

이온주입 특성 개선을 위한 분자동역학적 연구

양영준 · 이치우[†]

진주산업대학교 자동차공학과

(2009년 4월 3일 접수, 2009년 7월 16일 수정, 2009년 7월 16일 채택)

A Study on Molecular Dynamics Method for Improving Characteristics of Ion Implantation

Young-Joon Yang, Chi-Woo Lee[†]

Department of Automotive Engineering, Jinju National University

(Received 4 April 2009, Revised 16 July 2009, Accepted 16 July 2009)

요 약

경도, 내마모성과 내부식성 등과 같은 금속의 물리적 특성은 이온주입에 의해 인위적으로 제어되어 질 수 있다. 이온주입의 특성을 관찰하기 위하여 분자동역학법을 이용하여 이온과 표면원자사이의 상호작용에 대해 미시적인 원자·분자 스케일로 현상을 모델화하여 수치해석을 수행하였다. 본 연구는 이온주입의 특성을 개선하기 위한 수치해석 연구로써 미시적인 관점에서 이온주입의 프로세스를 관찰하고자 하였다. 이를 위해 주입이온속도에 따른 주입메카니즘과 초기표면온도, 이온분자량 등의 영향을 조사하였다. 그 결과 초기 표면원자층의 온도가 높은 경우에 주입에너지가 어느 값 이상이 되면 오히려 주입확률이 감소하며 또한 비결정질상태인 표면원자층에 대한 이온주입은 양호한 조건의 설정에 따라 더 효과적일 수 있음을 알 수 있었다.

주요어 : 분자동역학법, 이온주입, 입사에너지, 분자스케일, 표면원자층

Abstract — Physical characteristics of metals such as hardness, wear-resistance and corrosion-resistance can be artificially controlled by ion implantation. The interaction between ion and solid surface was modeled in molecular scale and simulated by the molecular dynamics method in order to understand the ion implantation mechanism. From the microscopic point of view, the molecular behaviors were observed for improving characteristics of ion implantation. For these purposes, the implantation mechanism and the influences of incident energy, surface temperature and molecular weight were discussed in this study. As the results, the penetration probability was even decreased if incident energy was exceeded any values in the case of high temperature of solid surface. Moreover, it was confirmed that ion implantation into solid surface with amorphous state could be more effective for some conditions.

Key words : Molecular dynamics method, Ion implantation, Incident energy, Molecular scale, Solid surface

1. 서 론

이온주입기술(ion implantation technology)이란 물질

을 구성하고 있는 원자와 분자를 이온화하여 진공 중에서 수 keV~MeV로 전기적으로 가속시켜 고체와 박막의 표면층(수nm~ μ m)에 주입시킴으로써 열처리나 화학반응에서는 불가능한 온도(수만~백만도)에 상당하는 반응을 일으키게 하는 것이다⁽¹⁾. 초고온에 견딜 수 있는 재료를 개발하는 방법은 여러 가지가 있으며^(2,3), 그 중 하나인 기존의 재질에 합금원소를 첨가하는 방법은 주조성을 열화시키기도 하고 고중량화를 초래하는 문제가 발생하기

[†]To whom correspondence should be addressed
Department of Automotive Engineering, Jinju National University 150, Chilamdong, Jinju-si Gyeongnam-do 660-758, Korea
E-mail : leecw@jinju.ac.kr

도 한다. 그러나 이온(ion)을 이용하는 수법은 재료의 표면기능 개선을 목적으로 하며, 재료와 주입하고자 하는 원소의 조합이 자유롭고 재료의 용융 온도 이상으로 주입할 수 있는 이점이 있다. 이로부터 기존의 재질에서는 얻을 수 없는 재료의 개선효과가 있다. 현재 대부분의 원소에 대한 이온화가 가능하며, 여러 이온을 이용하여 금속 등과 같은 각종 재료의 표면개질에 적용되어지고 있다^(4,5). 이온주입의 실 예를 Fig. 1에 나타내었다. 이 그림은 압축기용 드라이 가스 실(dry gas seal)로써, 그림의 가운데 위치한 회전 실 링(seal ring)은 스텐레스 강 재질이며 이 재질 표면 위에 다이내믹 믹싱법(dynamic mixing method)을 이용하여 TiN 막을 코팅한다. 이것을 450°C 이상의 고온에서 운전되는 증기터빈에 적용하기 위해 TiN 막의 내고온성, 내부식성 및 내마모성을 향상시킬 필요가 있다. 이를 위해 B (boron) 이온을 TiN 막에 주입시켜서 그 성능을 향상시킨 결과가 보고되어지고 있다⁽⁶⁾. 이러한 이온주입에 관한 실험에는 실험장치 및 분석 장치에 막대한 코스트가 소요되기 때문에 이를 모사할 수 있는 여러 방법이 시도되어지고 있다. 이 모사 방법 중 하나인 분자동역학법(molecular dynamics method, MD법)은 주로 원자와 분자 등의 입자가 고전역학에 따르는 것으로 가정하여 각각의 원자·분자의 운동을 시간과 함께 추적하는 시뮬레이션법⁽⁶⁻⁸⁾으로, 현재 전열과 재료역학의 각 분야에서 활발히 이용되어지고 있다.

본 연구에서는 이온주입과정에 대해 주입이온과 표면 원자의 상호작용으로 현상을 관찰하고 이를 모델화하였다. 이온주입 과정에서 일어나는 이온과 고체표면과의 충돌은 매우 짧은 시간에 미소영역에서 발생하며 통상적으로 분자오더에서의 확산이 문제가 된다. 따라서 본 연구에서는 각 입자의 운동을 추적할 수 있는 분자동역학법을 이용하여 이온과 표면원자와의 충돌과정을 해석하여 이온주입 과정의 분자스케일 거동과 열적현상에 관한 규명을 목적으로 한다. 이를 위해 주입이온속도(주입에너지), 초기표면원자온도, 주입이온질량(분자량)을 변화시켜 해석을 수행하였다.



Fig. 1. Dry gas seal in compressor.

2. 수치해석 방법

해석에 사용한 모델을 Fig. 2에 나타내었다. 표면금속은 원자를 면심입방격자상(face-centered cubic lattice, FCC)에 50층(900개, 격자상수 3.325 Å)으로 늘어난 금속박막이며, 그 위에 주입이온을 배치하였다. 좌표는 3차원 직교좌표계이며 표면 최상부 원자의 초기위치를 $z=0$ 로 한다. 해석 영역은 $0 \leq x \leq 9.975 \text{ \AA}$, $0 \leq y \leq 9.975 \text{ \AA}$ 이며 x , y 방향의 경계면은 모두 주기경계조건(periodic boundary condition)이다. 병진운동에 대해서는 뉴턴 운동방정식(식(1))을 이용하여 입자운동을 구하였으며, 시간적분에는 leap-frog method^(9,10)을 이용하였다. 포텐셜 함수로써 모두 원자·이온 간에 Lennard-Jones(12-6)형 포텐셜(식(2))을 적용하였다. 본 해석에서 이용한 에너지 파라메타 ϵ , 거리 파라메타 σ 의 값을 [표 1]에 나타내었다. 표면원자, 이온의 각각의 파라메타는 Si, P에 가까운 물성치 값이다. 해석에서 이용하는 분자량은 표면원자가 28.086, 이온이 30.987으로 하였다. 표면 최하부 5층의 표면원자에 대해 운동량보정을 함으로써 계를 정지시키고 속도벡터에 의해 온도를 산출하고 이 평균온도를 표면경계온도 T_s (K)에 근접시킴으로써 온도보정을 하였다. 표면상층에 45층의 원자를 배열하고 상부에 이온을 배치하여 충돌시키는 것으로 하였다. 해석조건을 [표 2]에 나타내었으며 주입에너지와 표면온도, 분자량을 변수로 설정하였다.

분자동역학법에서는 원자·분자의 집합체를 다루지만 취급할 수 있는 원자·분자의 수는 컴퓨터의 능력에 의해

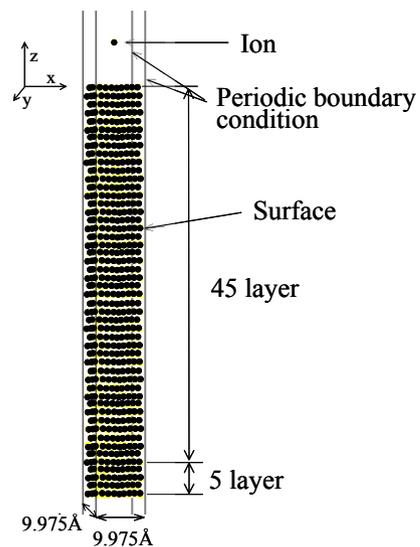


Fig. 2. Configuration of the simulation domain.

Table 1. Potential parameters : Lennard-Jones(12-6) potential function

	$\epsilon[\times 10^{-21}\text{J}]$	$\sigma[\text{\AA}]$
Ion-Ion	1.440	1.639
Ion-Surface	7.284	1.867
Surface-Surface	36.847	2.095

Table 2. Calculation conditions

E	Incident energy (keV)	T	Surface Temp.(K)	m	Molecular Weight (g/mol)
E ₁	0.3	T ₁	300	m ₁	30.974
E ₂	70	T ₂	700	m ₂	61.948
E ₃	500	T ₃	1000		
E ₄	1000				

제한되어진다. 현재의 컴퓨터에서는 많아도 100만개 정도밖에 다룰 수 없고 이것을 시뮬레이션해도 표면의 존재효과가 매우 크기 때문에 전체의 성질을 해석할 수는 없으므로 전술했던 바와 같이 주기경계조건을 적용하게 된다. 또한 분자동역학법에서 가장 시간이 걸리는 부분이 개개의 입자에 작용하는 힘의 계산이다. 계산시간을 단축하기 위해서 어느 일정거리 이상 떨어진 입자간의 힘을 생략하는 방법을 컷트오프(cut off)라 하며, Lennard-Jones(12-6)형 포텐셜의 경우 3 σ 정도에서 컷트오프를 하여도 정도(precision)에 거의 문제가 없다⁽¹⁰⁾. 온도보정을 위해 본 연구에서 온도 T는 입자의 운동에너지의 평균치에 의해 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다. 여기서, N은 입자 개수, m_i 는 입자 질량, v_i 는 입자 속도, k 는 Boltzmann 정수를 나타낸다. 각 입자의 속도 보정은 시각 t 에서의 온도 T_t 를 목적하는 온도 T_0 에 접근 시킬 때 식 (4)을 이용하여 보정하였다. 여기서, v_{it} 는 입자 i 의 보정 후의 속도이고 v_{i0} 는 입자 i 의 보정 전의 속도이다. 운동량 보정은 보정을 행하는 계 전체의 병진속도가 0이 되도록 하기 위해 계 내의 입자 i 의 속도 v_i 가 식 (5)을 만족하도록 하여 계 전체가 정지하고 있는 것으로 하였다.

$$F_i = -\sum_j \nabla_i \phi(r_{ij}) \tag{1}$$

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \tag{2}$$

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i |v_i|^2 \tag{3}$$

$$v_{i0} = v_{it} \sqrt{\frac{T_0}{T_t}} \tag{4}$$

$$\sum_i m_i v_i = 0 \tag{5}$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 주입이온속도와 주입메카니즘

주입이온속도에 따라 이온의 주입메카니즘은 변한다. 여기서는 주입이온속도가 변함으로써 주입현상이 분자레벨에서 어떻게 일어나는가에 대해 해석하였다. 주입이온의 충돌개시위치는 $x=4.998 \text{\AA}$, $y=4.998 \text{\AA}$, $z=10.000 \text{\AA}$ (표면원자의 상부로부터의 거리)이다. 초기 표면원자 온도는 300K, 이온분자량은 30.974의 경우에 이온주입속도를 300eV, 70keV, 500keV, 1MeV로 하였다. 이 경우의 이온주입깊이와 시간이력과의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 시간은 충돌개시위치($z=10.000 \text{\AA}$)를 $t=0.0\text{ps}$ 로 하였다. 이 그림으로부터 300eV는 표면원자상부에 흡착하고 70keV는 반사, 500keV와 1MeV에서는 주입되어지는 것을 알 수 있다. 즉 주입이온에너지가 300eV인 경우는 주입이온이 표면원자에 부착한 경우로 충돌 후의 이온의 에너지는 0보다 작게 나타나며 표면원자층에 부착한다. 70keV 경우는 이온이 반사하며 충돌 후에 운동에너지의 대부분은 표면원자에 전달되어진 후 일정한 에너지를 갖고 반사된다. 500keV와 1MeV의 경우는 이온이 표면원자 속으로 주입되어진다. 표면충돌자와 이온에너지의 시간이력 관계를 지면상의 관계로 1MeV인 경우만을 Fig. 4에 나타내었다. 이 경우 주입이온의 운동에너지가 매우 크기 때문에 충돌 후에 표면원자의 에너지가 순간적으로 짧은 시간 내에 증가하는 형상을 보인다. 또한 주입이온은 표면원자에 에너지를 빼앗겨 순간적으로 에너지가 감소한 후 미세하지만 0보다 작은 값으로 원자

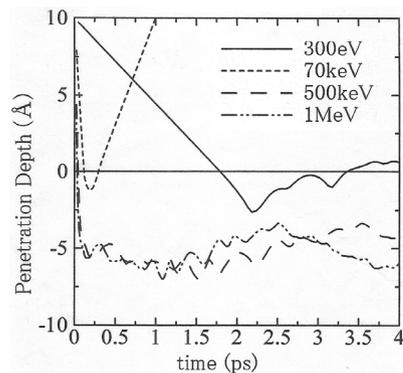


Fig. 3. Time history of ion penetration depth.

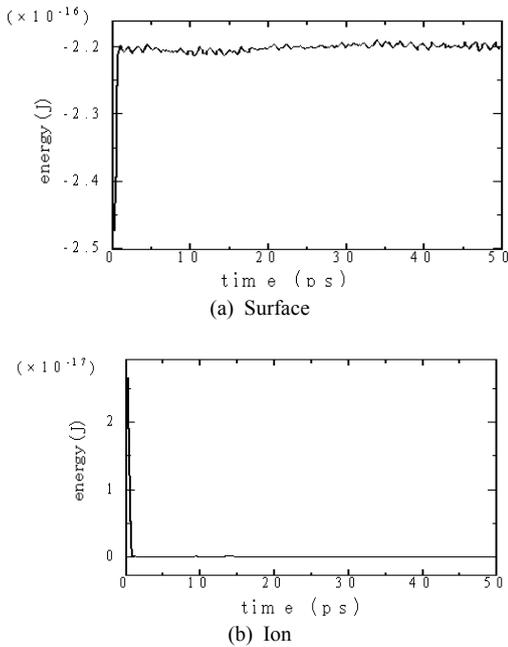


Fig. 4. Time history of energy in the case of incident energy 1MeV.

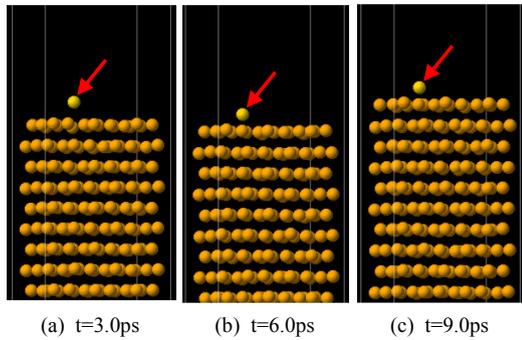


Fig. 5. Snapshot in the case of incident energy 300eV.

표면에 주입되어져 있는 것을 알 수 있다.

주입메카니즘을 규명하기 위해 실제의 해석 결과로부터 동영상을 작성한 후 그 중에서 특징적인 화면만을 Fig. 5~Fig. 7에 나타내었다. Fig. 5로부터 300eV의 경우, 주입이온이 표면과 충돌한 후 표면원자층 최상부에 부착하고 있는 모습을 관측할 수 있다. 이온은 z 방향에 다소 상하진동을 하고 있지만, x, y 방향으로 거의 이동하지 않고 이온이 충돌 위치에 그대로 부착하고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 6의 (a)에 70keV의 경우를 나타낸 바와 같이 이온은 표면원자에 격렬하게 충돌한다. (b), (c)에서 충돌에 의해 이온의 운동에너지가 표면원자에

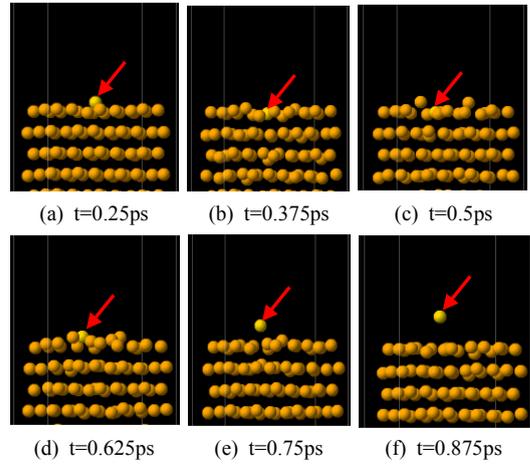


Fig. 6. Snapshot in the case of incident energy 70keV.

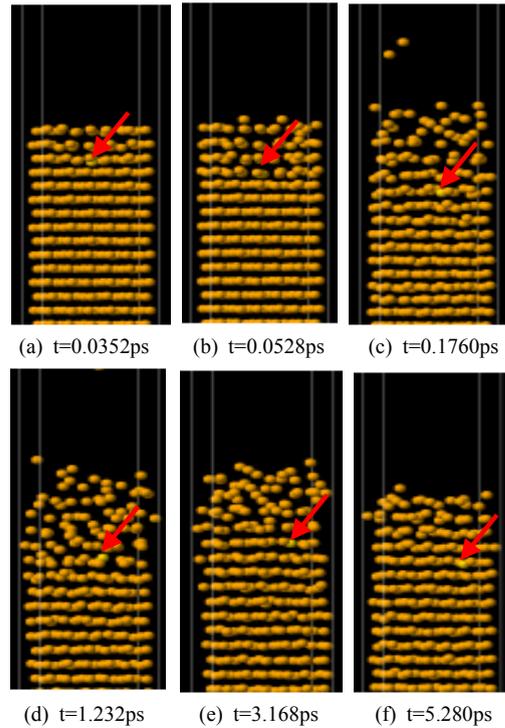


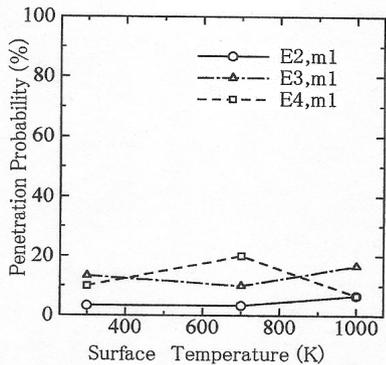
Fig. 7. Snapshot in the case of incident energy 1MeV.

전달되어지고 표면원자는 튀어 올라 표면의 격자구조가 흔들리진다. 그러나 (d)~(f)에서 이온은 반사되고 표면원자는 원래의 격자구조로 돌아간다. 전술한 바와 같이 500keV와 1MeV의 경우에는 이온주입현상이 일어난다. 여기서는 1MeV의 경우의 예를 Fig. 7에 나타내었다. (a)에서 이온은 표면원자층 내부로 돌입하고 충돌에 의해

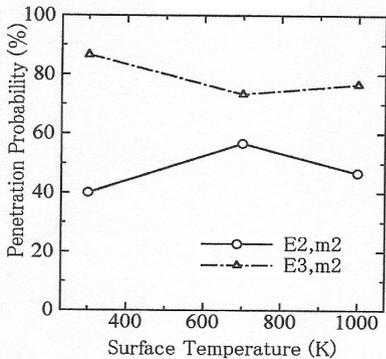
이온의 운동에너지는 표면원자에 전달되어진다. (b)에서 표면원자끼리의 충돌로 에너지는 확산되어지고 표면원자의 격자구조는 흐트러진다. (c)에서 알 수 있는 바와 같이 증발해 가는 표면원자도 관측된다. 시간이 경과하여 (d), (e)가 되면 튀어오른 표면원자의 일부는 표면원자층에 돌아오지만 원래의 격자구조로 돌아오지 않는 비결정질상태(amorphous state)가 존재하는 것을 알 수 있다. 최종적으로는 (f)와 같이 비결정질상태의 표면원자층 내에 이온이 주입되어진다. 따라서 이온주입 메커니즘은 주입하는 이온의 속도에 따라 흡착, 반사, 주입의 단계가 존재하며 각기 다른 메커니즘을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 본 해석의 경우 500keV 이상부터 이온주입 현상이 일어났으며 이온주입속도를 더욱 증가시키면 표면층이 원래의 격자구조로 되돌아오지 않는 비결정질상태가 되었다.

3-2. 초기표면온도의 영향

Fig. 8은 주입이온의 분자량과 표면원자의 온도를 변



(a) The case of molecular weight m1



(b) The case of molecular weight m2

Fig. 8. Influence of penetration probability with respect to surface temperature.

화시켰을 때 주입확률을 나타낸 것이다. 주입확률의 경우에는 각 조건마다 30회씩 수행하였다. (a)는 주입이온 분자량이 30.974(m1), (b)는 61.948(m2)의 경우이다. 여기서 m2의 분자량을 m1 분자량의 2배로 하였다. (a)와 (b)를 비교하면 분자량이 증가하였을 때 주입확률도 증가한다. 이것은 예상할 수 있는 결과이나, E2와 E3의 경우를 비교하면 2배의 주입이온분자량의 증가에 약 8배의 주입확률이 증가하는 것을 알 수 있다. 보통 표면온도가 증가하면 그에 비례하여 주입확률도 증가할 것이라고 여겨진다. 그러나 본 해석에 의하면 주입이온분자량이 30.974 (m1)의 경우, 주입이온속도가 1MeV (E4)이고 표면온도가 1000K일 때 주입확률의 감소가 관찰된다. 또한 주입이온분자량이 61.948(m2)의 경우, 주입이온속도가 500keV (E3)이고 표면온도가 700K와 1000K일 때 주입확률이 감소하는 경향이 관측된다. 즉 일반적으로 주입에너지(주입이온속도 또는 분자량 등)가 증가하면 주입확률도 증가한다. 그러나 초기 표면원자층의 온도가 높은 경우에 주입에너지가 어느 값 이상이 되면 오히려 주입확률이 감소하는 경향을 보인다. 이의 이유로서, 표면원자의 온도가 높으면 표면원자층은 격자구조에서 비교적 움직이기 쉬운 상태가 되며 이때 주입에너지가 어느 값 이상이면 표면원자층은 주입이온과의 충돌에 의해 운동에너지가 증가하면서 비결정질상태로 되는 과정에서 먼저 주입된 이온이 증발하기 때문에 주입확률이 낮아지는 것으로 판단된다.

3-3. 비결정질상태 표면의 이온주입

실제의 이온주입에 있어서는 같은 표면에 여러 회에 걸쳐 이온을 주입시키는 경우가 많다. 즉 초기의 이온주입에 의해 비결정질상태가 된 표면에 다시 이온이 주입되어지는 경우이다. 여기서는 초기표면원자온도 300K, 주입이온에너지 1MeV의 이온을 충돌·주입시켜 표면원자층 최상부가 비결정질상태로 된 표면에 다시 30keV, 500keV, 1000keV의 에너지를 갖는 이온을 각각 충돌시켰다. 이온주입이 되어 있지 않는 경우의 표면원자 6층까지의 배치를 Fig. 9(a), (b)에 나타내었다. (a)는 xy단면, (b)는 xz단면의 표면원자 배치이다. 여기서의 표면원자는 모든 방향에 대해 질서정연하게 규칙적으로 배열되어 있는 것이 관측된다. 전술한 바와 같이 초기표면원자온도 300K, 주입이온에너지 1MeV의 이온을 충돌·주입시켜 표면원자층 최상부가 비결정질상태로 된 표면원자의 배치를 Fig. 10(a), (b)에 나타내었다. 그림 (b)에서 알 수 있는 바와 같이 3층 째까지의 표면원자의 위치가 불규칙적이고 비결정질상태로 되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 최초로 1MeV 에너지의 이온을 표면원자에 충돌시켰을 때 표면원자층 1층째의 원자가 4개 증발

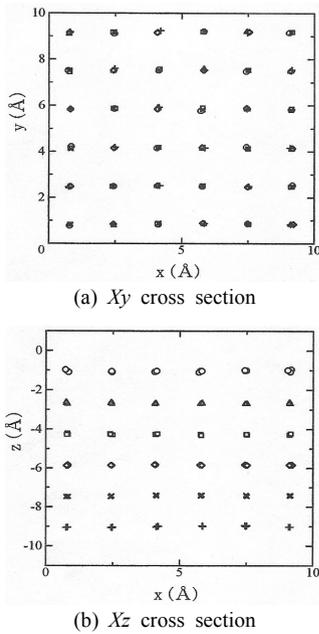


Fig. 9. Arrangement of surface ion in the case of no ion implantation. (upper 6 layer; ○: 1 layer, △: 2 layer, □: 3 layer, ◇: 4 layer, ×: 5 layer, +: 6 layer)

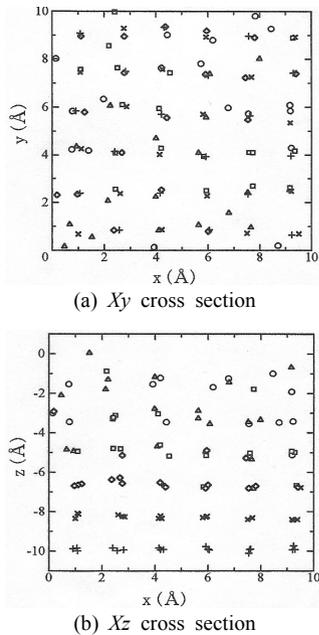


Fig. 10. Arrangement of surface ion in the case of ion implantation. (upper 6 layer; ○: 1 layer, △: 2 layer, □: 3 layer, ◇: 4 layer, ×: 5 layer, +: 6 layer)

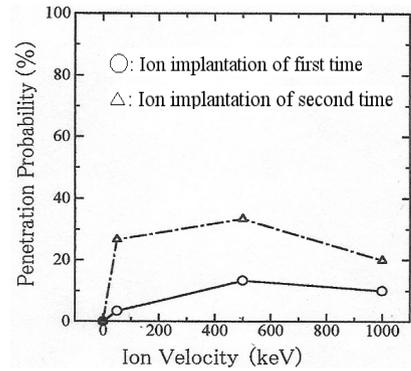


Fig. 11. Penetration probability with respect to incident energy.

하는 것을 관측할 수 있었다. Fig. 10의 비결정질상태로 된 표면원자층에 이온을 다시 충돌시키는 해석을 1번째 (first time)와 2번째(second time; 즉 이 경우 1번째 충돌 후 연이은 2번째의 충돌을 의미)의 충돌 순서로 30keV, 500keV, 1000keV의 각 조건마다 30회씩 수행하여 구한 주입확률을 Fig. 11에 나타내었다. 그림으로부터 주입확률은 1번째의 주입보다 2번째 주입이 모두 높게 나타난다. 이것은 비결정질상태로 된 표면원자층은 표면원자 사이의 간극이 상대적으로 크기 때문에 빠른 시간 안에 주입이온이 표면원자 내부로 침입할 수 있기 때문인 것으로 판단된다. 또한 주입이온에너지를 증가시킬수록 1번째의 이온주입과 비교한 2번째의 이온주입확률의 감소 폭이 더 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 2번째의 이온과 표면원자와의 충돌로 비결정질상태는 더욱 진행되고 증발하는 표면원자도 더 늘어나 표면원자와의 상대적인 이온주입 깊이는 감소하기 때문인 것으로 예상된다.

본 연구는 이온주입 시 금속표면에서 일어나는 현상에 대해 분자동역학법을 이용하여 미시적인 원자·분자 스케일로 현상을 모델화하여 해석하였다. 현재의 기술로는 이온 개개의 원자·분자 스케일의 거동에 관한 실험적 연구는 불가능하다. 이온 개개의 거동에 관하여 지금까지는 머릿속으로 밖에 상상할 수 없었던 원자·분자 스케일의 물리적 현상들을 분자동역학법을 이용하여 표현 가능한 것에 의미가 있는 것으로 사료된다.

4. 결 론

이온주입과정에 대해 분자동역학법을 이용하여 원자·분자 스케일로 현상을 모델화하여 해석하였다. 표면원자층에 주입이온을 충돌시켜 표면원자층과 주입이온 사이에 일어나는 현상을 관찰하였으며 이를 위해 주입이온속도, 표면원자온도, 주입이온분자량을 파라메타로 변화시

켜 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 이온주입 메카니즘은 주입하는 이온의 속도와 이온 분자량에 따라 흡착, 반사, 주입의 단계가 존재하며 각기 다른 메카니즘을 가지고 있다. 본 해석의 경우 수백 eV까지는 흡착중심으로, 수십keV까지는 반사 중심으로 일어나며 500keV 근방부터 주입이 일어나기 시작하고 1MeV에서는 비결정질상태가 된 표면에 주입되어진다.
- (2) 주입에너지가 증가하면 주입확률도 증가한다. 그러나 초기 표면원자층의 온도가 높은 경우에 주입에너지가 어느 값 이상이 되면 오히려 주입확률이 감소한다.
- (3) 비결정질상태의 표면원자층에 이온을 주입할 때 1번째와 2번째의 이온주입 효과가 존재하나, 2번째의 이온주입 효과는 주입이온속도를 증가시킬수록 감소한다.
- (4) 분자동역학법을 이용하여 이온주입현상에 관해 미시적인 원자·분자 스케일로 현상을 모델화하여 해석하는 것이 가능하다.

참고문헌

1. 平尾孝; 新田恒治; 三小田眞彬; 早川茂. “イオン工學

技術の基礎と應用”, 1992, 工業調査會.

2. 강권호; 문홍수; 나상호; 오세용. “ UO_2 핵연료의 산화거동”, 한국에너지공학회, 2006, 15(1), 8-13.
3. Haanappel, V.A.C.; Stroosnijder, M.F. "The Effect of Ion Implantation on the Oxidation Behavior of TiAl-based Intermetallic Alloys at 900°C", Int. J. of Surface and Coatings Technology, 1998, 105, 147-154.
4. Zhu, Y.C.; Fujita, K.; Iwamoto, N.; Nagasaka, H.; Kataoka, T. "Influence of Boron Ion Implantation on the Wear Resistance of TiAlN Coatings", Int. J. of Science and Coatings Technology, 2002, 158, 664-668.
5. 양영준; 이치우; 후지타 카즈히사. “이온주입 제어에 의한 재료특성 개선에 관한 연구”, 한국마린엔지니어링학회, 2008, 32(8), 1178-1184.
6. 이찬; 차상원; 이태규. “도장공정 배기가스 내 VOC 처리를 위한 활성탄-광촉매 복합시스템”, 한국에너지공학회, 2005, 14(2), 133-139.
7. 양영준; 이치우. “도료의 부착성 개선을 위한 분자동역학적 연구”, 한국마린엔지니어링학회, 2007, 31(8), 932-938.
8. Yang, Y.J.; Kadosaka, O.; Shibahara, M.; Katsuki, M.; Kim, S.P. “Molecular Dynamics Study on Evaporation Process of Adherent Molecules on Surface by High Temperature Gas”, KSME Int. J., 2004, 18(12), 2104-2113.
9. 大澤映二; 片岡洋右. “分子動力學法とモンテカルロ法”, 1999, 講談社.
10. 上田顯. “コンピュータシミュレーション-マクロな系の中の原子運動”, 2001, 朝倉書店.