

Мягкая рентгеновская абсорбционная спектроскопия как способ исследования кобальтитов $Y_{1-y}Ca_yBaCo_{4-x}M_xO_7$ ($M = Fe, Zn$)

В. Р. Галахов^{+*} 1), С. Н. Шамин⁺, В. В. Месилов⁺

⁺ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 620137 Екатеринбург, Россия

^{*} Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

“Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 29 марта 2018 г.

Мягкая рентгеновская абсорбционная спектроскопия применена для установления зарядового состояния и содержания ионов кобальта в легированных кобальтитах $CaBaCo_4O_7$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$ и $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-z}Zn_zO_7$. Предложен способ определения относительных концентраций ионов кобальта в содержащих барий кобальтитах по относительным интенсивностям рентгеновских абсорбционных $Co L_{3}/Ba M_5$ -спектров и найдено относительное содержание как легирующих элементов, Fe и Zn, так и ионов Co^{2+} и Co^{3+} . Установлено, что замещение части ионов кобальта ионами железа (кобальтит $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$) приводит к превращению части Co^{3+} -ионов в ионы Co^{2+} . Найдено, что ионы железа находятся в зарядовом состоянии 3+ и имеют тетраэдрическую координацию ионами кислорода. В результате замещения части ионов кобальта двухвалентными ионами цинка (кобальтит $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-z}Zn_zO_7$) увеличивается концентрация Co^{3+} -ионов, находящихся в высокоспиновом состоянии. Подтверждена тетраэдрическая координация Co^{2+} - и Co^{3+} -ионов.

DOI: 10.7868/S0370274X18090138

Состояние окисления (зарядовое состояние) ионов переходных элементов определяет физические, в том числе, и магнитные свойства материалов. Одним из наиболее мощных методов установления зарядового состояния d -ионов в материалах является мягкая рентгеновская абсорбционная спектроскопия.

Сложные кобальтиты $Y_{1-y}Ca_yBaCo_{4-x}M_xO_7$, где $M = Fe, Zn$ и т.д., являются интересными объектами, где достаточно ярко могут проявиться возможности рентгеновской абсорбционной спектроскопии для установления зарядовых состояний и координационного окружения ионов переходных элементов. В этих оксидах своеобразная топология подрешетки переходного металла, включающая геометрически фрустрированный кагоме-мотив, в условиях антиферромагнитного обменного взаимодействия и тетраэдрической анионной координации всех позиций магнитной подсистемы обеспечивает богатое многообразие физических явлений [1–5]. Таким образом, выбор в качестве объектов исследования вышеупомянутых сложных кобальтитов обусловлен возможностью варьирования в них зарядовых состояний ионов переходных металлов в кобальтовой подрешетке за счет гетеровалентного замещения иттрия

кальцием, а также замещения кобальта железом или цинком.

В работе [6] мягкая рентгеновская абсорбционная спектроскопия ($Co L_{2,3}$ - и $Fe L_{2,3}$ -спектры) была применена к исследованию кобальтитов $YBaCo_4O_7$ и $YBaCo_3FeO_7$. Показано, что в $YBaCo_4O_7$ ионы Co^{2+} и Co^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии, а в соединении $YBaCo_3FeO_7$ найдены исключительно Co^{2+} - и Fe^{3+} -ионы [6]. В нашей предыдущей работе [7] мы выполнили исследования кобальтитов $CaBaCo_4O_7$ и $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$ с помощью рентгеновской дифракции, магнитных измерений и мягких рентгеновских абсорбционных спектров. В настоящей работе, кроме уже исследованных вышеупомянутых кобальтитов, мы исследовали кобальтит $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{1-z}Zn_zO_7$. Акцент в настоящей работе сделан на использовании мягкой рентгеновской абсорбционной спектроскопии для оценки не только зарядового состояния ионов Co, Fe, Zn в вышеупомянутых кобальтитах, но и содержания этих ионов.

Синтез образцов $CaBaCo_4O_7$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$ и $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-z}Zn_zO_7$ проведен сотрудниками Института химии твердого тела УрО РАН из оксидов и нитратов металлов методом твердофазных реакций. Методика приготовления и аттестации образцов подробно описана в

¹⁾e-mail: galakhov@ifmlrs.uran.ru

работах [8, 9, 7]. Содержание замещающих кобальт элементов – цинка и железа – обозначены соответственно z и x . В соответствии с закладкой, эти величины равны: $x = 1.0$, $z = 1.4$.

Мягкие рентгеновские абсорбционные спектры всех вышеупомянутых материалов измерены на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II (Берлин) в режиме полного электронного выхода (ТЕУ) путем измерения тока утечки с образца при варьировании энергии рентгеновского излучения. Для получения чистой поверхности образца очищали механически в камере спектрометра.

Атомные мультиплеты рентгеновских абсорбционных L -спектров $3d$ -элементов рассчитаны с учетом кислородного окружения вокруг ионов поглощающего элемента и расщепления кристаллическим полем [10]. Кислородное окружение иона переходного элемента учитывали с помощью параметра кристаллического поля $10Dq$ – величины расщепления между e_g - и t_{2g} -орбиталями (в кубическом приближении). Значения $10Dq$ принимали одинаковыми для основного и конечного состояний спектрального процесса.

Для определения зарядового состояния (состояния окисления) ионов кобальта и железа в вышеупомянутых твердых растворах измерены мягкие рентгеновские абсорбционные спектры: $Co L_{2,3}$, $Ba M_{4,5}$ и $Fe L_{2,3}$. Рентгеновские абсорбционные $Co L_{2,3}$ - и $Fe L_{2,3}$ -спектры отображают дипольный процесс $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ и, благодаря спин-орбитальному расщеплению, являются дублетом. В свою очередь, $Ba M_{4,5}$ -спектры возникают вследствие процесса $3d^{10} 4f^0 \rightarrow 3d^9 4f^1$.

На рис.1 приведены рентгеновские абсорбционные $Co L_{3-}$ и $Ba M_{5-}$ спектры $CaBaCo_4O_7$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$ и $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-z}Zn_zO_7$. $Co L_{3-}$ и $Ba M_{5-}$ спектры располагаются близко друг к другу по энергии, но, тем не менее, не перекрываются. Эта особенность взаимного расположения спектральных линий дает уникальную возможность использовать $Ba M_{5-}$ линию как внутренний стандарт. Предполагая одно и то же содержание бария во всех представленных здесь кобальтитах, мы нормировали спектры на интенсивность $Ba M_{5-}$ линии.

Для определения относительного содержания ионов Co^{2+} и Co^{3+} в кобальтитах мы предлагаем использовать три взаимодополняющих фактора: (i) форму $Co L$ -спектров, (ii) энергетическое положение максимумов спектров, (iii) относительные интенсивности $Co L_3/Ba M_5$ -линий. Энергетический сдвиг $Co L_{2,3}$ -полос определяется при фиксированном

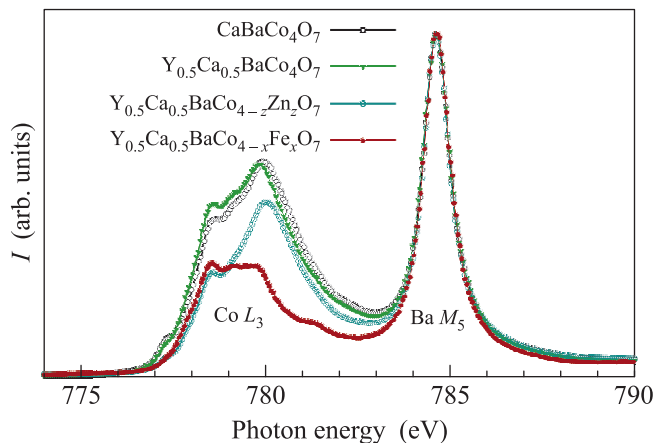


Рис. 1. (Цветной онлайн) Рентгеновские абсорбционные $Co L_{3-}$ и $Ba M_{5-}$ спектры $CaBaCo_4O_7$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$ и $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-z}Zn_zO_7$. Спектры нормированы на интенсивность $Ba M_{5-}$ линии

положении $Ba M_{5-}$ линии с довольно высокой точностью: ± 0.05 эВ. Анализ зарядового состояния по форме спектра предполагает использование мультиплетных расчетов с учетом кристаллического поля для ионов Co^{2+} и Co^{3+} , позволяющих воспроизвести $Co L$ -спектры, или применение эталонных кобальтитов, в которых кобальт находится либо в состоянии 2+, либо 3+. Для использования относительных интенсивностей спектральных полос воспользуемся следующим уравнением:

$$3c(Co^{2+}) + 4c(Co^{3+}) = kI(Co L)/I(Ba M). \quad (1)$$

Здесь $c(Co^{2+})$ и $c(Co^{3+})$ – содержание ионов Co^{2+} и Co^{3+} в химической формуле, $I(Co L)/I(Ba M)$ – относительные интенсивности $Co L_3$ и $Ba M_5$ -линий, k – коэффициент пропорциональности. Множители “3” и “4” соответствуют относительному числу дырок в $Co 3d$ - оболочке, в данном случае – для $3d^7$ - и $3d^6$ -конфигураций (в чисто ионном приближении). В этих рассуждениях мы предполагали, что содержание кобальта в химической формуле соответствует “4”. Относительные концентрации замещающих кобальт элементов, цинка и железа, обозначенные как соответственно z и x , будем определять исходя из относительных интенсивностей полос кобальта и бария и далее сопоставим с величинами, предполагаемыми закладкой химического продукта в процессе синтеза.

Согласно номинальному составу в кобальтите $CaBaCo_4O_7$ ионы кобальта Co^{3+} и Co^{2+} находятся в равном соотношении: $c(Co^{2+}) = c(Co^{3+}) = 2$. Спектр кобальтита $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$, по сравнению со спектром $CaBaCo_4O_7$, характеризуется боль-

шей интенсивностью низкоэнергетической особенности при энергии 778.5 эВ, его максимум несколько сдвинут в сторону низких энергий фотонов, что свидетельствует о понижении среднего зарядового состояния, т.е. о превращении части ионов Co^{3+} в ионы Co^{2+} . Увеличение доли двухвалентных ионов, кроме изменения формы и энергетического сдвига максимума $\text{Co } L_3$ -спектра, в соответствии с уравнением (1) приводит также к уменьшению его интегральной интенсивности. Использование интенсивностей спектральных линий позволяет записать химическую формулу соединения в следующем виде: $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2.6}^{2+}\text{Co}_{1.4}^{3+}\text{O}_7$, что довольно хорошо согласуется с составом $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2.5}^{2+}\text{Co}_{1.5}^{3+}\text{O}_7$, предполагаемым из расчета электронейтральности. Некоторое расхождение между измеренным и заявленным составом, по-видимому, нужно отнести за счет отклонения реального химического состава от предполагаемого из-за кислородной нестехиометрии и отличия относительного содержания Ca/Y от заложенных в процессе синтеза 50%. Следует отметить, что рентгеновские абсорбционные спектры измерены в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода фотоэлектронов; информационная глубина метода составляет 5–10 нм. Поэтому концентрация элементов, оцененная по рентгеновским спектрам, может отличаться от концентрации, предполагаемой химическим составом образцов, за счет градиента концентрации по толщине керамического образца.

Рассмотрим кобальтит с замещением части ионов кобальта ионами двухвалентного цинка, т.е. для соединения $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-z}\text{Zn}_z\text{O}_7$. Сдвиг максимума спектра в высокоэнергетическую сторону и изменение формы спектра – все это свидетельствует о значительной доле трехвалентных ионов кобальта. Понижение интенсивности спектра, кроме того, отражает уменьшение содержания кобальта в образце. Принимая во внимание относительные интенсивности линий и учитывая электронейтральность, мы приходим к следующей химической формуле: $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{1.2}^{2+}\text{Co}_{1.5}^{3+}\text{Zn}_{1.3}^{2+}\text{O}_7$. Нужно отметить, что содержание ионов двухвалентного цинка, в соответствии с закладкой, составляло несколько большую величину: $c(\text{Zn}^{2+}) = 1.4$. В соответствии с результатами измерений магнитных свойств кобальтита $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_3\text{Zn}_1\text{O}_7$ [8], близкого по составу к исследуемому в настоящей работе, ионы кобальта Co^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии ($S = 2$).

Замещение кобальта железом приводит к существенной трансформации $\text{Co } L_3$ -спектра: изменению его формы, понижению интенсивности, сдвигу спектра в низкоэнергетическую область. Все это сви-

детельствует о превращении части трехвалентных ионов кобальта в двухвалентные.

Для определения зарядового состояния ионов железа были измерены рентгеновские абсорбционные $\text{Fe } L_{2,3}$ -спектры. На рис. 2 приведен $\text{Fe } L_{2,3}$ -спектр ко-

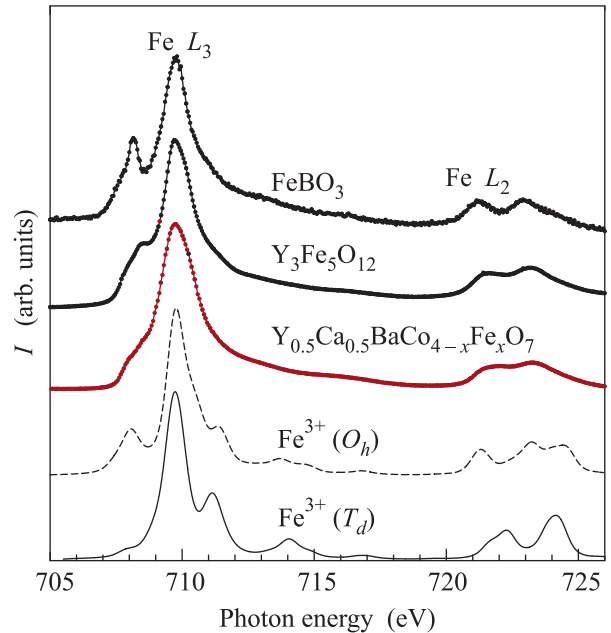


Рис. 2. (Цветной онлайн) Рентгеновские абсорбционные $\text{Fe } L_3$ -спектры $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$, FeBO_3 и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Для сравнения приведены результаты расчетов мультиплетов Fe^{3+} -ионов с учетом кристаллического поля для октаэдрического (O_h , $10Dq = 1.5$ эВ) и тетраэдрического (T_d , $10Dq = -0.6$ эВ) окружения

бальтита $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$. Для сравнения показаны также спектры ферритов FeBO_3 и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ – ферритов, в которых ионы железа находятся в зарядовом состоянии 3+. На этом же рисунке даны результаты расчетов мультиплетов Fe^{3+} -ионов с учетом кристаллического поля для октаэдрического (O_h , $10Dq = 1.5$ эВ) и тетраэдрического (T_d , $10Dq = -0.6$ эВ) окружения. Спектры FeBO_3 и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ воспроизведены из наших работ [11] и [12]. Из сравнения спектров следует, что ионы железа в кобальтите $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ находятся в состоянии Fe^{3+} .

В феррите FeBO_3 ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрических позициях, а в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ионы Fe^{3+} занимают октаэдрические и тетраэдрические позиции в соотношении 2 : 3. Переход от октаэдрических позиций к тетраэдрическим сопровождается изменением $\text{Fe } L_{2,3}$ -спектров, в частности, уменьшением интенсивности полосы в низкоэнергетической части спектра (при энергии 708 эВ). Дальнейшее уменьшение интенсивности этой полосы в $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_3\text{FeO}_7$

является свидетельством занятия ионами Fe^{3+} тетраэдрических позиций. Этот вывод подтверждается хорошим согласием между экспериментальным спектром легированного железом кобальтита и расчетом мультиплета для тетраэдрической координации ионов Fe^{3+} .

Изменение зарядового состояния ионов кобальта в кобальтитах, как уже отмечено, приводит к изменению формы рентгеновских абсорбционных $\text{Co } L_{2,3}$ -спектров. На рис. 3 показаны

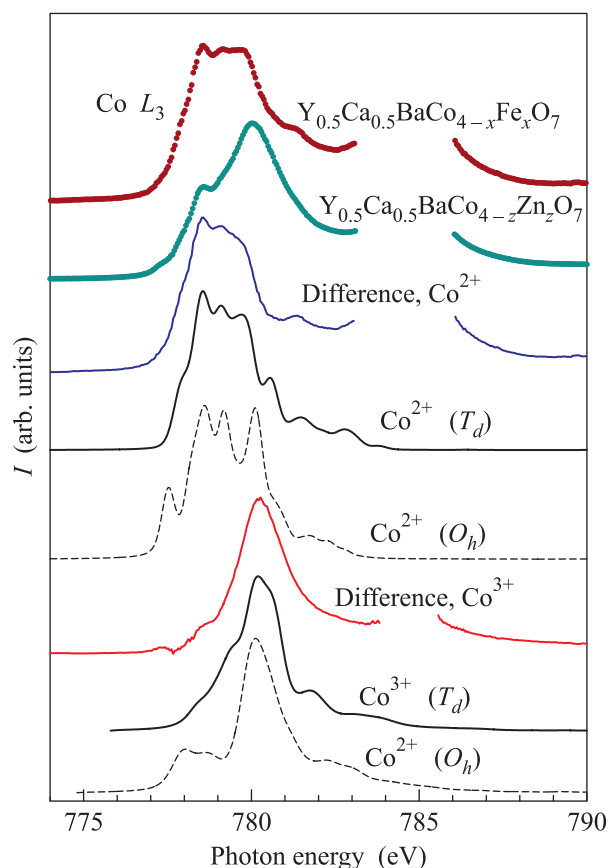


Рис. 3. (Цветной онлайн) Рентгеновские абсорбционные $\text{Co } L_{2,3}$ - и $\text{Ba } M_{4,5}$ -спектры кобальтитов $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ и $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-z}\text{Zn}_z\text{O}_7$, $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ и $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$. Спектры построены для одинаковой спектральной интенсивности $\text{Co } L_3$ -полос. Разностные (“difference”) спектры получены комбинацией спектров кобальтитов, легированных цинком и железом и соответствуют вкладам Co^{2+} -ионов и Co^{3+} -ионов. Приведены также результаты расчетов мультиплетов Co^{2+} - и Co^{3+} -ионов с учетом кристаллического поля для октаэдрического и тетраэдрического окружения. Параметры расчетов даны в тексте

рентгеновские абсорбционные $\text{Co } L_{2,3}$ - и $\text{Ba } M_{4,5}$ -спектры кобальтитов $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ и

$\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-z}\text{Zn}_z\text{O}_7$, построенные для одинаковой спектральной интенсивности $\text{Co } L_3$ -полос. Экспериментальные результаты подкреплены расчетами мультиплетов ионов Co^{2+} и Co^{3+} с учетом кристаллического поля как для октаэдрической (O_h), так и для тетраэдрической (T_d) координации. Из рисунка видно, что замещение двухвалентного кальция трехвалентным иттрием сопровождается понижением состояния окисления ионов кобальта. При замещении части ионов кобальта ионами железа, т.е. в твердом растворе $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$, концентрация ионов трехвалентного кобальта ниже, чем в кобальтите $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$. В соответствии с результатами рентгеновских исследований химическую формулу кобальтита с частичным замещением кобальта железом можно записать в виде $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2.5}^{2+}\text{Co}_{0.5}^{3+}\text{Fe}_{1.0}^{2+}\text{O}_7$.

Разностный спектр, полученный комбинацией спектров кобальтитов, легированных цинком и железом и соответствующий вкладу Co^{2+} -ионов, хорошо согласуется с результатами мультиплетных расчетов, выполненных для тетраэдрического окружения двухвалентных ионов кобальта при величине кристаллического поля $10Dq = -0.6$ эВ. Расчет для ионов в октаэдрическом окружении ($10Dq = 0.8$ эВ) значительно отличается от экспериментально определенного вклада Co^{2+} -ионов.

Аналогичным образом экспериментально определенный вклад Co^{3+} -ионов сопоставлен с расчетами мультиплетов для октаэдрического ($10Dq = 0.9$ эВ) и тетраэдрического ($10Dq = -0.4$ эВ) окружений. Вычисленный спектр для тетраэдрической координации характеризуется низкоинтенсивной особенностью со стороны низких энергий относительно L_3 -максимума, в отличие от спектра для октаэдрической координации. Поскольку интенсивность низкоэнергетического плеча в экспериментальном спектре весьма мала, можно сделать заключение о тетраэдрическом окружении ионов Co^{3+} .

Таким образом, с помощью мягкой рентгеновской спектроскопии оценены зарядовые состояния ионов кобальта и их содержание в легированных кобальтитах $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$, $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$, $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ и $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{4-z}\text{Zn}_z\text{O}_7$. Оценку зарядового состояния $3d$ -ионов, их координацию, а также относительное содержание определяли по форме рентгеновских абсорбционных $\text{Co } L_{2,3}$ -спектров, сопоставления ее со специально выполненными мультиплетными расчетами с учетом кристаллического поля, по относительному сдвигу максимума спектра и по изменению относительной интенсивности $\text{Co } L_{2,3}$ -полосы, отне-

сенной к интенсивности внутреннего стандарта – Ва M_5 -линии. Установлено, что замещение ионов кальция ионами иттрия в кобальтите $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$, в котором содержание ионов Co^{2+} и Co^{3+} находится в одинаковом соотношении, ведет к понижению доли трехвалентных ионов. При замещении четверти ионов кобальта ионами железа происходит практически полное превращение Co^{3+} -ионов в ионы Co^{2+} . Установлено, что ионы железа находятся в зарядовом состоянии $3+$ и имеют тетраэдрическую координацию ионами кислорода. В результате замещения части ионов кобальта двухвалентными ионами цинка двухвалентные ионы кобальта практически полностью переходят в высокоспиновые Co^{3+} -ионы. Подтверждена тетраэдрическая координация как Co^{3+} -, так и Co^{2+} -ионов.

Авторы благодарят Г.В. Базуева и Д.И. Туркина за любезное предоставление образцов для исследования и О. Ю. Вилкова за помощь при проведении измерений на источнике синхротронного излучения BESSY-II. Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема “Электрон” # АААА-А18-118020190098-5) при частичной поддержке РФФИ (проект # 16-02-00577). Измерения рентгеновских спектров выполнены при частичной финансовой поддержке двухсторонней программы “Российско-Германская лаборатория на BESSY”.

1. P. Manuel, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng, and J. F. Mitchell, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 037202 (2009).
2. M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi, M. Sato, N. Igawa, and K. Kakurai, *J. Magn. Magn. Materials* **310**, e441 (2007).
3. W. Schweika, M. Valldor, and P. Lemmens, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067201 (2007).
4. V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy, C. Ritter, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **81**, 094417 (2010).
5. K. Singh, V. Caignaert, L. C. Chapon, V. Pralong, B. Raveau, and A. Maignan, *Phys. Rev. B* **86**, 024410 (2012).
6. N. Hollmann, Z. Hu, M. Valldor, A. Maignan, A. Tanaka, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. B* **80**, 085111 (2009).
7. V. R. Galakhov, D. I. Turkin, V. V. Mesilov, S. N. Shamin, G. V. Bazuev, and K. Kuepper, *Current Appl. Phys.* **18**, 155 (2018).
8. Д. И. Туркин, Г. В. Базуев, *Неорган. материалы* **49**, 777 (2013).
9. D. I. Turkin, G. V. Bazuev, and A. V. Korolev, *J. Magn. Magn. Materials* **422**, 66 (2017).
10. E. Stavitski and F. M. F. de Groot, *Micron* **41**, 687 (2010).
11. В. В. Месилов, В. Р. Галахов, Б. А. Гижевский, В. С. Гавико, Н. А. Овечкина, А. Buling, *Физика твердого тела* **56**, 282 (2014).
12. V. V. Mesilov, V. R. Galakhov, B. A. Gizhevskii, N. I. Lobachevskaya, M. Raekers, C. Taubitz, A. R. Cioroianu, and M. Neumann, *J. Electron. Spectr. Relat. Phen.* **185**, 598 (2012).