma de réactions

Sn-Te	Ge-Te	Ge-Sn-Te	Ge-Sn
		e 752 $L \leftrightarrow Ge + \beta (SnTe)$	
	e 720 $L \leftrightarrow Ge + \beta (GeTe)$	Min 705 $\beta (GeTe) - \beta' (SnTe)$	
	p 420 $\beta (GeTe) + Ge \leftrightarrow \alpha GeTe$		
	e 405 $\beta (GeTe) \leftrightarrow L + \alpha GeTe$	U $\beta (GeTe) + Ge \leftrightarrow \alpha GeTe + \beta' (SnTe)$ ~400 Ge- $\alpha GeTe - \beta' (SnTe)$	
e 401 $L \leftrightarrow Te + \beta' (SnTe)$		E <sub>1</sub> $\beta (GeTe) \leftrightarrow \alpha GeTe + \beta' (SnTe) + L$ 390 $\alpha GeTe - \beta' (SnTe) - \beta (GeTe)$	
	e 385 $L \leftrightarrow \alpha GeTe + Te$	E <sub>2</sub> $L \leftrightarrow \alpha GeTe + \beta' (SnTe) + Te$ 379 $\alpha GeTe - \beta' (SnTe) - Te$	
e 231 $L \leftrightarrow Sn + Te$		E <sub>3</sub> $L \leftrightarrow Sn + \beta' (SnTe) + Ge$ 231 $Sn - \beta' (SnTe) - Ge$	e 231 $L \leftrightarrow Sn + Ge$





Cette isotherme montre l'étroitesse des domaines triphasés Ge- $\alpha$ -GeTe- $\beta'$  et  $\alpha$ -GeTe- $\beta'$ -Te.

La Fig. 11 est une projection polythermale du ternaire (isotherme à 25 °C). En comparant cette isotherme à la précédente (Fig. 10), on remarque par ailleurs le déplacement du domaine  $\alpha$ -GeTe- $\beta'$ -Te vers  $\beta'$  avec la diminution de la température.

En ce qui concerne les vallées, nous allons du métatectique m à 405 °C (80 %at. Te) vers le point correspondant à la réaction métatectique transitoire ternaire (réaction de type eutectique), puis, après rupture de pente, la vallée descend vers l'eutectique ternaire E<sub>2</sub> à 379 °C. A cette température, E<sub>2</sub> est bien situé à l'intérieur du triangle délimité par Te,  $\alpha$ -GeTe et  $\beta'$ .

Dans le sous-ternaire GeTe-Ge-SnTe on n'observe pas d'eutectique ternaire.

Le Tableau 4 résume l'ensemble des réactions binaires et ternaires.

## 7. Conclusions

L'ensemble des coupes étudiées a permis de résoudre ce système et de donner une interprétation cohérente des équilibres entre phases.

On observe deux réactions eutectiques ternaires, une réaction métatectique ternaire transitoire (de type eutectique) et une réaction péritectoïde transitoire. Un vaste domaine de solution solide autour de SnTe a pu être délimité à l'aide de l'analyse radiocristallographique couplée avec des mesures de microdureté.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le Dr. A. Prince pour ses fructueux conseils ainsi que D. Mouani pour l'aide très appréciée qu'il a apportée.

## Références

- [1] N. Yamada, M. Takao et M. Takenager, *SPIE Conf. Proc.*, 695 (1985) 79.
- [2] B. Legendre, C. Souleau et J.C. Rouland, *C.R. Acad. Sci. Paris C*, 275 (1972) 805.
- [3] B. Legendre et C. Souleau, *Bull. Soc. Française Chim.*, 11–12 (1975) 2475.
- [4] B. Legendre et C. Souleau, *C.R. Acad. Sci. Paris C*, 284 (1977) 739.
- [5] B. Legendre et C. Souleau, *C.R. Acad. Sci. Paris C*, 284 (1977) 451.
- [6] B. Legendre et C. Souleau, *J. Chem. Res. (symposium)*, (1977) 306; *J. Chem. Res. (miniprint)*, (1977) 3701.
- [7] D. Mouani, C. Souleau et B. Legendre, *J. Chim. Phys.* 89 (1992) 2107.
- [8] L. Baldé, *Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques*, Université Paris XI, 1981.
- [9] *Bull. Alloy Phase Diag.*, 7 (6) (1986) 602.
- [10] H. Okamoto et T.B. Massalski, *Bull. Alloy Phase Diag.*, 5 (5) (1984) 492.
- [11] R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley et D.D. Wagman, *Selected values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, ASM, Metals Park, OH, 1973.
- [12] R.C. Sharma et Y.A. Chang, *Bull. Alloy Phase Diag.*, 7 (1) (1986) 72.
- [13] B. Legendre et C. Souleau, *C.R. Acad. Sci. Paris C*, 284 (1977) 315.
- [14] B. Legendre, Chhay-Hancheng, S. Bordas et M.T. Clavagera-Mora, *Thermochim. Acta*, 78 (1984) 141.
- [15] J.N. Bierly, L. Muldawer et O. Beckman, *Acta Metall.*, II (1963) 447.