

# TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO DE FILMES COM IMPULSOS LASER

## APLICAÇÃO AO FABRICO DE FILMES SUPERCONDUTORES

A. A. C. S. LOURENÇO, J. R. SALCEDO

INESC, R. José Falcão, 110, 4000 Porto

J. A. MENDES, J. M. MOREIRA, V. S. AMARAL, J. B. SOUSA

IFIMUP (IMAT) e CFUP, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 4000 Porto

*A técnica de deposição de filmes finos usando impulsos laser de alta potência tem conhecido um desenvolvimento espectacular nos últimos 4-5 anos, mercê sobretudo do sucesso obtido na preparação de filmes supercondutores com elevada temperatura crítica.*

*Apresentam-se os princípios básicos desta técnica, com uma análise crítica das condições de crescimento dos filmes, e das vantagens e desvantagens do método. Descreve-se um sistema recentemente implementado, para o fabrico de filmes supercondutores de alta temperatura (projecto INESC-IFIMUP), bem como as excelentes características estruturais e propriedades físicas de alguns dos filmes produzidos de  $YBa_2Cu_3O_7$ .*

### 1. Introdução

Os novos supercondutores de alta temperatura (HTC) [1] baseiam-se em materiais cerâmicos da família das perovskites contendo no mínimo quatro elementos distintos. Um exemplo é o célebre composto  $YBa_2Cu_3O_7$  [2], havendo em todos os casos requisitos muito apertados quanto à estequiometria e estabilidade química, sobretudo em relação ao oxigénio. Acrescentando a necessidade de dispor de materiais cristalinos, preferencialmente orientados, para otimizar as propriedades supercondutoras, tem-se um problema complexo em ciência de materiais (ver caixa 1).

A preparação de filmes supercondutores por vaporização laser constitui uma técnica quase ideal para a deposição de materiais complexos. Com um alvo de supercondutor sinterizado, o feixe laser promove o "arranque" dos seus átomos em condições que *preservam a estequiometria*, levando-os à deposição por impacto, com elevada energia cinética, num substrato cristalino apropriado. Por

exemplo, um cristal de  $SrTiO_3$  ou de  $LaGaO_3$ , com a superfície cristalograficamente orientada — (100), (110), ... — de acordo com o crescimento pretendido no filme supercondutor. Como a deposição ocorre a uma temperatura não excessivamente inferior ao ponto de fusão, os átomos condensam imediatamente em sucessivos planos atômicos cristalinos. De facto, a sua elevada energia cinética e a temperatura do substrato favorecem os movimentos de difusão para ocupação de posições *regulares* (criadas pelo substrato *cristalino*) onde o potencial químico dos átomos é mínimo. Obtêm-se assim materiais mais compactos e atómicamente quase contínuos. Consequentemente, não ocorre a saída fácil do oxigénio, possuindo estes filmes uma grande estabilidade.

A técnica de vaporização por impulsos laser conduz também a excelentes resultados na preparação de filmes piezoelétricos, na sua maioria baseados em cerâmicas com a estrutura das perovskites ou estruturas afins.

Supercondutores HTC
Técnica de Deposição Laser
Interacção laser-material
Crescimento de filmes
Sistema INESC-IFIMUP
Aplicações

### Dificuldades na preparação de supercondutores HTC

Consideremos o fabrico de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  a partir da fusão directa de uma mistura estequiométrica de óxidos de Y, Ba e Cu na presença de uma atmosfera de oxigénio. Após a solidificação de uma massa macroscópica, a experiência mostra um material com várias fases residuais (com 4 elementos, a probabilidade de formação de diferentes fases é significativa) sendo difícil assegurar a homogeneidade do oxigénio no material. Daí o aparecimento de defeitos de estequiometria do tipo  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , com  $\delta$  variando ligeiramente de região para região. Como a temperatura crítica  $T_c$  depende crucialmente do teor do oxigénio (ex.:  $\delta = 0$ ,  $T_c = 90$  K;  $\delta = 0.4$ ,  $T_c = 60$  K;  $\delta = 0.6$ ,  $T_c \approx 20$  K), observa-se uma largura apreciável ( $\Delta T$ ) da transição supercondutora, não estando as características eléctricas e magnéticas optimizadas para as aplicações tecnológicas. O material é altamente policristalino e multifásico, com os microcristais orientados aleatoriamente. Apesar disto, é possível obter, em condições favoráveis, pequeníssimos monocristais ( $\leq 1$  mm<sup>3</sup>) de excelente qualidade [3].

Uma via alternativa é a da compactação dos pós, na estequiometria desejada, seguida de aquecimento a uma temperatura próxima da fusão, sob elevada pressão e numa atmosfera controlada. É o conhecido processo da sinterização de pós. Devido à porosidade de uma tal mistura, o oxigénio está facilmente presente em toda a massa em sinterização. A elevada temperatura (e pressão) favorece as necessárias reacções químicas de estado sólido entre os grânulos dos diferentes óxidos, originando os compostos desejados de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Contudo, por a fusão ocorrer em geral apenas nas pequenas zonas de contacto inter-grânulos, persiste uma mistura *granular* dos referidos compostos, policristalina (orientação aleatória) e com um maior ou menor grau de porosidade, conforme a temperatura e pressão utilizadas na sinterização. Esta porosidade leva ao problema da instabilidade do oxigénio quando o material é exposto ao ar e à sua degradação pela penetração de vapor de água e outros contaminantes atmosféricos. Devido à baixa concentração de  $\text{O}_2$  no exterior (20%), o oxigénio no supercondutor tende a escapar-se para o exterior, pelos microporos, originando uma diminuição progressiva das características supercondutoras.

A deposição com impulsos laser também tem sido considerada para a preparação de filmes semicondutores. Contudo, são ainda necessários desenvolvimentos experimentais consideráveis para se obter um controlo mais fino ao nível atómico.

Citamos finalmente a utilização recente da vaporização laser para a preparação de filmes metálicos magnéticos.

A possibilidade de vir a integrar, com a mesma técnica, a preparação de filmes supercondutores, ferroeléctricos, semicondutores e magnéticos, abre grandes perspectivas para a produção de uma nova geração de micro e nanodispositivos *multifuncionais*.

O laser, como fonte primária de energia (elevada potência, radiação monocromática e coerente, fácil focagem), desempenha um papel cada vez mais importante em ciência de materiais. Em todos os casos ocorre um intenso acoplamento entre a energia electromagnética do feixe e o material em processamento.

A título ilustrativo referimos algumas das aplicações laser mais importantes:

(i) Fusão localizada de silicatos para a “extracção” de fibras ópticas a partir de uma massa em fusão (*pulling from the melt*).

(ii) Recozimentos e tratamentos térmicos de superfícies, em especial de semicondutores (*laser annealing*).

(iii) Limpeza (a nível atómico) de superfícies, quer por desabsorção quer por remoção de material (*ablation*).

(iv) Endurecimento de superfícies, mediante fusão laser (com aditivos) seguida de rápida solidificação (*surface hardening by laser-induced rapid quench*).

(v) Deposição de filmes com lasers pulsados (DLP; 1988) [4,5].

A última técnica (v) constitui o tema do presente artigo, analisando-se os seus princípios físicos e os detalhes básicos de funcionamento de uma unidade de Deposição por Laser Pulsado (DLP).

## 2. Princípios básicos da técnica de deposição com impulsos laser

A técnica DLP é provavelmente a mais simples dentre as técnicas de deposição de filmes finos. Necessita apenas de uma câmara de vácuo (com um substrato + alvo) e de um feixe laser de elevada potência, em geral *pulsado*, com acessórios ópticos de focagem e, eventualmente, de varrimento sobre o alvo (*scanning*). Este feixe produz a vaporização “quase instantânea” de material, impulso a impulso, originando imediatamente o desejado fluxo de átomos (ou agregados de átomos) sobre o substrato e, conseqüentemente, o crescimento do filme respectivo [5,6].

O laser funciona como fonte *externa, independente e autónoma* do sistema de processamento (câmara de vácuo, etc.). Por isso o crescimento de filmes finos é possível sob alto vácuo, em atmosfera neutra ou reactiva, contendo qualquer tipo de gás, com ou sem formação do respectivo plasma. O uso de ultra-alto vácuo, combinado com a remoção e deposição “quase instantânea” de átomos, é ideal para a preparação de materiais muito reactivos (como os metais de terras raras) em condições de virtual ausência de contaminação.

A gama útil de comprimentos de onda laser utilizados em DLP situa-se genericamente entre 200 nm e 400 nm. Nesta região espectral o acoplamento da energia electromagnética com os materiais é muito eficaz (elevado coeficiente de absorção óptica; ver caixa 2), conseguindo-se assim uma evaporação congruente (ver adiante) e, conseqüentemente, uma transferência directa da composição do alvo para o substrato.

A facilidade em introduzir energias elevadas com qualquer tipo de material (caixa 2) tornam a técnica DLP muito versátil e de aplicação virtualmente universal.

### **Interacção laser-material**

Os processos de acoplamento laser-material são complexos, havendo três tipos básicos de absorção de energia: (i) em volume, pelos electrões e fónes da rede cristalina (ex: transições electrónicas entre bandas, eventualmente mediadas por fónes) (ii) à superfície, envolvendo electrões livres (iii) absorção de energia pelo fluxo de átomos emergente do alvo (*pluma*). A predominância relativa dos diferentes tipos depende das propriedades físicas do material a depositar e das características da radiação laser utilizada [5]. Por exemplo, num material metálico a absorção ocorre predominantemente pela aceleração de electrões livres (e subsequente dissipação de energia). Em isoladores a absorção ocorre sobretudo através de transições electrónicas entre bandas e pela criação de vibrações atómicas (os intensos campos eléctricos do feixe laser exercem forças eléctricas sobre os átomos, com a frequência do laser, originando fónes). No caso de semicondutores, a absorção tem um carácter misto.

O arranque/expulsão de átomos do alvo é um processo complexo, não se limitando a uma simples evaporação térmica. Por isso, é preferível designar a técnica como “deposição por laser pulsado”, em vez de “evaporação por laser pulsado”. Essencialmente, quando o feixe laser incide no alvo, há uma intensa absorção de fónes à sua superfície, formando imediatamente uma película de material fundido (película de Knudsen). Devido à elevadíssima concentração de energia (em casos típicos, 1 J/cm<sup>2</sup> em áreas de alvo com 10 mm<sup>2</sup> ou mais), a temperatura da película é muito elevada à superfície, produzindo uma vigorosa evaporação, com um fluxo de átomos emergentes. A virtual ausência de *selectividade* na saída de átomos, nesta situação, faz com que a composição do feixe atómico emergente seja praticamente a mesma do alvo; é a chamada *evaporação congruente*. No processo tumultuoso, alguns dos átomos saem em grupos (agregados atómicos), tal como estavam no alvo, dando origem a nanopartículas que se vão depositar no substrato, prejudicando, em certos casos, a homogeneidade do filme (à escala do nm). Noutros casos, ocorre mesmo a ejeção de líquido, sob a forma de gotículas com uma distribuição alargada de tamanhos, desde nano até micropartículas, quando se usa uma intensidade elevada do feixe laser [7]. A saída destas partículas “grosseiras”, que se vão depositar no filme como grânulos sólidos (estruturalmente não correlacionados com o restante material) constitui uma das maiores desvantagens da técnica DLP, representando uma “poluição” dos filmes fabricados (sob intensidade elevada do feixe). Este inconveniente pode ser em parte mitigado

com radiação laser de intensidade suficientemente baixa, embora com taxas de deposição consideravelmente menores [5,7].

## **3. Crescimento de filmes finos**

As propriedades dos filmes dependem em grande parte do modo como ocorre a nucleação e o subsequente crescimento do filme. Em muitos casos a optimização de propriedades físicas para as aplicações exige filmes finos de elevada qualidade, isto é, com uma baixa concentração de defeitos estruturais e no estado monocristalino ou, quando muito, policristalino mas com crescimento cristalográficamente orientado. Exige-se então uma boa *epitaxia* de crescimento sobre um substrato cristalino.

### **3.1. Tipos básicos de crescimento**

O crescimento de um filme pode ocorrer, genericamente, segundo três modos básicos de agregação dos átomos:

(i) Nucleação de átomos em aglomerados cristalinos tridimensionais (3D; *ilhas*) discretos, crescendo inicialmente em regiões “favoráveis” da superfície do substrato, formando ilhas de material separadas entre si. Poderá, assim, haver lacunas significativas de material, originando filmes com menor densidade e estruturalmente incompletos.

Esta situação ocorre quando a energia de coesão entre os átomos do filme é maior do que a energia de ligação entre os átomos do filme e do substrato.

(ii) Crescimento bidimensional (2D), *monocamada (cristalina) a monocamada*, formando-se desde início um cristal perfeito e com um crescimento cristalográfico bem definido.

Esta situação ocorre quando a energia de coesão entre os átomos do filme e do substrato é maior do que a energia de coesão entre os átomos do filme. Naturalmente, este efeito decresce monotonicamente com a sucessiva formação de novas camadas atómicas de filme (os seus átomos ficam cada vez mais distantes do substrato...).

(iii) Crescimento *misto* (2D/3D), com o aparecimento da estrutura em ilhas (3D) após um crescimento *inicial* monocamada a monocamada (2D).

Esta situação ocorre quando o decréscimo monotónico da coesão entre os átomos agregados e os átomos do substrato (com o progressivo afastamento átomos-substrato) permite o domínio de outros factores secundários, como

por exemplo tensões mecânicas não homogêneas, originando crescimentos locais do filme, em ilhas discretas e com desenvolvimento independente.

### 3.2. Epitaxia e factores condicionantes

Para conseguir uma boa epitaxia de crescimento tem-se em geral um conjunto limitado de parâmetros experimentais controláveis, diferentes de técnica para técnica. Genericamente, podemos sintetizá-los do seguinte modo:

(i) Qualidade da superfície do substrato e sua temperatura ( $T_s$ ) durante a deposição do filme, ambos influenciando criticamente a mobilidade dos átomos à superfície.

(ii) Taxas absolutas e taxas relativas de chegada dos diferentes tipos de átomos (i) ao substrato ( $R_i$ ; *taxas de deposição*) [8].

(iii) Energia (ou distribuição de energia) do fluxo de átomos à chegada ao substrato (E).

(iv) Pressão existente na câmara (incluindo, eventualmente, a presença deliberada de gases adicionais, neutros ou reactivos) durante a deposição (P).

É possível encontrar, para cada técnica de deposição, uma gama otimizada dos valores destes parâmetros (i...iv) para obter os "melhores" resultados (epitaxia) com essa técnica.

#### DLP versus técnicas alternativas

A técnica DLP assegura, à partida, uma grande flexibilidade no ajuste destes parâmetros, permitindo fabricar filmes finos de uma gama muito vasta de materiais. Há contudo factores de ordem prática a considerar na competição entre técnicas alternativas, como o custo, área máxima de substrato permitida, facilidade de mudar de materiais, taxas de deposição disponíveis, etc. De momento, a técnica recente DLP ainda não pode competir, industrial e comercialmente, com outras técnicas já consolidadas excepto no caso, inquestionável, da deposição congruente de compostos formados por vários elementos [5]. É o caso de óxidos e cerâmicas da família das perovskites, acrescentando-se ainda a deposição de materiais formados por elementos que possuem tensões de vapor muito diferentes na fase líquida. Na prática, as principais limitações (ainda) existentes com a técnica DLP são a presença de grânulos e micropartículas no filme (devidas às gotículas de líquido ejetadas; fenómeno de *splash*) e a pequena área que (ainda) é possível cobrir com filmes homogêneos e de qualidade (círculo com diâmetro inferior a 10 cm), em condições próximas das exigidas pelos processos industriais.

Analisemos, em termos microscópicos, os fenómenos físicos que condicionam a eficácia (e os limites) de cada um dos factores que influenciam o crescimento do filme.

#### Temperatura do substrato

É um *parâmetro fundamental* que controla a microestrutura e a composição química do filme. A temperatura deve ser suficiente para activar a difusão superficial dos átomos nos planos atômicos do filme, permitindo que encontrem rapidamente, por movimentos sucessivos à escala atômica, as posições regulares (cristalinas) que minimizam a sua energia superficial.

Por exemplo, nas técnicas de deposição por evaporação a temperatura ideal do substrato ( $T_s$ ) situa-se na gama  $0.3 \leq T_s/T_f \leq 0.5$ , onde  $T_f$  é a temperatura de fusão do material a depositar [9]. Deposições feitas a temperaturas demasiado baixas originam filmes com regiões não preenchidas por material (lacunas). A maioria dos *metais* depositados, por evaporação, à temperatura ambiente exibem uma estrutura policristalina colunar e uma concentração elevada de vazios. Semicondutores covalentes e isoladores depositados (por evaporação) à temperatura ambiente têm uma microestrutura amorfa ou cristalina disposta em grãos colunares e com uma elevada percentagem de lacunas. A densidade destes filmes é apenas 70-90% da densidade do material em volume [5].

A temperatura de deposição deve ser escolhida de modo a prevenir a introdução de fortes tensões mecânicas nos filmes, que poderiam mesmo conduzir à sua fractura. O valor ideal deve ter em conta as eventuais diferenças no coeficiente de dilatação do filme e do substrato. Por vezes há necessidade de introduzir um filme intermédio (*buffer*) que faz, por um lado, a adaptação das diferentes redes cristalinas, e por outro lado, a adaptação dos coeficientes de dilatação térmica.

#### Energia dos átomos à chegada ao substrato

A experiência mostra que a energia adicional comunicada (pelos átomos que chegam) aos átomos já depositados favorece pequenos arranjos atômicos subsequentes que podem melhorar significativamente a qualidade do filme produzido: crescimento homogêneo, densidade, adesão filme/substrato, atenuação de tensões mecânicas, melhoria da estrutura cristalina e da orientação cristalográfica.

Para baixas energias de impacto (p. ex. 0.1-1 eV por átomo; na evaporação tem-se cerca de ~0.1 eV) há a tendência para o crescimento em ilhas discretas. Para energias na gama 5-20 eV/átomo, há em geral um crescimento do filme monocamada a monocamada, aparecendo a energia de 10 eV/átomo como um valor quase ideal. Esta energia aumenta significativamente a mobilidade dos átomos já depositados, promovendo a fragmentação de

agregados eventualmente existentes, em núcleos muito menores e com maior mobilidade. Energias superiores a 20 eV/átomo são inconvenientes, por promoverem a mistura de átomos do substrato com os próprios átomos do filme. A energia média dos átomos na deposição com a técnica DLP sob vácuo é facilmente ajustável para um valor da ordem de 10 eV.

#### *Pressão existente na câmara*

A energia média dos átomos, no momento do impacto, pode ser adequadamente controlada através da introdução deliberada de colisões com moléculas (ou iões) de um gás introduzido na câmara para esse fim. O efeito começa a manifestar-se quando a pressão do gás se torna superior a cerca de  $10^{-2}$  mbar, obtendo-se a total termalização da energia dos átomos para pressões superiores a cerca de  $10^{-1}$  mbar. A técnica DLP permite pois um controlo fino da energia dos átomos, no momento do impacto, através da regulação da pressão do gás existente na câmara.

#### *Taxa de emissão e taxa de chegada de átomos ao substrato*

O seu controlo deve ser o melhor possível, em especial na preparação de filmes formados por diferentes elementos em camadas (heteroestruturas; necessidade de ter interfaces abruptas) ou na introdução deliberada de impurezas (ou perfis espaciais de composição) com concentrações rigidamente fixadas à partida.

Deverá haver tempo suficiente para que os átomos depositados possam deslocar-se, por difusão superficial, para os pontos termodinamicamente estáveis (cristal) antes da chegada da próxima camada de átomos. Por outro lado, é de evitar a utilização de tempos longos de deposição, pois torna-se difícil manter a necessária estabilidade de todos os parâmetros conducentes a uma boa qualidade do filme. Uma taxa da ordem de  $1 \text{ \AA.s}^{-1}$  constitui um limite inferior aceitável para a deposição de filmes finos.

Na técnica DLP a taxa média efectiva de deposição é da ordem de  $1-10 \text{ \AA.s}^{-1}$ , mas deve-se ter presente que a deposição ocorre na realidade apenas numa série de impulsos produzidos pelo laser, com dezenas de ns de duração por impulso, e nesses períodos a taxa de deposição instantânea pode subir a valores da ordem de  $10^7 \text{ \AA.s}^{-1}$ .

No que se refere ao risco de contaminação, há que assegurar uma relação adequada entre a taxa de deposição ( $t$ ) utilizada e a pressão ( $p$ ) da atmosfera existente na câmara. Uma baixa taxa de deposição permite que muitos

átomos da atmosfera choquem com cada plano atómico do filme e se incorporem, eventualmente, na sua estrutura, contaminando o filme. Na prática, uma relação  $p/t$  adequada (para reduzir a contaminação a limites aceitáveis) é da ordem de  $10^{-7} \text{ mbar}/(\text{\AA.s}^{-1})$ . Isto significa que se estivermos a depositar com uma taxa de  $1 \text{ \AA.s}^{-1}$  precisamos de garantir, pelo menos, um grau de vácuo de  $10^{-7}$  mbar; se a taxa de deposição for de  $10 \text{ \AA.s}^{-1}$ , já podemos tolerar um grau de vácuo de apenas  $10^{-6}$  mbar, etc.

#### 4. Implementação de uma unidade DLP Sistema INESC-IFIMUP

O sistema aqui descrito foi implementado no âmbito de um projecto conjunto entre o Grupo de Optoelectrónica do INESC-Porto e o IFIMUP (IMAT; programa Ciência).

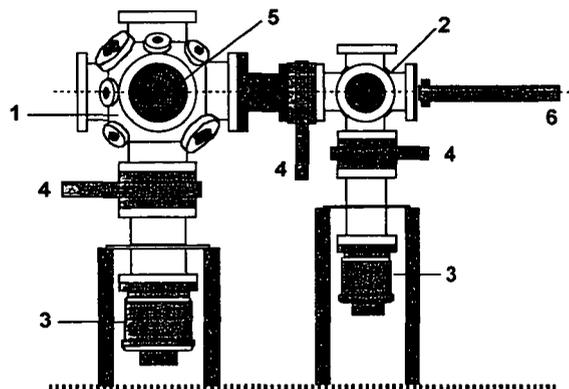


Fig. 1 — Esquema geral do sistema de ablação laser INESC-IFIMUP.

- 1 — Câmara de deposição. 2 — Câmara de introdução.
- 3 — Bombas turbo-moleculares. 4 — Válvulas de vácuo (*gate valves*).
- 5 — Janelas ópticas de observação, para feixe laser e análise óptica; há ainda janelas para (outra) instrumentação de medida e manipuladores.
- 6 — Braço manipulador, para passagem de materiais (etc.), sob vácuo, da câmara de introdução para a câmara de deposição.

A câmara de deposição (Fig. 1; ver também Fig. 2), em aço do tipo "304", com a forma esférica ( $\phi = 30 \text{ cm}$ ) é baseada numa cruzeta de 6 vias, tendo uma série de aberturas (17) para visualização, vácuo, introdução de dispositivos, fios, instrumentação de controlo e medida. Tem acoplado um sistema de alto vácuo (bombas rotativa + turbomolecular), com os respectivos medidores (de ionização e Pirani), que permite obter um vazío-limite de  $5 \times 10^{-9}$  mbar na câmara. Para permitir que se atinja este vácuo elevado em tempos aceitáveis, a câmara dispõe de uma fita de aquecimento na sua superfície externa que permite elevar a temperatura a cerca de  $250^\circ \text{ C}$ , promovendo a

rápida desgasificação e volatilização de produtos residuais. Para monitorizar permanentemente a composição da atmosfera na câmara existe um espectrómetro de massa de geometria quadrupolar, permitindo identificar massas até 200 u.m.a.. Das 6 aberturas para passagem de radiação, duas possuem janelas ópticas em safira ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; para o feixe laser ou experiências de análise óptica) sendo as quatro janelas restantes em vidro especial "7056", que suporta elevados gradientes de temperatura.

Para permitir a rápida (e não contaminante) introdução de amostras do exterior, sem quebrar o alto vácuo na câmara de deposição, existe uma *câmara de introdução* permitindo fazer um grau de vácuo de  $\sim 5 \times 10^{-8}$  mbar, acoplada à câmara de deposição por uma válvula para ultra-alto-vácuo (do tipo guilhotina), e podendo comunicar com o exterior através de uma válvula de alto vácuo.

As bases de fixação do substrato e do alvo são posicionáveis ( $\sim 1 \mu\text{m}$  de precisão) no interior da câmara, através de manipuladores accionáveis (sob UHV) do exterior, que permitem 3 movimentos independentes e ortogonais (X, Y, Z) para cada base. Em condições normais, o substrato e o alvo são colocados à distância de 3 cm um do outro. O alvo pode ter ainda um movimento de rotação, com frequência até 10 Hz, através de um motor externo

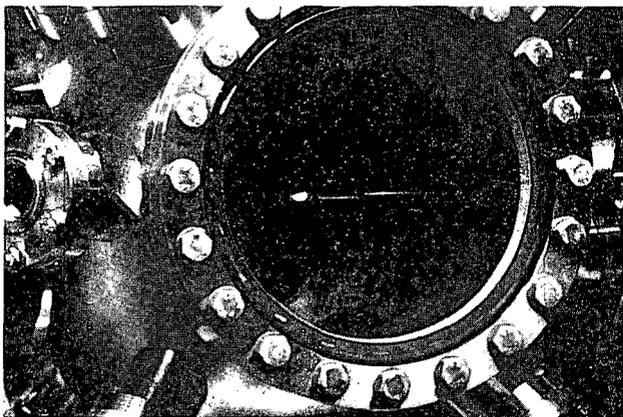


Fig. 2 — Interior da câmara de deposição, em funcionamento.

O feixe laser — vindo da esquerda, na figura — incide no alvo, na parte central da câmara, provocando o arranque de átomos/íons/electrões/agregados. Forma-se um plasma bem direccionado (*pluma luminosa*) que se prolonga até ao substrato, parcialmente visível à esquerda. Ocorre aí a deposição das particulas presentes na pluma, originando o crescimento do filme.

regulável, com um veio mecânico de passagem (UHV) para o interior da câmara de deposição. A base metálica do substrato ( $\phi = 5 \text{ cm}$ ) dispõe de um sistema de aquecimento resistivo (até  $950^\circ \text{C}$ ) e de dois termopares cromel-alumel. A regulação da temperatura é feita automaticamente, através de um sistema que garante sinais de correcção do aquecimento do tipo proporcional-integral-diferencial (PID), que actuam na unidade de potência, do

tipo SCR (*silicon controlled rectifier*), capaz de fornecer 300 W de potência ( $30\text{V} \times 10\text{A}$ ).

Para a deposição utilizou-se um laser de *excímeros pulsado* e controlado por computador (modelo Lambda Physik, LPX 305 ICC) que emite radiação electromagnética com um comprimento de onda  $\lambda = 248 \text{ nm}$  (KrF), sob a forma de impulsos com a duração de cerca de 20 ns, frequência de repetição variável entre 1 e 50 Hz. A energia correspondente a cada impulso é de cerca de 1,5 J, sendo a potência de pico máxima de 750 MW. Um sistema óptico conveniente assegura a focagem e o direccionamento do feixe laser para o interior da câmara, permitindo densidades de energia no alvo entre 1 e  $2 \text{ J.cm}^{-2}$ .

## 5. Aplicação ao estudo de filmes supercondutores

### 5.1. Preparação dos filmes finos

Para a preparação de filmes supercondutores de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  usamos como substrato um monocristal de  $\text{SrTiO}_3$ , cortado, orientado e polido segundo (100) ou (110).

O alvo consiste num disco de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  ( $\phi = 12 \text{ mm}$ ,  $e = 6 \text{ mm}$ ), adquirido comercialmente e fabricado por sinterização a altas pressões (ver caixa 1) para assegurar uma densidade elevada.

A deposição é feita com o substrato mantido a uma temperatura constante, na gama  $770\text{--}780^\circ \text{C}$ , e na presença de uma atmosfera de oxigénio puro à pressão aproximada de 1 mbar. A temperatura do substrato pode ser ajustada para cada deposição, tendo em vista a optimização de propriedades físicas específicas e/ou para o estudo dos efeitos das pequenas alterações na microestrutura/textura do filme induzidas por diferentes temperaturas do substrato.

Imediatamente após a deposição, o aquecimento do substrato é desligado, introduzindo-se mais oxigénio puro na câmara até se atingir a pressão atmosférica. O arrefecimento ocorre naturalmente (em cerca de 40 minutos, sem qualquer regulação específica), não sendo necessário qualquer recozimento subsequente por já estar presente a estequiometria correcta nas amostras.

Os filmes têm espessuras que variam entre 300 Å e  $1 \mu\text{m}$ , sendo necessários cerca de 6000 impulsos para se conseguir um filme de 1800 Å. Cada impulso vaporiza cerca de 10 ng de material, a que corresponde uma taxa de crescimento do filme da ordem de  $1 \text{ Å por segundo}$ .

Para além do estudo do efeito da temperatura do substrato, estão em curso experiências para estudar os efeitos da alteração da pressão de  $\text{O}_2$  durante a deposição, da distância alvo-substrato e da intensidade do feixe laser.

Espera-se produzir brevemente filmes supercondutores de famílias afins de cerâmicas.

## 5.2. Caracterização estrutural

Os filmes foram caracterizados com difractometria de raios X e microscopia electrónica de varrimento (S.E.M.) em termos da sua estrutura cristalina, composição química e estado da superfície. O espectro de raios X foi obtido num difractor Siemens D5000 recentemente instalado (IFIMUP), usando a geometria de Bragg ( $\theta-2\theta$ ), permitindo determinar a orientação dos planos cristalográficos relativamente ao substrato e os parâmetros da rede cristalina.

A análise do espectro revela um filme com a orientação do eixo  $c$  normal ao plano do substrato, dado que só se observam os máximos correspondentes às direcções cristalográficas (00 $l$ ).

A microscopia electrónica de varrimento permite-nos observar directamente o estado da superfície do filme, bem como efectuar a análise da composição química local, por microanálise de raios X. Deste modo é possível determinar a influência do substrato e das condições de deposição na qualidade da superfície, fornecendo informação adicional quanto ao modo de crescimento dos filmes.

Na figura 3 mostram-se algumas imagens obtidas por SEM e referentes a dois filmes de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  depositados sobre  $\text{SrTiO}_3$  com duas orientações diferentes: (100) (Fig. 3a) e (110) (Fig. 3b).

Apesar das mesmas condições de deposição e de os filmes terem crescido, em ambos os casos, com o eixo  $c$  normal ao substrato, as duas microestruturas são muito diferentes, devido ao diferente modo de crescimento cristalográfico induzido pela diferente orientação do substrato nos dois casos. Note-se que a microanálise química revela que ambos os filmes têm a mesma composição.

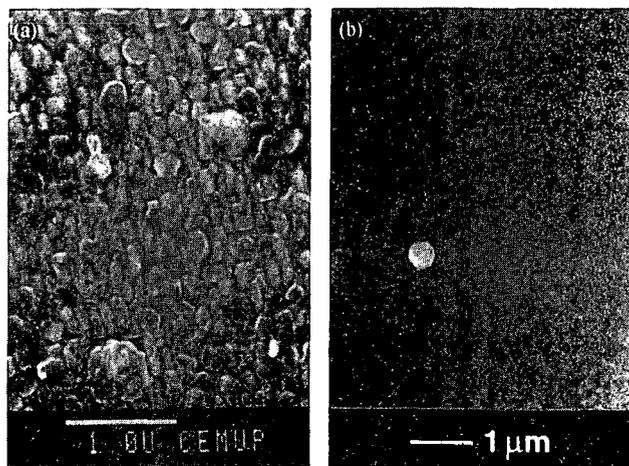


Fig. 3 — Imagens SEM de filme de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  depositado sobre  $\text{SrTiO}_3$  orientado segundo (100) (Fig. a) e (110) (Fig. b).

## 5.3. Propriedades físicas dos filmes produzidos

### 5.3.1. Resistividade eléctrica ( $\rho$ ) e sua derivada em ordem à temperatura ( $d\rho/dT$ )

As medidas de resistividade em função da temperatura foram realizadas usando o método convencional dos quatro pontos. Para o efeito foram depositados, por evaporação em câmara apropriada, quatro contactos de ouro ( $\sim 1000$  Å de espessura) na superfície do filme, sobre os quais foram posteriormente fixados, com pasta de prata, os fios de cobre para as ligações eléctricas. Os resultados de resistividade, para um dos filmes de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  fabricados, encontram-se representados na figura 4.

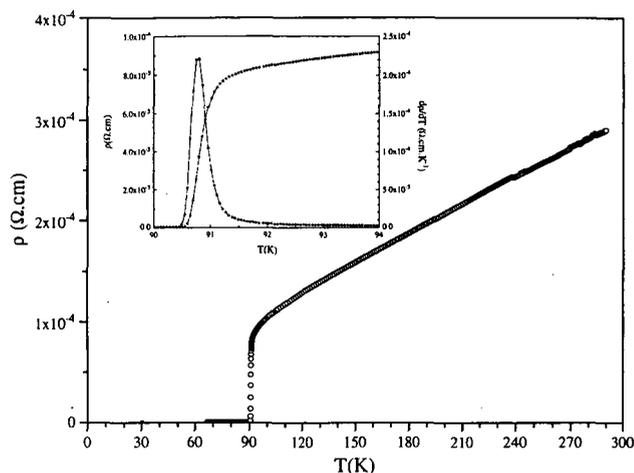


Fig. 4 — Dependência térmica da resistividade eléctrica de um filme de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Este filme apresenta um comportamento metálico no estado normal ( $d\rho/dT > 0$ ;  $T > T_c$ ) sendo a extrapolação de  $\rho$  para  $T = 0\text{K}$  quase nula. Acima da transição superconductor-estado normal ( $T = T_c$ ) são visíveis os efeitos das flutuações termodinâmicas, que se traduzem por um arredondamento acentuado da curva de  $\rho$  [10,12,13]. A resistividade anula-se para  $T_c = 90.6$  K, sendo a largura da transição (dada pela largura a meia altura do pico da derivada) de  $\Delta T_c \approx 0.3$  K.

Estes resultados permitem concluir que os filmes produzidos são de excelente qualidade.

### 5.3.2. Magnetização (M) e ciclo histerético

Que acontece quando se aplica um campo magnético  $H_a$  a um superconductor? ( $H_a$  não muito intenso; ver adiante estados normal e misto).

À mínima penetração de fluxo magnético na periferia, formam-se correntes superficiais induzidas ( $\epsilon = -d\phi/dT$ ) com a intensidade necessária para se oporem eficazmente

à penetração adicional do campo para o interior<sup>1</sup>. Por isso a indução magnética ( $\mathbf{B}$ ) continua nula no interior. É o chamado *estado de Meissner* ( $\sigma = \infty$ ,  $\mathbf{B} = 0$ ; homogéneo), mostrando a experiência que não depende da história magnética ou térmica do meio<sup>2</sup>.

Este estado pode evidenciar-se pela medida da magnetização macroscópica  $\mathbf{M}$  (momento magnético total criado pelas supercorrentes, a dividir pelo volume do superconductor)<sup>3</sup>, ligada à indução  $\mathbf{B}$  pela expressão,

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H}_a - \mathbf{D}\mathbf{M} + \mathbf{M})$$

$\mathbf{D}$  é o chamado factor desmagnetizante da amostra, calculável a partir da sua geometria e orientação em relação a  $\mathbf{H}_a$ . No estado de Meissner tem-se  $\mathbf{B} = 0$ , logo uma magnetização

$$\mathbf{M} (\text{Meissner}) = -\frac{1}{1-\mathbf{D}} \mathbf{H}_a \cong -\mathbf{H}_a$$

A última passagem justifica-se quando se usam amostras muito finas (lâminas, filmes, fios, ...) colocados paralelamente ao campo aplicado ( $\mathbf{D} \cong 0$  nesta geometria).

A susceptibilidade magnética no estado de Meissner é então  $\chi = -1$ , visto ser  $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}_a$  (por definição de  $\chi$ ). A curva  $M(H_a)$  é *reversível*, por se tratar de um estado termodinâmico<sup>2</sup> (ver Fig. 5).

### Supercondutores do tipo I e o tipo II

Embora a manutenção das supercorrentes não requeira energia, a sua *criação* exige energia (electrões em movimento colectivo; custo de energia cinética), tanto mais quanto maior for o campo aplicado  $H_a$  que têm de compensar. Com o crescimento de  $H_a$  a situação torna-se insustentável a partir de um certo valor crítico, característico de cada superconductor: manter o estado de Meissner (supercorrentes intensas na periferia...) custa então *mais energia* do que a transição do material — na sua totalidade (i) ou em parte (ii) — para o estado normal.

Tem-se, no primeiro caso (i) e para um campo  $H_a \geq H_{c1}$ , o chamado *campo crítico termodinâmico*, uma transição abrupta de *todo* o superconductor para o estado normal, passando a magnetização do valor  $\mathbf{M} = -\mathbf{H}_a$  para um valor pequeníssimo,  $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}_a$ , pois  $\chi \ll 1$  no estado normal. Este comportamento ocorre nos chamados *supercondutores do tipo I*, de que são exemplos o Hg, In, Pb, Tl, ...

No caso (ii) e para um campo  $H_a \geq H_{c1}$  (*primeiro campo crítico*) ocorre uma penetração *gradual* de fluxo magnético para o interior do meio, em regiões filamentosas com pequeníssimo diâmetro ( $10 \text{ \AA} \leq d \leq 10^2 \text{ \AA}$ ), contendo cada "filamentó" um quantum de fluxo magnético,  $\phi_0 = h/(2e)$ . Estes filamentos designam-se por *fluxóides*,

formando (idealmente) uma rede ordenada triangular, todos paralelos ao campo magnético aplicado.

O número de fluxóides cresce com  $H_a$ , aumentando a indução magnética média: para  $N_s$  fluxóides por unidade de área perpendicular a  $\mathbf{H}_a$ , tem-se  $\langle \mathbf{B} \rangle = N_s \phi_0$  e um fluxo total  $\phi = N_s S \phi_0$  ( $S =$  secção total normal a  $\mathbf{H}_a$ ).

A parte central de cada fluxóide está essencialmente no estado normal, "deixando passar" o fluxo magnético  $\phi_0$ . Cada quantum  $\phi_0$  é justamente criado por supercorrentes circulares associadas a cada fluxóide, na matriz supercondutora envolvente. Temos assim, para  $H > H_{c1}$ , um *estado misto* do tipo fluxóides/matriz supercondutora, mostrando a experiência (e a teoria) que se trata de um estado termodinâmico na ausência de defeitos na rede cristalina.

Com o aumento de  $H_a$  e da densidade de fluxóides, a parte estritamente supercondutora do material torna-se cada vez menor, extinguindo-se virtualmente quando os fluxóides ficam encostados uns aos outros. Isso acontece quando  $H_a \geq H_{c2}$ , o chamado *segundo campo crítico*, que marca a transição do estado misto (não homogéneo) para o estado normal (homogéneo). Este comportamento (estados de Meissner, misto e normal; campos  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ ) ocorre nos chamados *supercondutores do tipo II*, de que são exemplos os elementos Nb e V, diversas ligas e compostos de metais de transição, ... bem como as recentes cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica.

### Comportamento ideal da magnetização

Na figura 5 compara-se o comportamento da magnetização ( $M$ ) e indução magnética ( $B$ ) em função de  $H_a$ , nos supercondutores do tipo I e do tipo II, supondo redes cristalinas perfeitas (e  $\mathbf{D} = 0$ ), para as quais as curvas  $M(H_a)$  são completamente *reversíveis*.

Esta reversibilidade está directamente ligada ao facto dos fluxóides se poderem então mover livremente: (i) quando  $H_a$  aumenta, os novos fluxóides que se formam na periferia (onde se tornam excedentários) deslocam-se para o interior, até ficarem em equilíbrio sob a acção exclusiva

<sup>1</sup> Não há resistividade eléctrica...; são as chamadas supercorrentes; lei de Lenz a funcionar.

<sup>2</sup> *Efeito Meissner*: quando se arrefece, partindo de  $T > T_c$ , um material superconductor na presença de um campo magnético (não muito intenso), verifica-se que o fluxo existente no estado normal (franca penetração do campo) é totalmente expulso quando se atinge a temperatura de transição para o estado superconductor, isto é, a indução magnética  $\mathbf{B}$  torna-se nula. De igual modo, quando se aplica um campo magnético (a  $T = \text{const} < T_c$ ) este não penetra no superconductor. Tem-se pois  $\mathbf{B} = 0$ , independentemente da história do meio.

<sup>3</sup> Genericamente, a magnetização de uma substância,  $\mathbf{M} = \sum \mathbf{m}_i/V$ , tem origem na *reorientação* de momentos magnéticos intrínsecos ( $\mathbf{m}_i$ ) eventualmente existentes nos átomos constituintes (como acontece nos materiais magnéticos) e/ou pela criação de correntes eléctricas fechadas (assemelhando-se a espiras... com os seus próprios momentos magnéticos  $\mathbf{m}_i$ ), que é o mecanismo existente nos supercondutores.

das forças de interacção (repulsão) com os outros fluxóides presentes (ii) quando  $H_a$  diminui este processo é exactamente descrito em sentido inverso, sendo os fluxóides extintos na periferia.

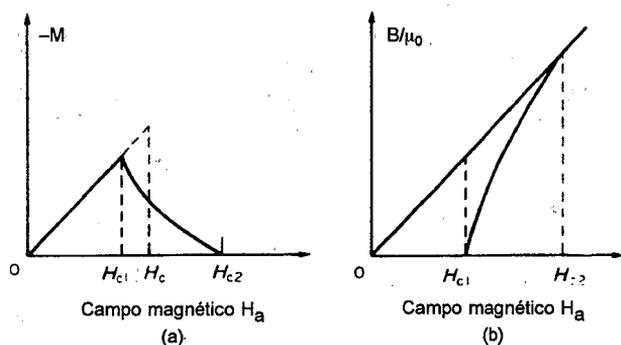


Fig. 5

- (a) Magnetização versus campo magnético aplicado, num supercondutor do tipo I (a tracejado) e do tipo II (a cheio).  
 (b) Indução magnética/ $\mu_0$  em função do campo magnético aplicado, num supercondutor do tipo II; o segmento de recta a 45° traduz o comportamento de um supercondutor do tipo I.

#### Curvas experimentais. Histerese magnética

Como se comporta a curva de magnetização  $M(H_a)$  se houver defeitos na rede cristalina? Verifica-se que os defeitos impedem o livre movimento dos fluxóides, originando histerese magnética. Neste caso, quando aumentamos  $H_a$  ocorre uma *deficiência* de fluxóides no interior, em relação à situação de equilíbrio (forças de “ancoragem” fluxóide-defeito impedem os fluxóides formados na periferia de penetrarem no interior); quando  $H_a$  diminui, forma-se um *excesso* de fluxóides no interior.

A fig. 6 representa um ciclo histerético obtido usando baixos campos (medidas realizadas num SQUID). A curva inicial de magnetização reflecte a passagem do estado Meissner ao estado misto, que corresponde ao início da penetração do campo, e que se traduz pela irreversibilidade do ciclo quando se diminui o campo aplicado.

Os ciclos a altos campos (até 5.5 T; Fig. 6b) mostram que existe uma forte retenção do fluxo magnético no interior do material e que a destruição da supercondutividade deve ocorrer para campos extremamente elevados ( $H_{c2} \sim 100$  Tesla).

Observe-se que as magnetizações aumentam com o decréscimo da temperatura, estendendo-se também os ciclos até campos mais elevados. Isto deve-se ao aumento de  $H_{c1}(T)$  e  $H_{c2}(T)$  com a descida da temperatura, dado o número crescente de electrões que contribuem para a supercondutividade, emparelhados nos chamados *pares de Cooper* ( $k\uparrow, -k\downarrow$ ).

A partir do modelo do estado crítico de Bean [14] é possível calcular, através dos ciclos histeréticos, as cor-

rentes críticas ( $J_c$ ) destes materiais, isto é, o valor da densidade de corrente que, a cada temperatura  $T$ , destrói o estado de Meissner (não dissipativo). Obtemos dos ciclos da figura 6b os seguintes valores [15] para  $J_c$  (em  $A/cm^2$ ):  $2.1 \times 10^7$  (para  $T = 5K$ ),  $1.3 \times 10^7$  (30K),  $7.7 \times 10^6$  (50K). Estes valores são muito elevados, indicando uma boa qualidade dos filmes produzidos, com vista às aplicações (ver secção 5.4).

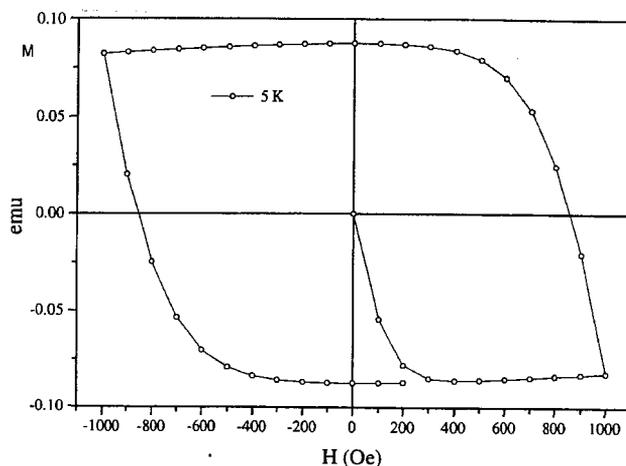


Fig. 6a — Ciclo histerético em baixos campos e para  $T = 5K$ .

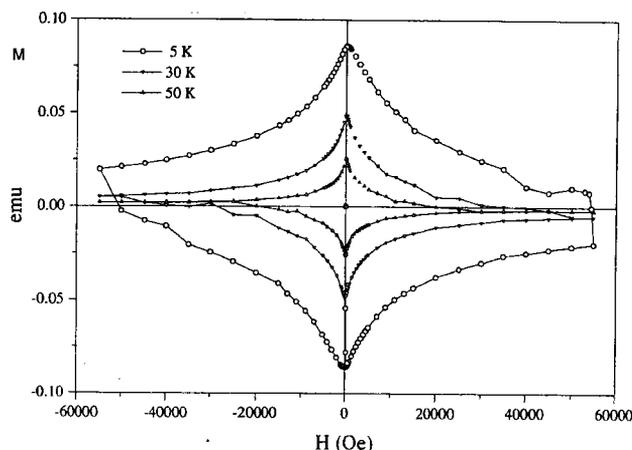


Fig. 6b — Ciclos histeréticos até altos campos, e a diferentes temperaturas.

#### 5.4. Algumas aplicações dos supercondutores

De um modo geral podemos considerar duas áreas de aplicações dos supercondutores. Por um lado, as aplicações de larga escala onde são necessários supercondutores capazes de suportar elevadas densidades de corrente,  $j \approx 10^5 A \cdot cm^{-2}$ , e campos magnéticos elevados,  $\approx 1 T$ . Estas necessidades manifestam-se, por exemplo, no transporte de energia sem perdas a grandes distâncias (desde logo referida por Kammerling Onnes quando descobriu a supercondutividade, em 1911), na produção de campos

magnetostáticos muito intensos e estáveis (por exemplo para imagens por ressonância magnética), em transformadores e em geradores eléctricos de elevada potência.

O outro tipo de aplicações pode considerar-se de pequena escala onde as propriedades dos supercondutores são exploradas de um modo mais especializado. Nas áreas de metrologia, instrumentação e sensores de extrema precisão/sensibilidade podemos considerar alguns exemplos. Em metrologia as medidas de  $h/e$  (razão entre a constante de Planck e a carga do electrão) e o padrão de potencial eléctrico, o Volt (através do efeito Josephson), podem ser realizadas com extrema precisão.

Em instrumentação e sensores (do tipo SQUID) temos entre outros a detecção de microondas, de campos magnéticos muito fracos, por exemplo, produzidos no coração ou no cérebro (magnetocardiografia e magnetoencefalografia), bem como de correntes eléctricas e de ondas sonoras de elevada frequência.

Presentemente, ainda não é clara a extensão dos efeitos que os novos materiais supercondutores HTC terão no domínio da tecnologia [16]. Os novos materiais são muito diferentes dos convencionais apresentando dificuldades de processamento específicas, nomeadamente o seu carácter quebradiço (como as cerâmicas convencionais), e a fraca ductilidade, o que ainda impossibilita o fabrico de fios [17] e fitas condutoras com propriedades aceitáveis.

Apesar destas dificuldades, é possível obter filmes finos de elevada qualidade, e é sob a forma de filmes que as primeiras aplicações já estão disponíveis, sendo previsível o seu uso corrente num horizonte temporal médio. A integração de dispositivos supercondutores com elevado  $T_c$  (e a funcionar à temperatura do azoto líquido), em sistemas de microelectrónica, utilizando tecnologia epitaxial, é já uma realidade [18]. A fabricação de interruptores ultra-rápidos usando supercondutores baseados em junções Josephson permitirá fabricar computadores muito mais rápidos que os actuais e com menor consumo de energia. As junções Josephson [19] — o equivalente do transistor — são o elemento activo e constituem a base para qualquer circuito supercondutor.

No entanto, os novos computadores levantam outros problemas na sua utilização: as elevadas temperaturas a que as junções podem trabalhar, o valor elevado da banda de energia proibida (hiato de energia) e o baixo comprimento de coerência criam perturbações (no ruído térmico, na corrente crítica, no fluxo magnético) que podem ser mais pronunciadas que nas junções de materiais convencionais, limitando a precisão/sensibilidade últimas alcançáveis na prática.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] DIKAMP, D.; VENKATESAN, T.; WU, X. N. — *Appl. Phys. Lett.* **51**, 619 (1987).  
R. CAVA — “Pour la Science”, edição francesa de Scientific American, pág. 62, Out. 1990.  
J. C. PHILIPS — *Physics of High  $T_c$  — Superconductors*, Academic Press (1989).  
M. TINKHAM; C. J. LOBB — *Solid State Physics*, Acad. Press, **42** 91 (1989).  
J. B. SOUSA — *Colóquio Ciências*, ed. F. C. Gulbenkian, **10**, p. 3 (1992).
- [2] WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J.; HOR, P. H.; MENG, R. L.; GAO, L.; HVANG, Z. J.; WANG, Y. P.; CHU, C. W. — *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [3] SUN, B. N.; TAYLOR, K. N. R.; HUNTER, B.; MATTEWS, B. N.; ASHBY, S.; SEALY, K. — *J. Cryst. Growth* **108**, 473 (1991).
- [4] CHEUNG, J. T.; SANKU, H. — *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **15**, 63 (1988).
- [5] CHRISSEY, D. B. and HUBLEV, G. K. (eds.) — *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons (1994).
- [6] NAKAYAMA, T.; OKIGANA, M.; ITOH, N. — *Nucl. Instr. Meth.* **B1**, 301 (1984).
- [7] SCHLOM, D. G.; ANSELMETTI, D.; BEDNORZ, J. G.; BROOM, R. F.; CATANA, A.; FREY, T.; GERBER, Ch.; GÜNTHERODT, H. J.; LANG, H. P.; MANNHART, J. — *Z. Phys.* **B86**, 163 (1992).
- [8] ZHENG, J. P.; HUANG, Z. Q.; SHAW, D. T.; KWOK, H. S. — *Appl. Phys. Lett.* **54**, 280 (1989).
- [9] ISHIZAKA, A.; MURATA, Y. — *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, L693 (1994).
- [10] LOURENÇO, A. A. C. S.; SALCEDO, J. R.; FREITAS, P. P.; MENDES, J. A.; ALMEIDA, B.; AMARAL, V. S.; MOREIRA, J. M.; SOUSA, J. B. — *Materials Research Society, Autumn Meeting, Boston, U.S.A.* (1994).
- [11] ALVES, E.; SILVA, M. F. da; LOURENÇO, A. A. C. S.; SALCEDO, J. R.; MELO, A.; SOARES, J. C. — 9.ª Conf. Nac. Física — Física 94, Covilhã, p. 364.
- [12] LOURENÇO, A. A. C. S.; SALCEDO, J. R.; MENDES, J. A.; AMARAL, V. S.; MOREIRA, J. M.; SOUSA, J. B. — 9.ª Conf. Nac. Física — Física 94, Covilhã, p. 281-282.
- [13] LOURENÇO, A. A. C. S.; SALCEDO, J. R.; HABERMEIER, H. U.; MOREIRA, J. M.; PINTO, R. P.; BRAGA, M. E.; SOUSA, J. B. — 8.ª Conf. Nac. Física — Física 92, Vila Real.
- [14] J. EVETTS (editor) — *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, Pergamon Press (1992).
- [15] LOURENÇO, A. A. C. S.; MENDES, J. A.; MOREIRA, J. M.; AMARAL, V. S.; SOUSA, J. B.; FREITAS, P. P.; SALCEDO, J. R. — 9.ª Conf. Nac. Física — Física 94, Covilhã, p. 279-280.
- [16] MENDELSSOHN, K. — “Em Demanda do Zero Absoluto”, *Biblioteca Universitária Inova* (1970).  
A. WOLSKY — *Scientific American*, pág. 45, Fev. 1989.  
C. GOUGH — *Physics World*, Institut of Physics (U. K.), pág. 26, Dez. 1991.
- [17] HABERMEIER, H. U. — *Solid State Phenomena* **6 & 7**, 483 (1989).
- [18] MÜLLER, P.; SCHUBERT, M. Ch. RODIG, G. FUCHS, K. FISHER, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 917 (1989).
- [19] INAM, A.; WU, X. D.; VENKATESAN, T.; HWANG, D. M.; CHANG, C. C.; RAMESH, R.; MIURA, S.; MATSUBARA, S.; MIYASAKI, Y.; SHOATA, N. — *Solid State Technol.* **33**, 113 (1990).