

## Influencia de la adición de CuO sobre las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de cerámicos $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$

### Influence of CuO addition on dielectric and piezoelectric properties of $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ ceramics

Leandro A. Ramajo, Jonathan Taub,  
Miriam S. Castro

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) - (CONICET – Universidad Nacional de Mar del Plata), Av. Juan. B. Justo 4302 (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina  
e-mail: [lramajo@fi.mdp.edu.ar](mailto:lramajo@fi.mdp.edu.ar)

#### RESUMEN

Con el objetivo de evaluar la influencia del Cu sobre las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas del  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$  (KNN) se sintetizó, por reacción en estado sólido, KNN dopado con diferentes concentraciones de CuO (0 a 2% mol). El análisis del material se realizó empleando mediciones de densidad por el método de Arquímedes, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM), curvas de polarización, constante piezoeléctrica (d33) y espectroscopía de impedancia a temperatura ambiente. En general, se observó que el aditivo no logró mejorar las propiedades dieléctricas o piezoeléctricas. Pequeñas cantidades de CuO (0,5% mol) afectaron ligeramente el proceso de densificación, mientras que altas concentraciones incrementaron la porosidad. Asimismo, bajas concentraciones de CuO redujeron drásticamente los valores de d33, presumiblemente debido al efecto endurecedor del aditivo.

**Palabras clave:** Materiales piezoeléctricos, libres de plomo,  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ .

#### ABSTRACT

In this paper the influence of Cu on dielectric and piezoelectric properties of  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$  (KNN) was evaluated. Samples were obtained by solid state reaction doping with CuO (0 to 2 mol%). The obtained samples were characterized by the Archimedes method, X-Ray diffraction, Raman spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, polarization curves, piezoelectric constant (d33) and impedance spectroscopy at room temperature. In general, it was observed that doping does not improve dielectric and piezoelectric properties. Small amounts of CuO (0.5 mol%) slightly affected the densification process, while high concentrations increased the porosity of the samples. Also, low concentrations of CuO drastically reduced d33 values, presumably due to the hardening effect of the additive.

**Keywords:** Piezoelectric materials, lead free,  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ .

#### 1. INTRODUCCIÓN

Como alternativas a los materiales piezoeléctricos basados en zirconato-titanato de plomo ( $Pb(Zr,Ti)O_3$ -PZT), en los últimos años se ha centrado la atención en los cerámicos ferroeléctricos de bismuto con estructuras en capas (BLSF) y en materiales ferroeléctricos con estructura tipo perovskita, libres de plomo [1-2]. En este sentido, la familia de BLSF constituye un sistema de materiales ferroeléctricos importantes para aplicaciones dieléctricas, ferroeléctricas, piezoeléctricas y piroeléctricas, debido a que cerámicos como  $Bi_4Ti_3O_{12}$  (BIT) y  $Na_0.5Bi_4.5Ti_4O_{15}$  (NBT) exhiben baja constante dieléctrica, alta temperatura de Curie y gran anisotropía en factores de acople K33/K31 comparados con los de PZT [3]. No obstante, debido a la naturaleza anisotrópica del material, el re-direccionamiento de los dipolos espontáneos está limitado a dos dimensiones lo que resulta en bajas propiedades piezoeléctricas [4].

Los cerámicos basados en titanato de bario ( $BaTiO_3$ ) son materiales ferroeléctricos que poseen una constante dieléctrica que puede encontrarse entre 1500 a 6000 (1 kHz) y un coeficiente piezoeléctrico d33 de 150 pC/N.

Sin embargo, su baja temperatura de Curie ( $120^{\circ}\text{C}$ ) limita sus aplicaciones a alta temperatura [5].

Dentro de la categoría de materiales ferroeléctricos con estructura tipo perovskita libre de plomo y buenas propiedades piezoeléctricas podemos encontrar los sistemas basados en  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  (BNT) o en  $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$  (KNN) ya que presentan propiedades comparables al PZT. El cerámico de BNT exhibe una gran polarización remanente y un campo coercitivo muy alto ( $73\text{ kV/cm}$ ) [6]. Sin embargo, posee una TC de  $320^{\circ}\text{C}$  y una temperatura de transición de la fase ferroeléctrica a anti-ferroeléctrica de  $200^{\circ}\text{C}$  [7].

Los cerámicos de niobato de sodio y potasio (KNN) se destacan por exhibir una constante piezoeléctrica cercana a los  $100\text{ pC/N}$  y una TC de  $420^{\circ}\text{C}$ . Al igual que los cerámicos de PZT, los materiales basados en KNN presentan una transición de fase morfológica (dos fases ortorrómbicas a 50% K y 50% Na), que incrementa las propiedades de las composiciones cercanas a esta transición. Dicha transformación de fase puede ser fácilmente modificada reemplazando algunos de los cationes A y B de la estructura tipo perovskita (ABO<sub>3</sub>), incrementando la temperatura de Curie y aumentando la constante piezoeléctrica [8-9]. No obstante, su problemática principal radica en la dificultad de obtener una alta densidad luego del proceso de sinterizado. Existen distintos tipos de mecanismos con el objetivo de aumentar la densidad y modificar las propiedades piezoeléctricas del material. Entre ellos se destacan el prensado en caliente, el prensado isostático, la adición de dopantes y el texturado, entre otros [10-13].

En particular, el agregado de ciertos aditivos capaces de reemplazar los cationes en posiciones A o B pueden modificar el comportamiento de los dispositivos debido a la posible formación de vacancias catiónicas o aniónicas dependiendo de los mecanismos de compensación de carga operantes. En el caso del agregado de CuO, este catión puede generar vacancias de oxígeno que endurecen las propiedades del material y a su vez induce la formación de una fase líquida que favorece el crecimiento de los granos durante el sinterizado [14].

Este trabajo tiene como objetivo analizar el efecto del agregado de aditivos al KNN con cationes de Cu en diferentes concentraciones (0 a 2% mol de CuO) sobre la evolución estructural y micro-estructural de estos cerámicos y su reflejo en las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas finales. Se implementó el método de activación mecano-química de los precursores y posterior reacción en estado sólido. Se analizaron las principales condiciones de procesamiento (tiempo de molienda, temperaturas de calcinación y sinterizado), y se determinaron las propiedades dieléctricas y micro-estructurales de cada sistema.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se sintetizó  $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$  mediante reacción en estado sólido, a partir de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Cicarelli 99,99%; Argentina),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Cicarelli 99,99%; Argentina) y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Aldrich 99,8%; USA), siguiendo una relación estequiométrica Na:K:Nb:O de 1/2:1/2:1:3. En el caso de las muestras con la adición de cobre, a la mezcla de partida se le incorporó CuO (Fluka, 99,9%) en concentraciones que variaron entre (0,5; 1; 1,5 y 2 % mol).

Los precursores de partida fueron molidos durante 6h en un molino planetario (Fritsch, Pulverisette 7, 1000rpm) y medio alcohólico usando recipientes de circonia. A fin de asegurar la total descomposición de los carbonatos, el polvo resultante fue secado a  $110^{\circ}\text{C}$ , tamizado y calcinado a  $900^{\circ}\text{C}$  durante 5h. Con el polvo resultante, se conformaron pastillas de 6 mm de diámetro y 0,6 mm de espesor por prensado uniaxial a 150 MPa, las que fueron sinterizadas a  $1125^{\circ}\text{C}$  durante 2h, en atmósfera de aire, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de  $5^{\circ}\text{C/min}$ . Las pastillas sinterizadas fueron rectificadas con lijas de granulometría 320 y 600 a fin de eliminar desviaciones en la composición y mantener una superficie plana para el contacto eléctrico.

La densidad de las pastillas se determinó mediante el método de Arquímedes. La estructura cristalina y la microestructura de las muestras sinterizadas se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX, Philips PW1830, CuK) y microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL 6460LV), respectivamente. Para este último estudio las muestras fueron pulidas a espejo y tratadas térmicamente a  $50^{\circ}\text{C}$  por debajo de la temperatura de sinterizado, durante 20 min. El espectro Raman fue obtenido usando un equipo Renishaw in Via Raman Microscope, con un láser de Argón de 514 nm y rendijas de difracción de 2400 líneas por milímetro.

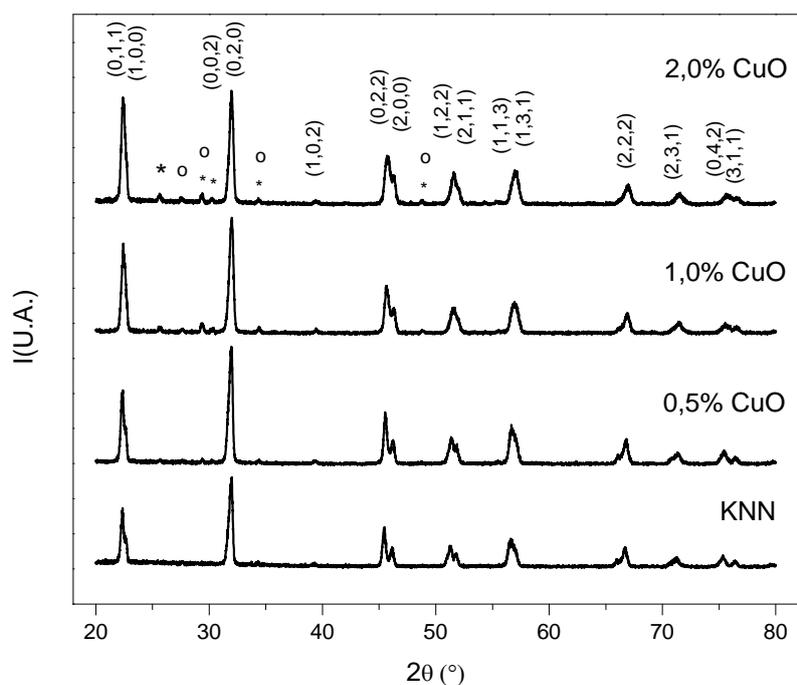
El comportamiento dieléctrico fue analizado sobre los discos, con electrodos de plata pintados sobre la superficie, a través de Espectroscopía de Impedancia (Hioki 3532-3550) entre 100 mHz y 10 MHz, y temperaturas ambiente. Los ciclos de histéresis (polarización vs campo eléctrico), fueron obtenidos a temperatura ambiente, en un baño de silicona, aplicando un campo eléctrico de  $35\text{ kV/cm}$ , de forma sinusoidal y una frecuencia de 50Hz. La constante piezoeléctrica fue obtenida empleando un equipo Piezo d33 Test System Model: YE2730 -Sinocera Inc.

## 3. RESULTADOS

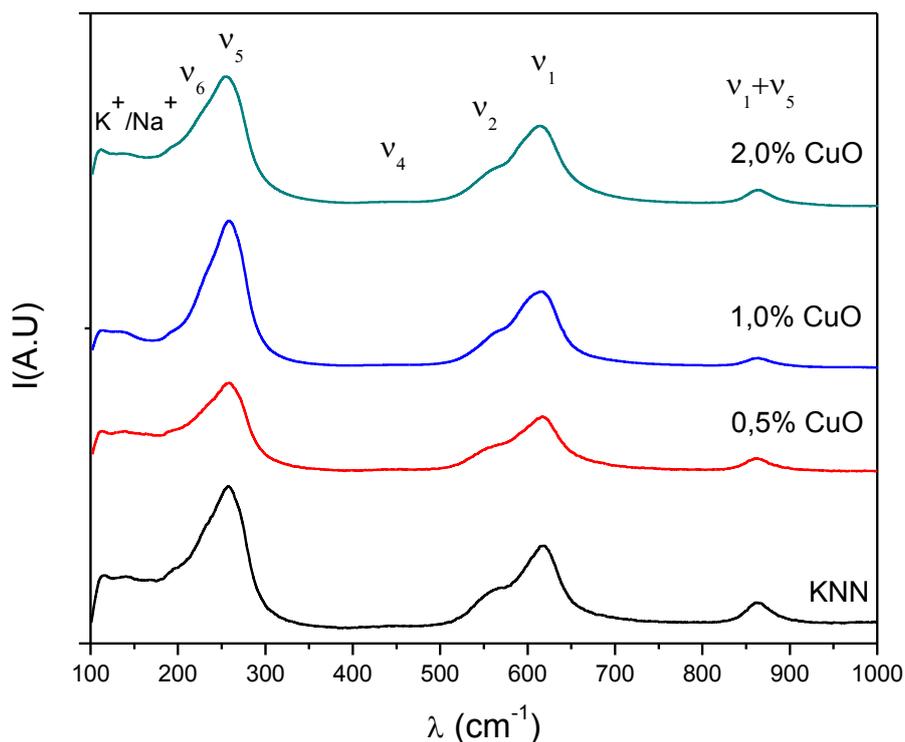
En la Figura 1 se presentan los patrones de difracción del KNN dopado con diferentes porcentajes de CuO (0 a 2 %mol). Los patrones permiten identificar la presencia de una fase rica en KNN con estructura perovskita ortorrómbica. También se perciben picos asociados a fases secundarias las cuales pueden asignarse a los niobatos de potasio  $K_2Nb_8O_{21}$  (JCPDS 70-1146) y  $K_3NbO_4$  (JCPDS 26-1325). La existencia de estas fases secundarias, a pesar de que sean en baja proporción, indica que durante el sinterizado se produjo la volatilización de sodio, lo cual generó la formación de estos niobatos de potasio a consecuencia de la deficiencia de sodio.

A fin de obtener información complementaria las muestras se analizaron mediante micro-espectroscopia Raman, en el rango entre 100 a 900 $cm^{-1}$  (Figura 2). Se pueden observar en la gráfica cuatro bandas de vibración principales asociadas al octaedro  $NbO_6$ . Éstas se localizan aproximadamente a 250  $cm^{-1}$ , 560  $cm^{-1}$ , 615  $cm^{-1}$  y 860  $cm^{-1}$  y se las identifica como  $\nu_5$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_1$  y  $\nu_1+\nu_5$ . El modo de vibración de especial interés es el  $A_{1g}(\nu_1)$  por ser el modo cercano a la equilateralidad de la simetría del octaedro [15].

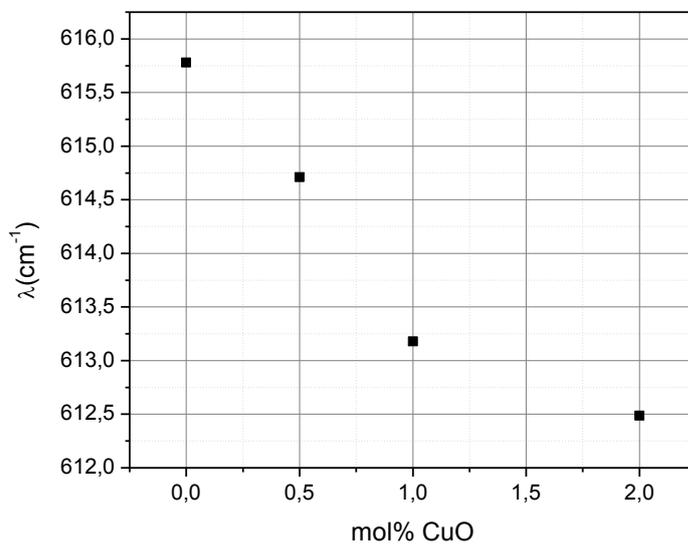
En la Figura 3 se presenta la variación del modo  $A_{1g}(\nu_1)$  obtenido luego de la deconvolución en dos funciones Lorentzianas en el rango de 450 a 750  $cm^{-1}$ . Se aprecia que el número de onda del modo de vibración  $A_{1g}(\nu_1)$  disminuye con el incremento del aditivo. Esto sugiere que la rigidez de enlace entre el catión ocupando la posición B y los oxígenos coordinados se hace mas débil. Dicho efecto puede justificarse con el aumento de ortorrómbicidad generado con el agregado del dopante, lo cual produce un aumento entre la distancia del catión en la posición B con sus oxígenos coordinados. Por otro lado, la generación de vacancias de oxígeno hace que la distancia Nb-oxígeno aumente y así la rigidez disminuya [16].



**Figura 1.** Patrón de DRX de KNN puro y KNN dopado con CuO. (\*) Picos correspondientes a la fase  $K_2Nb_8O_{21}$  (JCPDS 26-13215) y (o) Picos correspondientes a la fase  $K_3NbO_4$  (JCPDS 70-1148).



**Figura 2.** Espectro de Raman para KNN puro (0%) y KNN-dopado CuO como función de la concentración de aditivo (0 a 2% mol).



**Figura 3.** Longitud de onda de los modos de vibración  $A_{1g}$  ( $v_1$ ) en función de la concentración de CuO.

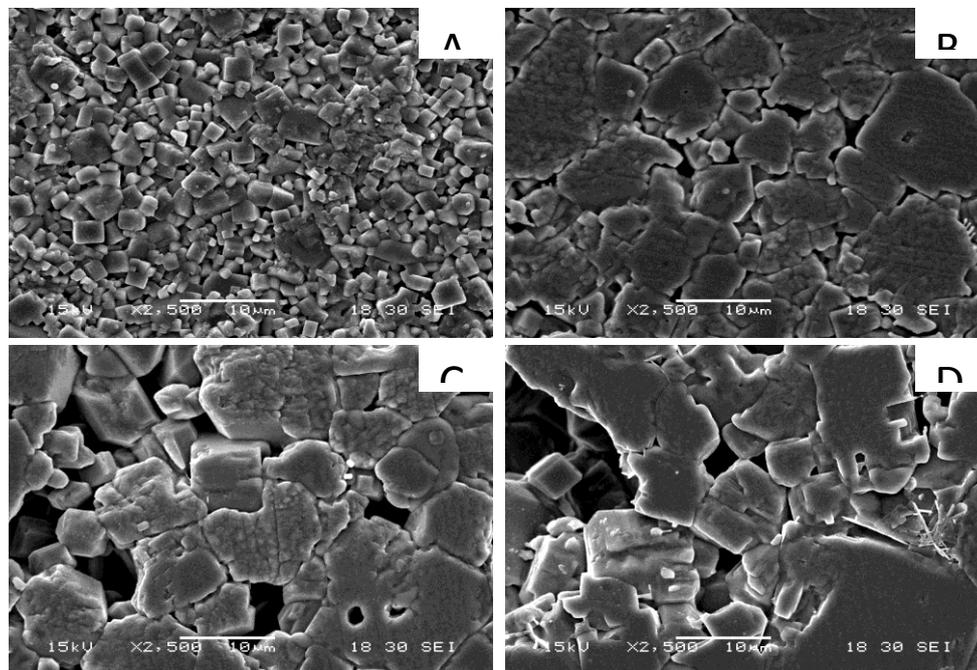
En la Tabla 1 se observan los valores de densidad, porosidad de KNN con diferentes porcentajes de CuO. Se puede afirmar que el aditivo produjo un aumento de la porosidad de la muestra. En relación a esto, en la Figura 4 observamos que la adición de Cu modifica la microestructura del KNN puro. Se produjo un importante crecimiento de los granos y un aumento en la porosidad que se incrementa con el agregado de dopante. Se obtienen granos con una distribución amplia y con un tamaño medio de grano de  $4,5\mu\text{m}$ . Se aprecia una gran porosidad la cual se incrementa con el agregado de dopante. Como se esperaba, parte del CuO formó una fase líquida que favoreció el crecimiento de los granos y, al mantenerse la temperatura de sinterizado en  $1125^\circ\text{C}$ ,

generó un crecimiento desproporcionado de los granos.

La presencia de poros de gran tamaño indica que se ha producido un “escurrimiento” de la fase líquida formada, debido a la temperatura de sinterizado. Otros autores han determinado que el aumento en el contenido de CuO disminuye la temperatura requerida para el sinterizado, alcanzándose valores cercanos a los 950°C [14].

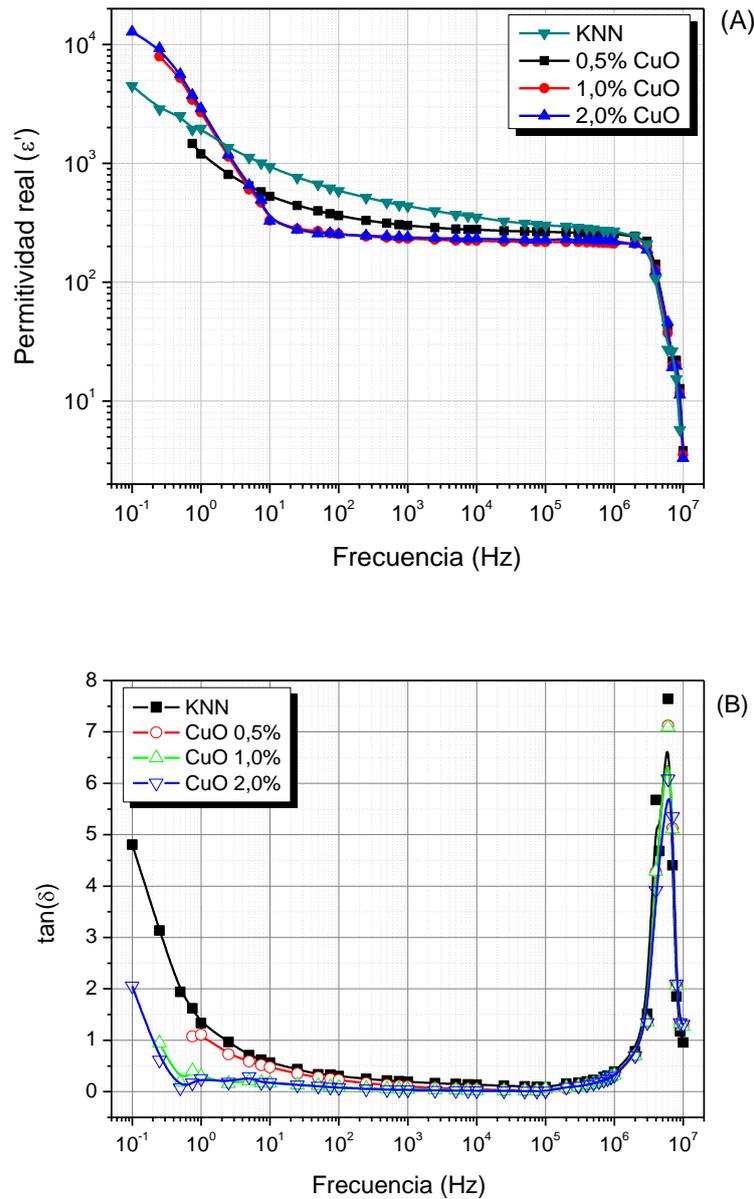
**Tabla 1.** Valores de densidad, propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de KNN puro y dopado con CuO.

Muestra	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	$\epsilon'$ (10 kHz)	tan $\delta$ (10 kHz)	d <sub>33</sub> (pC/N)
KNN Puro	4,28±0,19	5,75±2,45	352	0,13	86
0,5% CuO	4,24±0,09	6,39±2,20	277	0,04	60
1,0% CuO	4,20±0,02	7,30±0,61	223	0,02	-
2,0% CuO	4,14±0,06	8,90±1,61	232	0,02	-



**Figura 4.** Micrografías electrónicas de barrido de KNN puro (A) y KNN dopado con 0,5; 1 y 2% mol de CuO (B,C,D).

La parte real de la permitividad y la tangente de pérdida en función de la frecuencia y del contenido de dopante se muestran en la Figura 5. En todos los casos se puede ver que a baja frecuencia la permitividad decrece drásticamente con la frecuencia debido a un proceso de relajación espacial, característica de los materiales poli-cristalinos. Adicionalmente se observa un proceso de relajación a alta frecuencia (~5 MHz) asociado a un fenómeno de relajación dipolar. En lo que respecta al efecto del dopante, las muestras con mayor carga de Cu<sup>+2</sup>, presentaron una dependencia más marcada con la frecuencia y menores valores de permitividad real, debido a su mayor porosidad. En ningún caso se observó que el cobre influyera notoriamente en la frecuencia de relajación.

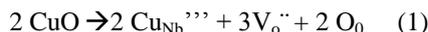


**Figura 5.** Variación de la permitividad real (A) y tangente de pérdida,  $\tan(\delta)$ , (B) como función de la frecuencia y la concentración de CuO, a temperatura ambiente.

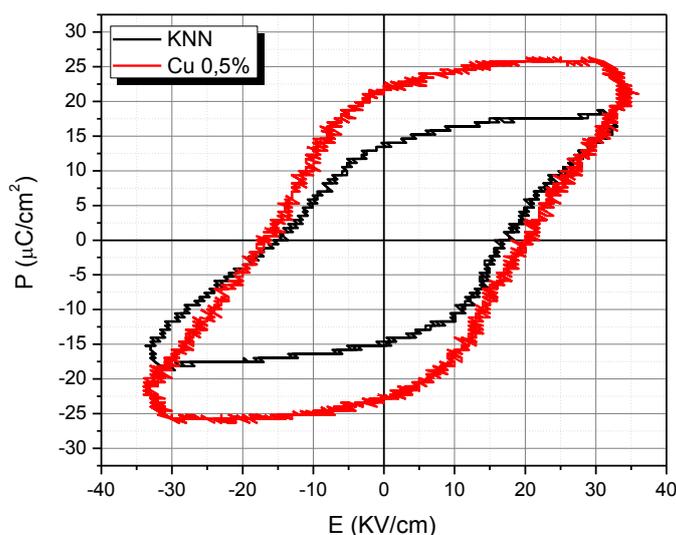
En la Tabla 1 también se presentan los valores de constante dieléctrica, tangente de pérdida y constante piezoeléctrica así como los valores de densidad y porosidad para KNN con distintos porcentajes de Cu. Se aprecia que la incorporación del dopante disminuye tanto las propiedades dieléctricas como las piezoeléctricas e incrementa la porosidad. La elevada porosidad de las muestras dopadas con más de 0,5% mol de CuO imposibilitó su polarización.

Dado el radio iónico del Nb<sup>5+</sup> (78pm), podemos suponer que el cobre (Cu<sup>2+</sup>, 87pm) reemplaza sustitucionalmente al Nb<sup>5+</sup> y debido al exceso de cargas negativas que se produce se generan vacancias de oxígeno. Acorde a trabajos previos, este exceso de vacancias de oxígeno, que disminuye el volumen de la celda unidad, debería endurecer las propiedades del material [17]. De este modo, la constante dieléctrica, la pérdida dieléctrica y la constante piezoeléctrica deberían disminuir y la polarización o despolarización de las muestras debería presentar una mayor dificultad. Por lo tanto y acorde a los resultados obtenidos, podemos inferir que las propiedades del material se “endurecieron”, y por lo tanto se ve reforzada la hipótesis de que el Cu<sup>2+</sup> sustituye al Nb<sup>5+</sup>. Según la notación de Kroeger–Vink el dopado con CuO con formación de vacancias de oxígeno

puede representarse por la siguiente ecuación:



Finalmente, las muestras de KNN dopadas con CuO fueron analizadas bajo la aplicación de un campo eléctrico variable a partir del cual fue posible confirmar su comportamiento ferroeléctrico. En la Figura 6 se muestra el ciclo de histéresis de polarización de KNN puro y dopado en función de un campo eléctrico variable de  $E_p = 35 \text{ kV/cm}$  a 50 Hz a temperatura ambiente. El KNN puro muestra una polarización remanente ( $P_r$ ) de  $13,75 \mu\text{C/cm}^2$ , la cual resulta menor que las de KNN dopado con 0,5%mol de CuO ( $22 \mu\text{C/cm}^2$ , respectivamente). El campo eléctrico coercitivo ( $E_c$ ) para KNN dopado con 0 y 0,5%mol de Cu fueron 17,30 y 22 kV/cm, a su vez los valores de polarización de saturación ( $P_s$ ) fueron de 18,25;  $26 \mu\text{C/cm}^2$ . En este caso se observa claramente el efecto endurecedor de la adición de cobre el cual produce un aumento tanto de la polarización remanente como del campo coercitivo.



**Figura 6.** Ciclo de histéresis de KNN dopado con 0 y 0,5% mol de CuO, a temperatura ambiente. Condiciones de medición: campo eléctrico variable a 35 kV/cm y frecuencia de 50Hz.

#### 4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

La incorporación de CuO a cerámicos de  $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$  en bajas concentraciones (hasta el 0,5% mol) favoreció el endurecimiento ferroeléctrico y, por lo tanto, redujo la permitividad y la constante piezoeléctrica. Por otra parte, concentraciones de CuO mayores al 0,5% mol dificultaron los procesos de densificación e incrementaron notoriamente la porosidad y las pérdidas dieléctricas. De este modo, el agregado del dopante estaría restringido a bajos niveles, dado que la porosidad se encuentra fuertemente influenciada por el contenido de cobre. Una alternativa para analizar el agregado de mayores contenidos de cobre sería, en un trabajo posterior, modificar el ciclo de sinterizado para mejorar las características micro estructurales de estos materiales.

Finalmente, el aditivo también modificó la morfología de los cerámicos basados en KNN, probablemente debido a la formación de una fase vítrea que incrementó el tamaño y la distribución de los granos. En cambio, los procesos de relajación dieléctrica no se vieron afectados por el aditivo.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires (CIC).

#### 6. BIBLIOGRAFÍA

[1] MIYAYAMA, M., YI, I. S., "Multifunctional polycrystalline ferroelectric materials: processing and pro-

perties”, *Ceram. Inter.*, v. 26, pp. 529-533, 2000.

[2] TAKENAKA, T., “Bismuth-based piezoelectric ceramics”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 27, pp. 4125-4129, 2007.

[3] CESA, Y., MINGOLO, N., MARTÍNEZ, O.E., et al., “Aplicación de la Detección Optoacústica Resonante al Estudio de Transiciones Martensíticas”, *Revista Matéria*, v. 9, n. 2, pp. 164–168, 2004.

[4] MARANDIAN, H. N., ASHBAHIAN, E., SAFARI, A., “Lead Free Piezoelectric Ceramic in the  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ -solid solution system”, IEEE-UFFC Transactions. *Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications*, v.9, pp. 214-224, 2008.

[5] JAFFE B., COOK W. R., JAFFE H., *Piezoelectric Ceramics*, London, Academic Press Limited, 1971.

[6] GALASI C., *Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials: Processing and Properties*, Chapter 1, London, Springer, 2011.

[7] RUBIO-MARCOS, F., ROMERO, J.J., MARTÍN-GONZALEZ, M.S., et al., “Effect of stoichiometry and milling processes in the synthesis and the piezoelectric properties of modified KNN nanoparticles by solid state reaction”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 30, n. 13, pp. 2763-2771, 2010.

[8] RAMAJO, L., REBOREDO, M.M., CASTRO, M.S., “Influencia de las condiciones de procesamiento sobre las propiedades dieléctricas y micro estructurales de cerámicos de  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ ”, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, v. 50, n.1, pp. 9-14, 2011.

[9] RAMAJO, L., PARRA, R., RAMÍREZ, M.A., et al., “Electrical and Microstructural Properties of Ca-TiO<sub>3</sub>-doped  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ -Lead Free Ceramics”, *Bull. Mat. Sci.*, v.34, n.6, pp.1213–1217. 2011.

[10] SAFARI, A., KORAY, AKDOĞAN E., *Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications*, Chapter 5, New York, Springer, 2008.

[11] GOU, Y., KAKIMOTO, K., OHSATO, H., “Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiNbO<sub>3</sub> ceramics”, *Appl. Phys. Lett.*, v. 85, n.18, pp.4121–4123, 2004.

[12] ZHANG S., XIA, R., SHROUT, T. R., et al., “Characterization of lead free (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiSbO<sub>3</sub> piezoceramic”, *Solid State Commun.*, v. 141, n.12, pp. 675-679, 2007.

[13] MALIC B., BERNARD, J., HOLC, J., et al., “Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO<sub>3</sub> based piezoceramics”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, v. 25, n.12, pp. 2707–2711, 2005.

[14] JO, W., OLLANGIER, J.B., PARK, J.L., et al., “CuO as a sintering additive for (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>-(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> lead-free piezoceramics”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, v.31, n.12, pp. 2107-2117, 2011.

[15] RUBIO-MARCOS F., “Estudio de materiales cerámicos basados en el sistema (K, Na, Li) (Nb, Ta, Sb) O<sub>3</sub>: relación entre la estructura y las propiedades eléctricas”, Universidad Autónoma de Madrid (UAM), Tesis Doctoral 2009.

[16] YANG, W., JIN, D., WANG, T., et al., “Effect of oxide dopants on the structure and electrical (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiSbO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric”, *Physical B: Condensed Matter*, v. 405, n.7, pp. 1918-1921, 2010.

[17] MARANDIAN, H. N., KERMAN, K., JADIDIAN, B., et al., “Dielectric and piezoelectric properties of Cu<sup>2+</sup>-doped alkali Niobates”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 29, n.11, pp. 2325-2332, 2009.