

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.611.44+544.163;548.4;620.186

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3533>

**Структура и химический состав межзеренных границ
в магнитном полупроводнике GaSb<Mn>**

В. П. Саныгин, О. Н. Пашкова, А. Д. Изотов✉

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский проспект, 31, Москва 119991, Российская Федерация*

Аннотация

Исследованы структура и химический состав межзеренных границ в магнитном полупроводнике GaSb<Mn>. Установлено, что закалка расплава GaSb с 2 % Mn приводит к образованию текстурированного поликристалла (111). Границы зерен текстуры образованы расщепленными 60-градусными дислокациями с линиями дислокаций <110>. Микровключения на основе ферромагнитного соединения MnSb расположены на дефектах упаковки расщепленных дислокаций. Химические составы микровключений отличаются друг от друга, однако их средний состав близок к Mn_{1.1}Sb. Синтезированный GaSb<Mn> является магнитомягким ферромагнетиком с коэрцитивной силой 10 Э, а магнитное состояние материала приближается к суперпарамагнитному.

Ключевые слова: магнитные полупроводники, антимонид галлия, дефекты кристаллической решетки, магнитные кластеры

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН.

Для цитирования: Саныгин В. П., Пашкова О. Н., Изотов А. Д. Структура и химический состав межзеренных границ в магнитном полупроводнике GaSb<Mn>. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 413–420. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3533>

For citation: Sanygin V. P., Pashkova O. N., Izotov A. D. Structure and chemical composition of grain boundaries in the magnetic semiconductor GaSb<Mn>. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 413–420. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3533>

✉ Изотов Александр Дмитриевич, e-mail: izotov@igic.ras.ru

© Саныгин В. П., Пашкова О. Н., Изотов А. Д., 2021.



1. Введение

Для устройств спинтроники необходимы материалы, одновременно обладающие магнитными и полупроводниковыми свойствами и при этом технологически совместимые с обычными полупроводниковыми устройствами. В этом направлении в недавнем прошлом велся активный поиск новых магнитных полупроводников в виде твердых растворов марганца в соединениях III-V - разбавленных магнитных полупроводников (РМП) [1].

Однако, несмотря на использование современных технологий высокого уровня, таких как молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), лазерное облучение, ионная имплантация и других, не удалось преодолеть низкий предел растворимости марганца, поскольку по результатам исследований при комнатных температурах и выше ферромагнетизм в соединениях A^{III}B^V обусловлен образованием микровключений на основе магнитных соединений Mn-V [2–16].

Вместе с тем кластерные магнитные полупроводники имеют определенные преимущества перед разбавленными магнитными полупроводниками. Такие материалы имеют практическое значение благодаря возможности управлять их магнитными свойствами путем варьирования состава, размера и концентрации образующихся магнитных микровключений, не прибегая к использованию дорогостоящих высоких технологий.

Влияние быстрой кристаллизации расплава на состав, структуру и свойства антимонида галлия, легированного Mn, требует всестороннего изучения. В работе приведены результаты исследований структуры и химического состава межзеренных границ GaSb<Mn>, полученного закалкой его расплава.

2. Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов для получения объемных образцов GaSb с 2 % Mn использовали монокристаллический антимонид галлия марки ГСД и чистый Mn (99.99 %). Образцы были приготовлены путем плавления смеси в вакуумированной кварцевой ампуле при $T = 1200$ К, выдержке при этой температуре в течение 24 ч и закалке сплава в воду со льдом при вертикальном положении ампулы.

Идентификацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА), который выполняли в ЦКП ИОНХ РАН на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE (CuK_α -излучение).

Измеряемый интервал углов 2θ от 10° до 80° , шаг сканирования $\Delta 2\theta = 0.014^\circ$. Последующую обработку рентгенограмм проводили с использованием базы порошковых дифрактометрических данных ICDD PDF-2.

Исследование поверхности шлифа осуществляли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микрофотографии и химический состав отдельных фаз на уровне микроструктуры были получены с помощью растрового электронного микроскопа в ЦКП ИОНХ РАН на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40, оборудованной анализатором Oxford Instruments X-Max.

Магнитные свойства образцов GaSb(2 % Mn) проводили при $T = 4$ К и $T = 300$ К в магнитном поле до $H = 50$ кЭ на автоматизированном комплексе PPMS-9 (Quantum Design). Абсолютная чувствительность при измерении ДС-намагниченности $\pm 2.5 \cdot 10^{-5}$ Гс см³.

3. Результаты и их обсуждение

В работе [16] высказана идея использования дислокаций в полупроводниковых средах, легированных магнитными примесями, в качестве линейно протяженных магнитных цепей, ориентированных в одних и тех же кристаллографических направлениях. Подтолкнули к формулированию концепции примесного дислокационного магнетизма работы с 3D-изображениями реального процесса сегрегации атомов примеси на дислокациях внутри кристалла по формированию облака Коттрелла в целом [17] и по разбиению облака на сфероиды [18].

Было показано, что сегрегация примеси на дислокациях диффузией внутри кристалла происходит не менее интенсивно, чем при их декорировании атомами на поверхности. Это наблюдение инициировало серию экспериментов по легированию полупроводниковых соединений III-V *d*-элементом марганцем.

В частности, были исследованы образцы полупроводникового соединения GaSb, легированного 2 ат. % Mn.

Генерацию одинаково направленных дислокаций вызывали закалкой расплава при разнице в коэффициентах линейного теплового расширения GaSb ($\alpha \approx 6.7 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ [19]) и кварца ($\alpha \approx 0.5 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ [20]) и отводом тепла в радиальных направлениях от цилиндрической части ампулы с расплавом при закалке в вертикальном положении (рис. 1а). По данным температурной зависимости намагниченности образцы явля-

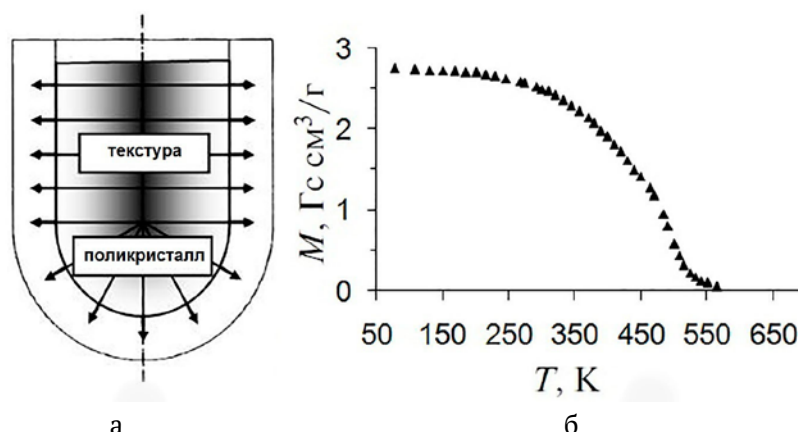


Рис. 1. Схема вертикально расположенной при закалке ампулы с расплавом (а) и температурная зависимость удельной намагниченности образца GaSb + 2 % Mn (б)

лись ферромагнетиками с температурой Кюри $T_C = \sim 560$ К (рис. 1б).

На рис. 2а приведена дифрактограмма порошка синтезированного GaSb<Mn>, где наряду с рефлексами поликристаллического GaSb присутствуют рефлексы ферромагнитного соединения $Mn_{1,1}Sb$ с температурой Кюри, согласующейся с данными магнитных свойств образца (рис. 1б).

Для дальнейшего изучения структурных свойств материала из его слитка был изготовлен поперечный металлографический шлиф, дифрактограмма которого приведена на рис. 2б. Видно, что поперечный металлографический шлиф GaSb<Mn> является текстурой и, следовательно, состоит из блоков, разделенных малоугловыми границами из зернообразующих дислокаций.

Ось текстуры (111) говорит о том, что зернообразующие дислокации являются 60-градусными краевыми дислокациями с плоскостью скольжения (111) и линией дислокации <110>, что противоречит общепринятым представлениям о том, что структура сфалерита образована дислокациями Ломера с плоскостями легко скалывания (110).

Для проверки участия дислокаций Ломера в образовании текстуры был синтезирован закалкой расплава образец другого соединения группы III-V – InSb. Дифрактограмма порошка образца InSb приведена на рис. 2в, согласно которому, как и в случае GaSb, она содержит рефлексы InSb с кристаллической структурой сфалерита. Однако дифрактограмма поперечного

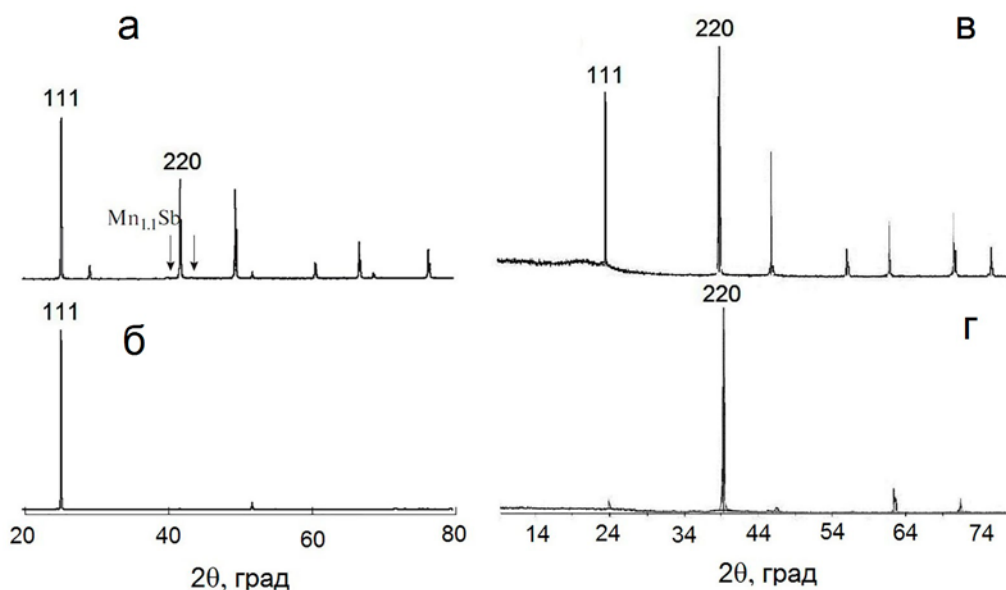


Рис. 2. Дифрактограммы порошка (а) и металлографического шлифа (б) GaSb, легированного Mn; порошка (в) и металлографического шлифа (г), нелегированного InSb

кристаллографического шлифа, изготовленного из InSb, соответствует текстуре с плоскостями легкого скалывания (110), что согласуется с общепринятыми представлениями.

Таким образом, было установлено, что при закалке расплава введение примеси кардинально влияет на ориентацию получаемого слитка полупроводникового соединения группы III-V. Поясним возникшую ситуацию на примере образования сидячей дислокации Ломера.

На рис. 3а дано изображений простой краевой 60-градусной дислокации, наиболее свойственной кристаллической структуре сфалерита. Для такой дислокации характерно наличие плоскости скольжения (111) линии дислокации вдоль кристаллографического направления <110>, семейство которых в структуре сфалерита показано на рис. 3б.

Согласно [21, 22], образование сидячей дислокации Ломера является сложным процессом,

состоящим из следующих явлений или состояний материала:

1 – образование 60-градусных дислокаций в пересекающихся кристаллографических плоскостях;

2 – их расщепление на 30- и 90-градусные дислокации, соединенные слоем дефектов упаковки, и движение двух дефектов упаковки до встречи на линии пересечения плоскостей (рис. 3б);

3 – образование сидячей дислокации (рис. 3в).

Вероятность последовательного и полного выполнения всех актов процесса образования сидячей дислокации достаточно велика при их возникновении в чистых полупроводниках со структурой сфалерита. Однако с добавлением примеси в кристалл существенную роль начинают играть области гидростатического сжатия и расширения вокруг лишней полуплоскости краевой дислокации. На рис. 3а область гидростатического сжатия оттенена. Атомы примеси интенсивно диффундируют к областям возника-

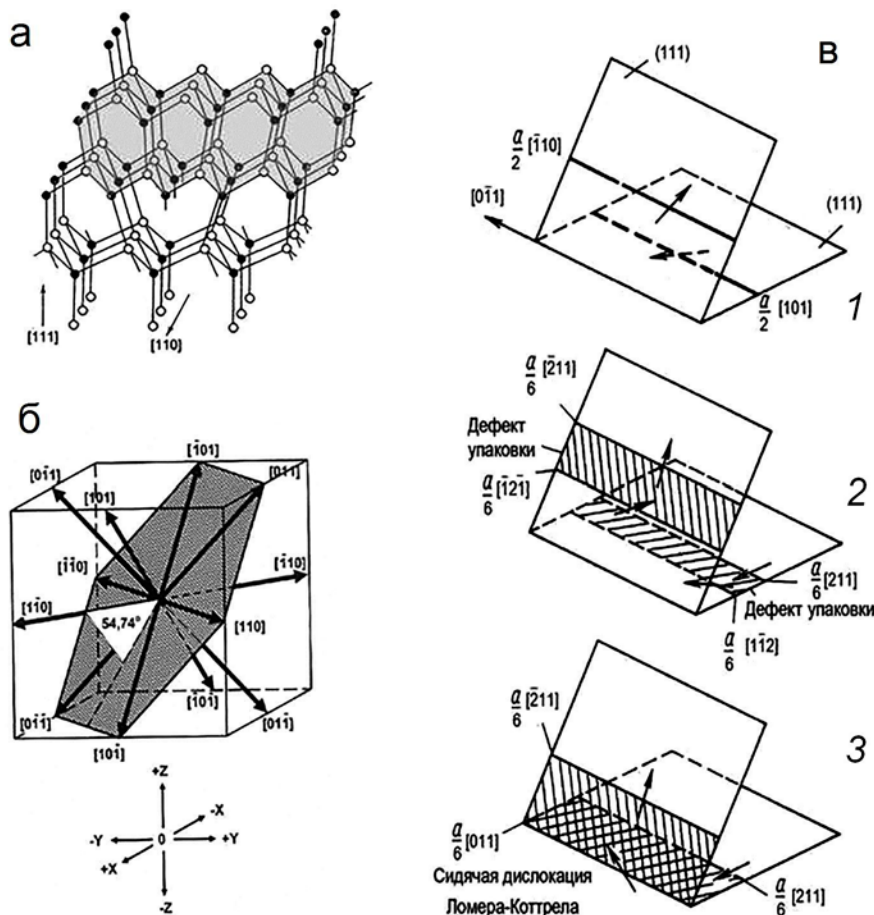


Рис. 3. Краевая дислокация и сидячая дислокация Ломера: а – начальная 60-градусная дислокация GaSb с затененной областью гидростатического сжатия и линией дислокации [110]; б – семейство направлений [110] в структуре сфалерита; в – схема образования сидячей дислокации Ломера

ющих напряжений, сегрегируют вокруг лишней полуплоскости, «пришливливают» дислокации к кристаллической решетке материала и лишают их какого-либо движения.

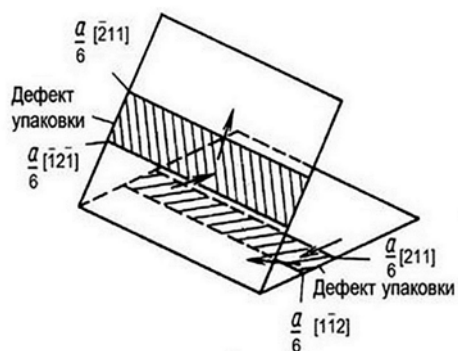
Если скорость диффузии больше скорости образования сидячих дислокаций, то образование последних не наступает. Очевидно, такое явление и наблюдается в случае легирования GaSb марганцем. Из двух вариантов торможения дислокаций способ торможения сегрегацией примеси является основным и, в результате, 3-й этап образования сидячих дислокаций просто не наступает.

На рис. 4а приведена схема, а на рис. 4б – результат наблюдения методом СЭМ расщепленных дислокаций на поверхности GaSb, легированного Mn.

Расщеплённая дислокация имеет вид ленты дефекта упаковки, окаймлённой частичными дислокациями. Натяжение дефекта упаковки стремится стянуть частичные дислокации вместе, оказывая давление на микропримеси, расположенные между ними (рис. 4б), и лимитируют их размеры.

Сама лента дефекта упаковки является двухмерной прослойкой кристалла, в которой нарушено правильное чередование атомных плотноупакованных слоев ГЦК решетки с образованием тонкой прослойки гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуры. При этом расщепленная дислокация может состоять из трех, четырех и т. д. частичных дислокаций и, соответственно, из двух, трех и т. д. полосок дефектов упаковки и представлять собой чередующиеся участки ГЦК и ГПУ решеток.

Для определения химического состава межзеренных границ в GaSb<Mn> был исследован химический состав микровключений на зернообразующих дислокациях методом электронно-зондового микроанализа. Поскольку область возбуждения рентгеновского излучения электронным зондом составляет величину порядка 1 мкм, исследовали включения размером порядка микрометра, разделенные и окруженные относительно гладкой поверхностью полупроводника (рис. 5а). Точность определения химического состава, по нашим оценкам, составляла ±2 ат. %.

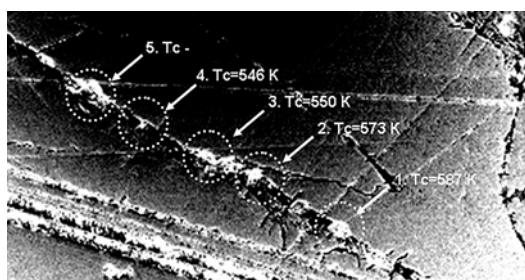


а

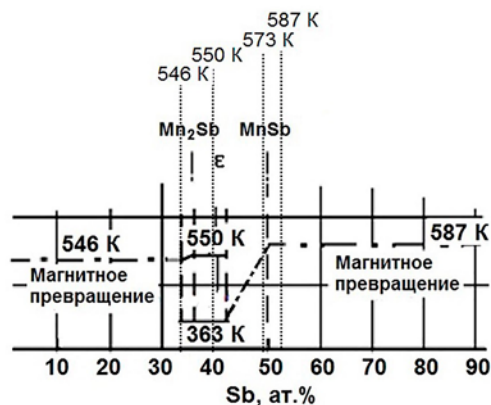


б

Рис. 4. Схема (а) и наблюдение методом СЭМ (б) расщепленных дислокаций на поверхности GaSb, легированного марганцем



а



б

Рис. 5. Выходы дислокаций на поверхность GaSb, легированного Mn (а), и их составы на линиях магнитных превращений диаграммы состояния Mn-Sb (б)

Данные по химическому составу микровключений были нанесены на линию составов диаграммы состояния Mn–Sb [23] (рис. 5б). Была проведена фазовая идентификация микровключений и определены тип магнетизма и температура Кюри каждого из них. Как следует из рис. 5б, химические составы микровключений отличаются друг от друга, однако их средний состав близок к $Mn_{1,1}Sb$. Различие составов является результатом непостоянства скорости остывания при направленной кристаллизации расплава от поверхности к центру слитка (на рис. 1а этот процесс обозначен плавным изменением контраста расплава).

По результатам измерений температурной зависимости намагниченности текстуры GaSb<Mn> при $T \approx 300$ К охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC) становятся равными друг другу. Это означает, что выше комнатной температуры ферромагнитное состояние переходит в суперпарамагнитное, а $T \approx 300$ К является критической температурой блокировки ферромагнитного состояния текстуры.

Метод Бина–Ливингстона [24] позволяет связать константу магнитной кристаллографической анизотропии и критическую температуру с размером однодоменных микровключений в диамагнитной матрице GaSb.

Если предположить, что магнитные кластеры имеют сферическую форму, то максимальный радиус блокируемых эффективных кластеров имеет размер порядка 180–200 нм.

Таким образом, расчетный максимальный эффективный размер блокируемых кластеров $r \approx 200$ нм близок к микронным размерам магнитных включений на дислокациях (рис. 4б).

Измерение магнитных свойств показало, что при температуре $T = 300$ К образец GaSb<Mn> еще сохраняет свойства ферромагнетика с коэрцитивной силой магнитомягкого материала $H_c \approx 10$ Э (рис. 6).

При этом линии дислокаций, легированные магнитными примесями, в диамагнитной полупроводниковой матрице являются искусственно наведенными осями легкого намагничивания. Магнитные моменты однодоменных ча-

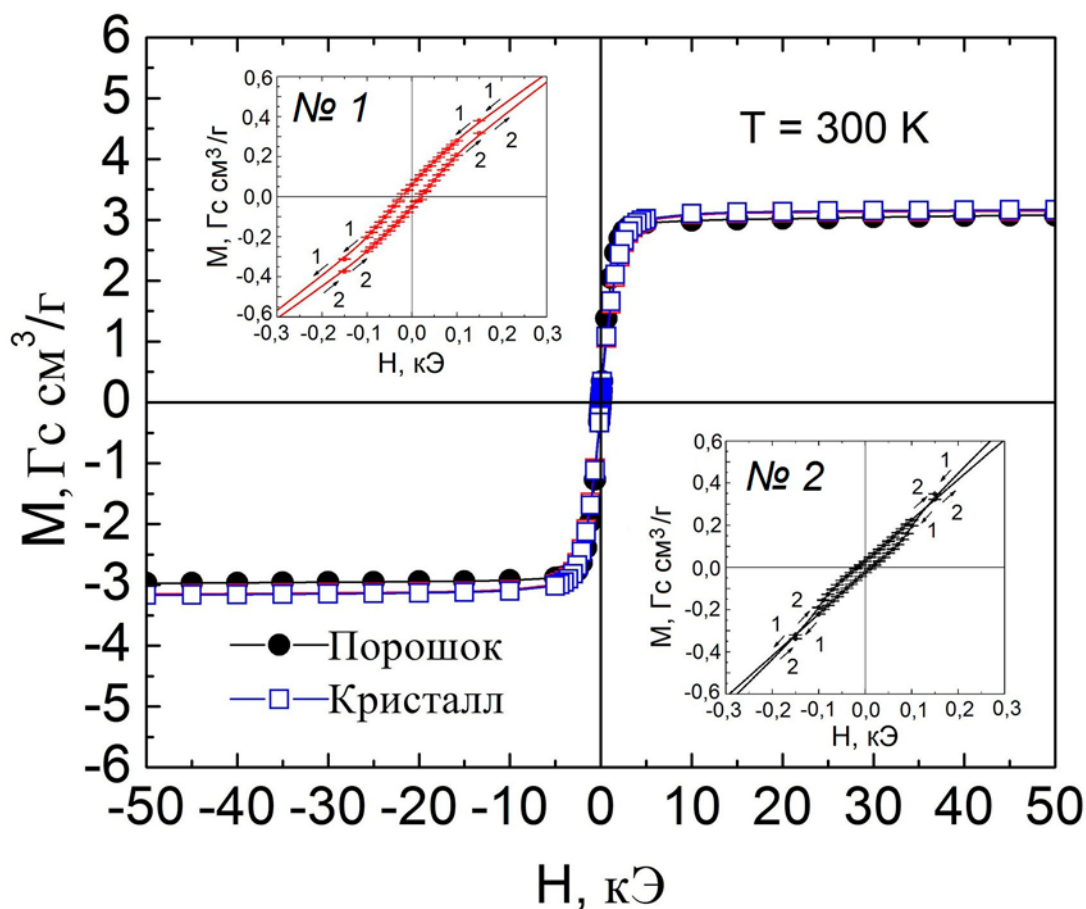


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности кристалла и порошка GaSb, легированного Mn. На вставках: № 1 – участок петли гистерезиса кристалла, № 2 – участок петли гистерезиса порошка

стиц могут располагаться либо вдоль направлений типа $\langle 110 \rangle$, либо $\langle -1-10 \rangle$ в зависимости от направления внешнего магнитного поля $+H$ или $-H$. (рис. 3б).

Характерным признаком суперпарамагнетизма является слияние кривых размагничивания и намагничивания в одну кривую - гистерезис исчезает. В этой связи интересно сравнение кривых размагничивания и намагничивания текстуры и его порошка в окрестности нулевого магнитного поля. Если текстура сохраняет свойства ферромагнетика (вставка № 1, рис. 6), то в случае его порошка (вставка № 2, рис. 6) в точках магнитной напряженности $H = \pm 0.15$ кЭ кривые размагничивания и намагничивания меняются местами. При этом в интервале значений магнитной напряженности $-0.15 - +0.15$ кЭ обе кривые с точностью погрешности определения сливаются воедино, образуя участок суперпарамагнитной кривой.

4. Заключение

Были получены образцы полупроводникового соединения GaSb с 2 ат. % Mn.

Методом РФА показано, что основным источником ферромагнетизма в полученных образцах является фаза $Mn_{1-x}Sb_x$ с температурой Кюри $T_C = \sim 560$ К. Определена принципиальная важность геометрии отвода тепла в процессе кристаллизации расплава, объяснено образование текстуры $\langle 111 \rangle$ в соединении GaSb, имеющим кристаллическую структуру сфалерита. Установлено, что зернообразующими дислокациями являются расщепленные краевые дислокации.

Методом СЭМ определены химические составы микровключений на дефектах упаковки расщепленных дислокаций, произведена их фазовая идентификация, определены типы магнетизма и температура Кюри.

Магнитные измерения позволили установить, что в результате закалки объемных образцов GaSb<Mn> формируется магнитомягкий материал и показана возможность перехода материала из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных

отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Ivanov V. A., Aminov T. G., Novotortsev V. M., Kalinnikov V. T. Spintronics and spintronics materials. *Russian Chemical Bulletin*. 2004;53(11): 2357-2405. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0135-5>
2. Pulzara-Mora C., Pulzara-Mora A., Forero-Pico A., Ayerbe-Samaca M., Marques-Marchan J., Asenjo A., Nemes, N. M., Arenas D., Saez Puche R. Structural, morphological and magnetic properties of GaSbMn/Si(111) thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2020;705: 137971. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137971>
3. Dmitriev A. I., Kochura A. V., Kuz'menko A. P., Parshina L. S., Novodvorskiy O. A., Khranova O. D., Kochura E. P., Vasil'ev A. L., Aronzon B. A. Heat-treatment induced magnetic anisotropy of GaMnSb films. *Physics of the Solid State*. 2019;61(4): 523–529. <https://doi.org/10.1134/S1063783419040073>
4. Doria-Andrade J., Pulzara-Mora C., Bernal-Correa R., Rosales-Rivera A., Pulzara-Mora A. Segregation of Mn into GaAsMn thin films prepared by magnetron sputtering. *Materia-Rio De Janeiro*. 2020;25(4): E-12884. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620200004.1184>
5. Yokoyama M., Ogawa T., Nazmul A. M., Tanaka M. Large magnetoresistance ($> 600\%$) of a GaAs : MnAs granular thin film at room temperature *Journal of Applied Physics*. 2006;99(8): 08D502. <https://doi.org/10.1063/1.2151817>
6. Rednic L., Deac I. G., Dorolti E., Coldea M., Rednic V., Neumann M. Magnetic cluster development in $In_{1-x}Mn_xSb$ semiconductor alloys. *Open Physics*. 2010;8(4): 620–627. <https://doi.org/10.2478/s11534-009-0140-7>
7. Tran L., Hatami F., Masselink W. T., Herfort J., Trampert A. Distribution of Mn in ferromagnetic (In,Mn)Sb films grown on (0 0 1) GaAs using MBE. *Journal of Crystal Growth*. 2011;323(1): SI 340–343 (Special Issue). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.127>
8. Overberg M. E., Gila B. P., Thaler G. T., Abernathy C. R., Pearton S. J., Theodoropoulou N. A. et. al. Room temperature magnetism in GaMnP produced by both ion implantation and molecular-beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 2002;20(3): 969–973. <https://doi.org/10.1116/1.1477424>
9. Sobolev N. A., Oliveira M. A., Rubinger R. M., Neves A. J., Carmo M. C., Lesnikov V.P., Podolskii V. V., Danilov Y. A., Demidov E. S., Kakazei G. N. Ferromagnetic resonance and Hall effect characterization of GaMnSb layers. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2007;20(6): 399–403. <https://doi.org/10.1007/s10948-007-0243-6>

10. Hartmann Th., Lampalzer M., Klar P. J., Stolz W., Heimbrodt W., von Nidda H. A. K., Loidl A., Svistov L. Ferromagnetic resonance studies of (Ga,Mn)As with MnAs clusters. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2002;13(2-4): 572–576. [https://doi.org/10.1016/s1386-9477\(02\)00180-7](https://doi.org/10.1016/s1386-9477(02)00180-7)
11. Chen C., Chen N., Liu L., Li Y., Wu J. Ga_{1-x}Mn_xSb grown on GaSb substrate by liquid phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*. 2004;260(1-2): 50–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.08.022>
12. Yoshizawa H., Toyota H., Nakamura S., Yamazaki M., Uchitomi N. Structural and ferromagnetic properties of InMnAs thin films including MnAs nanoclusters grown on InP substrates. *Thin Solid Films*. 2017;622: 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.020>
13. Novak J., Dujavova A., Vavra I., Hasenoehrl S., Reiffers M. Magnetic properties of InMnAs nanodots prepared by MOVPE. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013;327: 20–23. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.09.041>
14. Liu J. D., Hanson M. P., Peters J. A., Wessels B. W. Magnetism and Mn Clustering in (In,Mn)Sb magnetic semiconductors. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015;7(43): 24159–24167. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07471>
15. Yakovleva E. I., Oveshnikov L. N., Kochura A. V., Lisunov K. G., Lahderanta E., Aronzon B. A. Anomalous Hall effect in the In_{1-x}Mn_(x)Sb dilute magnetic semiconductor with MnSb inclusions. *JETP Letters*. 2015;101(2): 130–135. <https://doi.org/10.1134/s0021364015020149>
16. Sanygin V. P., Tishchenko E. A., Shi D. H., Izotov A. D. Concept of impurity-dislocation magnetism in III-V compound semiconductors. *Inorganic Materials*. 2013;49(1): 6–13. <https://doi.org/10.1134/s0020168513010147>
17. Blavette D., Cadel E., Fraczkiewicz A., Menand A. Three dimensional atomic scale imaging of impurity to line defects. *Science*. 1999;286(5448): 2317–2319. <https://doi.org/10.1126/science.286.5448.2317>
18. Нечаев Ю. С. Физические комплексные проблемы старения, охрупчивания и разрушения металлических материалов водородной энергетики и магистральных газопроводов. *Успехи физических наук*. 2008;178(7): 709–726. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11452089>
19. Стрельченко С. С., Лебедев В. В. *Соединения А³В⁵*. М.: Металлургия; 1984. 144 с.
20. *Физические величины*. Справочник под редакцией Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. М.: Энергоатомиздат; 1991. 1232 с.
21. Осипьян Ю. А. *Электронные свойства дислокаций в полупроводниках*. М.: Эдиториал УРСС. 2000. 314 с.
22. Халл Д. *Введение в дислокации* / Пер. с англ. В. С. Хаймович. М.: Атомиздат; 1968. 280 с.
23. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*: Справочник: В 3 т. Кн. 1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение; 2001. 872 с.
24. Bean C. P., Livingston J. D. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics* 1959;30: S120. <https://doi.org/10.1063/1.2185850>

Информация об авторах

Саныгин Владимир Петрович, к. х. н., с. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: sanygin@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1261-6895>.

Пашкова Ольга Николаевна, к. х. н., с. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: olg-pashkova@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2102-1025>.

Изотов Александр Дмитриевич, д. х. н., член-корреспондент РАН, гл. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: izotov@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4639-3415>.

Поступила в редакцию 14.04.2021; одобрена после рецензирования 30.04.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.