

过渡金属二硫族化合物物理特性的研究

何杏君

(南开大学电子科学系)

一、过渡金属二硫族化合物的制备

过渡金属二硫族化合物 MCh_2 (其中 M 代表 IVb, Vb, VIb 族金属元素; Ch 代表硫族元素 S, Se, Te) 是层状化合物, 可以用许多方法制成粉末状的材料。例如, 在高温下, 金属氧化物与 H_2S 或 CS_2 反应; 熔化的多硫化物和熔盐电解反应; 高温下, 在抽真空的密封石英管中元素直接化合等等。然而 MCh_2 单晶的制备则是采用化学蒸汽输运法。

制备 MCh_2 单晶所用原料是高纯元素 (一般用光谱纯)。首先, 按原子量计算出金属元素和硫族元素的相应重量, 用精密天平称量, 然后装入事先清洗好的石英管中, 并将石英管抽真空到 1×10^{-5} Torr 后封管。把封好的石英管放在具有温度梯度的炉中加热, 当温度升高到预定温度后, 恒温 7—10 天或更长时间。制备单晶所用媒质一般是卤族、硫族元素或磷, 输运媒质的量是 $4-5 \text{ mg/cm}^3$ 。合成不同的多结构和多型的 MCh_2 材料, 依赖于加热条件、温度梯度的分布和退火或淬火温度。

一般说来, MCh_2 材料放置在空气和潮湿气氛中是稳定的, 但容易和强酸、强碱起化学反应。在潮湿气氛中, 当光照 $TiCh_2$ 和别的硒化物、碲化物时, 晶体表面容易氧化。新鲜、清洁的硒化物和碲化物 (IVb 和 Vb 族的) 晶体放置时间过长会使表面失去光泽。

二、多结构和多型

1. 结构、多结构和多型的定义

物理

层状的过渡金属二硫族化合物的基本结构为六边形或菱形结构。在这种结构中, 金属原子层夹在六边形的硫族原子层之间, 形成图 1 所示的 $Ch-M-Ch$ 夹层结构。金属原子配位或者是八面体的, 或者是三角棱柱的 (如图 2 所

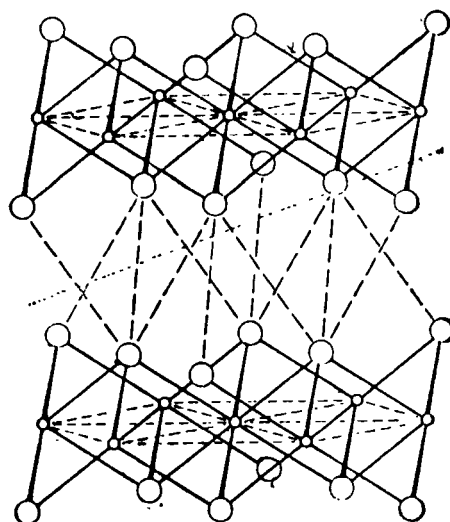


图 1 MCh_2 的夹层结构^[1]

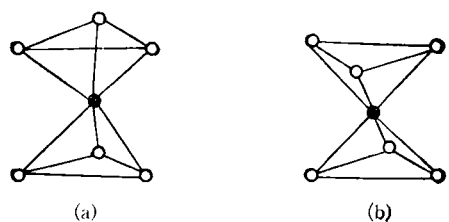


图 2 (a) 金属原子的三角棱柱配位;
(b) 金属原子的八面体配位

示)。八面体结构的 $Ch-M-Ch$ 排列次序是 AbC (这里大写字母表示 Ch 层, 小写字母表示 M 层), 而三角棱柱结构的排列次序是 AbA 。这些 $Ch-M-Ch$ 夹层在垂直于层的方向 (c 方向)

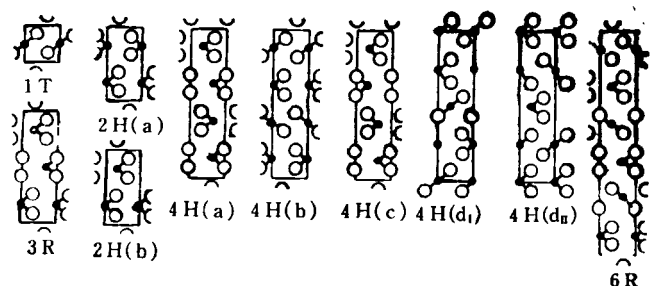


图3 几种有代表性的化合物的结构^[23]

●金属原子 ○硫族原子

上堆积。由于堆积的方式和次序不同，形成不同的多结构和多型。图3画出了几种有代表性的结构。

对于八面体结构，它在 c 方向的堆积次序是 AbC/AbC ，并有三角对称。IVb 族的 MCh_2 就是这种结构。我们把这种结构称为 1T。三角棱柱结构的堆积次序有三种方式：(i) BcB/AcA ；(ii) BcB/AbA ；(iii) BaB/AbA 。方式 (i) 在 Nb, Ta 的硫族化合物中出现；方式

(ii) 只在 Nb, Ta 的硒化物中出现；方式 (iii) 出现在 IVb 族的 MCh_2 中。由两层三角棱柱形成的单位元胞称为 2H 结构，而结构内不同方式的排列可以用小写字母 a, b, c, \dots 区分。三层的三角棱柱堆积的方式只发现 $BcB/CaC/AbA$ ，称为 3R 结构。对于四层的情况，三角棱柱结构可以和八面体结构交替堆积，使得结构数不仅大大增加，而且结构也更复杂。这种四层的三角棱柱结构的堆积，或三角棱柱结构

表1 层状的 MCh_2 化合物的结构、多结构和多型^[23]

	空间群	层内配位和堆积次序	显示这个相的 MCh_2
1T	$P3m1$	八面体； AbC	所有的 IVb 族 MCh_2 ； VCh_2 , TaS_2 , $TaSe_2$, $NbSe_2$, $PtCh_2$
2Ha	$P6_3/mmc$	三角棱柱； $BcBAcA$	MCh_2 ($M = Nb, Ta$; $Ch = S, Se$)
2Hb	$P6m2$	三角棱柱； $BcBAbA$	$NbSe_2$ 和 $TaSe_2$ (金属过剩)
2Hc	$P6_3/mmc$	三角棱柱； $BaBAbA$	MCh_2 ($M = Mo, W$; $Ch = S, Se$) 和 $MoTe_2$
3R	$R3m$	三角棱柱； $BcBCaCAbA$	MCh_2 ($M = Nb, Ta, Mo$; $Ch = S, Se$) 和 WS_2
4Ha	$P6m2$	三角棱柱； $BcBAcABcBCaC$	$NbSe_2$, $TaSe_2$
4Hb	$P6_3/mmc$	八面体和三角棱柱混合； $BcBCaBCaCBaC$	TaS_2 , $TaSe_2$
4Hc	$P6_3mc$	三角棱柱； $BcBAcABaBCaC$	$TaSe_2$
4HdI	$F3m1$	八面体和三角棱柱混合； $BcABcBCaBAcA$	$NbSe_2$
4HdII	$P6m2$	混合； $AcABcABaBAcB$	$NbSe_2$
6R	$R3m$	混合； $BcBCaBCaCAbCAbARcA$	TaS_2 , $TaSe_2$

与八面体结构交替堆积,称为 4H 结构。另外还发现了六层的三角棱柱和八面体结构的交替堆积,称为 6R 结构。由于更高层的结构分离与制备困难较大,所以是否有更高层的结构,目前还没有明确的结论。为了明确表示 MCh_2 的多结构和多型,一般在 MCh_2 前加一前缀。1T, 2H, 3R 等代表不同的多结构 (polymorph), 而 2Ha, 2Hb 和 4Ha, 4Hb, 4Hc 等代表不同的多型 (polytype)。表 1 列出了部分 MCh_2 的多结构和多型。在二维情况下,表示 MCh_2 结构的唯一方法是指出 $11\bar{2}0$ 或 110 平面上原子的位置。图 3 就是几种 MCh_2 的 $11\bar{2}0$ 平面结

构图。

2. 多结构和多型之间的转换

目前,在 IVb, VIIb 和 VIIIb 族的 MCh_2 及 VCh_2 中,还没有发现多结构和多型之间的相转换。虽然通过改变制备条件得到了 NbS_2 , TaS_2 , MoS_2 , $MoSe_2$ 和 WS_2 的多型,但对各种多结构和多型之间的详细关系还没有研究。Jellinek 等^[4-6]对 $NbSe_2$ 和 $TaSe_2$ 的相转换进行了详细的研究,发现 1T 结构在高温 ($>900^\circ\text{C}$) 是稳定的,2H 结构在低温 ($<600^\circ\text{C}$) 是稳定的,在中间温度,存在八面体和三角棱柱混合的多结构。Huisman 等的研究^[7]指出, Vb 族的

表 2

化合物	$T_0(\text{K})$	$T_d(\text{K})$	公度超晶格 ($<T_d$)	$\Delta H(\text{cal/mol})$ 级别	$-(dT_{0,d}/dp)$ K/kbar	备 注
1T- 11Se_2	—	202	2×2	—; II	—	T_d 对化学计量比敏感,另一个 $4a_0$ 的非公度的超晶格在 125—175K 之间观察到了
1T- VSe_2	—	100	4×4	—; II	—	
1T- TaS_2	≈ 600	≈ 200 $T_{d'} = 352$	$\sqrt{3} \times 3$	—; II(T_0) 18; I(T_d) 123; I(T_d)	$5.7(T_d)$ $3.5(T_{d'})$	在 $T_{d'}$ 以下,超晶格波矢旋转 12° ; 在 T_d 以下,旋转 $13^\circ 54'$.
2H- NbSe_2	33.5	—	3×1	—; II	$0.36(T_0)$	T_0 对杂质敏感,测到 1.3 K, 没有观察到 T_d
2H- TaS_2	75.3	—	3×1	—; II	$0.17(T_0)$	
2H- TaSe_2	122.3	90	3×1	1.0; II(T_0) —; I(T_d)	$0.18(T_0)$ $-0.9(T_d)$	在 T_0 和 T_d 之间观察到了超晶格
4Hb- TaS_2	22(TP)?	315(octa)	13×1	110; I(T_d)	$5.3(T_d)$ $0.8(T_0, 1P)$	
6R- TaS_2	15(1P)	325(octa)	13×1	—	—	
4Hb- TaSe_2	≈ 600 (octa) 75(TP)	410	$\sqrt{13} \times 1$	130; I(T_d)	—	

MCh₂ 的三角棱柱结构 (2H 多结构) 有较低的能量, 而八面体结构有较高的熵。一般说来, 对于三角棱柱配位, 当和有 d^1 及 d^2 电子外围轨道的 1T 型比较时, d 共价键起着重要作用。Huisman 和 Jellinek 提出了含有滑移平面的 TaSe₂[4Hb → 4Hc 和 1T(或 6R) → 3R] 的多型转换机制的模型 [5]。Jellinek 指出, 在 MCh₂ 中堆垛缺陷的存在对确定转换动能起着重要的作用^[8]。

三、电荷密度波 (CDW) 及公度和非公度超晶格

电荷密度波是导体中电子密度的周期振动。它可由下式表示:

$$\rho(\mathbf{x}) = \rho_0(\mathbf{x})[1 + \rho_1 \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x} + \varphi)], \quad (1)$$

其中 ρ_1 为电荷调制的振幅, \mathbf{Q} 是它的波矢量, 位相 φ 表示电荷密度波相对于基本晶格的离子位置。电荷密度波移动距离 u , 完全等于 φ 相变化到 $\varphi + \mathbf{Q} \cdot u$ 相。电荷调制使每一个离子经受一个不同的位势, 这些位势的合力又将每一个离子移动到一个新的平衡位置上去。离子位移调制的形式为

$$u_n = u_0 \sin(n\mathbf{Q}a + \varphi). \quad (2)$$

如果晶体不破裂, u_0 必须比 a 小。

Vb 族许多硫化物和 TiSe₂ 都有和超晶格相联系的多结构内的相转变。当温度在 T_0 以下且电荷密度波的波矢 \mathbf{Q} 和晶格的波矢之比为无理数时, 称为非公度 (incommensurate)。这时, 任何晶胞都不可能同时包含电荷密度波和基本晶格的准确周期, 材料也不再是周期性的了, 整个样品就是一个晶胞。当温度在 T_d 以下且 \mathbf{Q} 与倒格矢 a^* 的比是有理数, 称为公度 (commensurate)。当 $\mathbf{Q} = a^*/3$ 时, 新晶胞是旧晶胞的三倍, 晶体仍然是周期性的。 T_0 和 T_d 分别称为材料的非公度和公度相变点。几乎所有的二硫化物化合物都有一个和公度的超晶格相联系的 T_d ($T_d > T_0$)。

相变点 T_0 和 T_d 可以用许多方法进行测量, 如电子衍射、中子衍射、X 射线衍射、磁化

率、电输运 (电阻率、霍尔系数和塞贝克效应)、红外吸收、核磁共振和喇曼光谱等。研究指出: (i) T_0 和 T_d 对掺杂的杂质或有机分子的插层是敏感的; (ii) 2H 结构的 T_0 和 T_d 要比 1T 结构的低; (iii) 压力能降低 T_0 和 T_d ; (iv) 混合配位的多结构有两个 T_0 和两个 T_d ; (v) 这些相的转换都能通过磁化率 χ 、电阻率 ρ 、霍尔系数 R_H 的反常显示出来。表 2 列出了 IVb 和 Vb 族的 MCh₂ 化合物的 CDW 超晶格相变。

四、超 导 性

在 Vb 族的 MCh₂ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) 中, 2H, 3R 和 4H 结构有超导性。超导转变温度从 2H-TaSe₂ 的 0.15K 到 2H-NbSe₂ 的 7.2K 范围变化。低场下的磁化率、电阻率和比热的研究指出, 这些材料是 II 类超导体。超导温度 T_c 随插层的材料和浓度而变化, 而且 T_c 对化学计量比反应灵敏。特别是在 2H-NbSe₂ 和 2H-NbS₂ 中, 符合化学计量比的样品, 其 T_c 最高。对 2H-NbSe₂ 材料, 当厚度减少到六层时, T_c 随厚度的减小而减少。当厚度减为一层时, T_c 减小为 3.8K。

一般说来, 增加压力能提高 T_c 。2H-TaS₂ 和 2H-TaSe₂ 的 T_c 随压力增加而线性增加。4Hb-TaS₂, 4Ha-NbSe₂ 和 2H-NbSe₂, 它们的 T_c 随压力增加而非线性增加。在超导的层状化合物中, 在所用的压力下, T_0 (CDW 超晶格开始的温度) 下降, 而 T_c 上升。随着压力的增加, CDW 不稳定性减弱, 恢复了由于 E_F 能隙的建立而损失的费米面, 因此增加了态密度和 T_c 。表 3 列出了纯的和一些有机插层的 MCh₂ 化合物的超导转变温度。

五、磁 化 率

许多人对 MCh₂ 的磁化率进行了研究, 指出 IVb 族 (TiCh₂ 除外)、VIb 族的金属硫化物和硒化物是抗磁的或半导体的; 而 Vb 族的 MCh₂ 或者是抗磁的, 或者是顺磁的和低阻金

表 3

化合物	$T_c(K)$	$+dT_c/dp$ ($\times 10^{-12}K/kbar$)	化合物	$T_c(K)$	$+dT_c/dp$ ($\times 10^{-12}K/kbar$)
2H-NbS ₂	6.5	0.25	4H-NbSe ₂ (FDA) _{1/4}	1.05	-
2H-NbSe ₂	7.2	4.95	2H-TaS ₂ (Py) _{1/2}	3.27	-0.5
4H _A -NbSe ₂	6.3	4.5	2H-TaS ₂ (dimethyl-Py) _{1/3}	2.8	-
2H-1aS ₂	0.65	9.75	2H-TaS ₂ (collidine) _{1/6}	2.84(2.58)	2.6
4Hb-1aS ₂	2.5	25-50	2H-TaS ₂ (H) _{0.08}	4.1	-
2H-1aSe ₂	0.14	<1.3	2H-TaS ₂ (H) _{0.1}	3.9	-
2H-NbSe ₂ (FDA) _{1/4}	<0.35	-	4H-TaS ₂ (FDA) _{1/4}	3.2	-

属。MCh₂ 的磁化率也和电阻率一样是各向异性的(见表 4)。在粉碎的晶片上测量磁化率, 得到磁化率的平均值为

$$\chi_a = (2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel})/3, \quad (3)$$

这里 χ_{\perp} 和 χ_{\parallel} 分别是垂直和平行于层测量的磁化率。在 300K 时, Vb 族的 MCh₂ 的典型值是 $+50-250 \times 10^{-6} \text{emu/mol}$, $\chi_{\perp}/\chi_{\parallel} \sim 2-$

5 倍。

通过测量 Vb 族 MCh₂ 化合物的 χ 与 T 的关系, 能得到系统的电子态的一般形式。因为测得的 χ 是离子实的抗磁磁化率 χ_{dia} 、泡利顺磁磁化率 χ_p 与 Van Vleck 顺磁磁化率 χ_v 的贡献之和。虽然精确地估计 χ_{dia} 是困难的, 但对不同的多结构和同样组分的二硫族化合物, 影响几乎是相同的, 而且不受插层的影响。 χ_p 依赖于态密度和原子交换的相互作用。 χ_v 包含费米分布函数, 并且对能带结构的细节敏感。因此在插层的情况或相变的情况下, 层状化合物的 χ 的测量值的变化主要是由于 χ_v 的变化所引起。所以人们从各种化合物中测量的 χ 值的明显的异常来判断超晶格相变 (T_0 和 T_d), 如图 4 所示。从测量 TaS₂ 的各种结构的 χ 比较得到

$$\bar{\chi}(4\text{Hb}) = [\bar{\chi}(1\text{T}) + \bar{\chi}(2\text{H})]/2, \quad (4)$$

这说明层间的相互作用对八面体和三角棱柱的层的电性能没有影响。

六、电输运特性

MCh₂ 化合物的物理性质在很宽的范围内变化。它们当中有超导体、金属、半导体和绝缘体。锆、铪、VIb 族, VIIb 族和铂的硫化物是

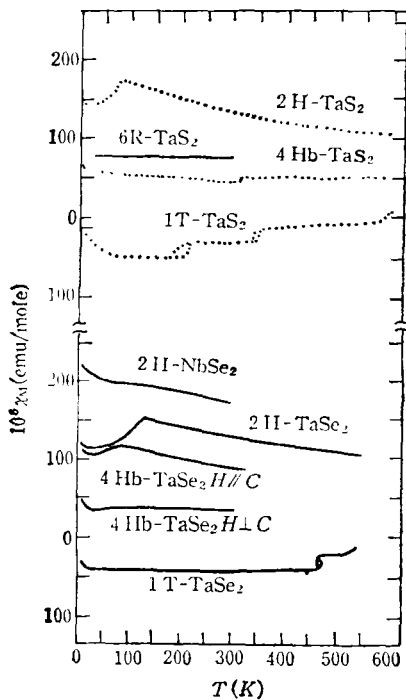


图 4 MCh₂ 化合物的磁化率随温度的变化

表4 MCh₂ 的物理性质[9]

MCh ₂ (Vb)	$\rho(\times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm})$	$\chi(\times 10^{-6}\text{emu/g})$	$T_0(\text{K})$ $T_d(\text{K})$	$T_c(\text{K})$	CDW 特征
VSe ₂	2(//)	1.4(粉)	111 (~75?)	-	$q = a^*/4 + 0.294c^*$
1T-TaS ₂	10 ⁴ (⊥) 20(//)	-0.14(⊥) -0.09(//)	~600(推定) 350(I-NC) 200(NC-C)	-	$3q_1 - q_2 = a^*, c^*/13$ $ q_1 = a^* /\sqrt{13}$, $q_1 A a^* = 13.9^\circ$
1T-TaSe ₂	300(⊥) 15(//)	-0.12(粉)	~600(推定) 473	-	同上
2H-TaS ₂	330(⊥) 1.6(//)	0.83(⊥) 0.36(//)	75 -	0.8	$a^*/3$ 是非公度
2H-TaSe ₂	1.2(//)	0.66(⊥) 0.28(//)	122 112(升温出现) 95	0.15	$q = a^*/3 + c^*$
2H-NbSe ₂	40(⊥) 1.3(//)	1.21(⊥) 0.75(//)	32 -	7.3	$4.2Ka^*/3$ 是1%的非公度
2H-NbS ₂	1.5(//)		-	6.0	
4Hb-TaS ₂	60(⊥) 4(//)	0.21(粉)	317(1T:I→C) 22(2H:N→I)	(2.5?)	
4Hb-TaSe ₂	2.5(//)	0.26(⊥) 0.09(//)	410(1T:I→C) 75(2H:N→I)		
6R-TaS ₂	2.3(//)	0.3(⊥)	311(1T:I→C) 15(2H:N→I)		
TiSe ₂	10(//)	-0.03(⊥) 0.01(//)	- 202	-	$PL = q = a^*/2 + c^*/2$

带隙半导体(激活能 E_a 在 0.8—1.9eV 范围), 但在 500—600 K 以下倾向于杂质导电。 ρ 值 (//和⊥层)在 1—1000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的范围变化。在 300K, $\rho_{//}/\rho_{\perp} \sim 10^{-2} - 10^{-4}$ (见表4)。Vb 族的硫化化合物是金属, TiSe₂ 是半金属; TiTe₂ 和 PdTe₂ 用它的电阻率的线性变化表现出典型的金属行为; TiS₂ 是简并半导体。

Vb 族的硫化物和硒化物,它们都有 CDW, 为了研究 CDW 的相转换, 对它们的电阻率 ρ 、霍尔系数 R_H 和塞贝克系数 S 都进行了广泛的研究。结果表明, 在 CDW 相变点, 电阻率 ρ 、霍尔系数 R_H 及塞贝克系数 S 都有明显的异常。由于 T_0 和 T_d 对杂质(有意或无意掺杂的)是敏感的, 所以把 $\rho_{300K}/\rho_{4.2K}$ (平行于层) 作为判别样品是否纯, 是否符合化学计量比的判据。值得注意的是 ρ_{\perp} 有时不象 $\rho_{//}$ 那样在 T_0 和 T_d 显示出异常。这说明相转换主要是

在层内进行。用清洁的单晶做实验, 结果表明, 当厚度减至 100Å 时, ρ 与 T 的关系依然出现异常。

一般说来, 2H 多结构和混合结构, 在 T_0 以上时霍尔系数 R_H 的符号通常是正的。在 T_0 或 T_d 时, R_H 符号由+变-。在 T_0 (或 T_d) 以上, R_H 和 S 的符号可以相同, 也可以相反。并且在 $T_0(T_d)$ 以上可以有不同的温度依赖关系。

七、光学特性和能带结构

MCh₂ 材料用光吸收和反射(真空紫外、紫外、可见、红外和远红外)、光发射(紫外, UPS 和 X 射线, XPS 或 ESCA) 和喇曼光谱技术进行了广泛的研究。

锆和钨的硫化物和硒化物的透射光谱(1—

5eV) 有两个特征峰。由光吸收边缘看出是直接的带隙。TiSe₂ 和 TiS₂ 是自由载流子吸收(1eV)的半金属或简并半导体。

Vb 族的化合物在 CDW 超晶格中的相转变温度, 显示了喇曼激活方式在数目和强度上的变化。而半导体的 IVb 和 Vb 族的 MCh₂ 的数据和晶格振动的 IR 数据互补。

IVb, Vb, VIb 族的 MCh₂ 的光透射(UPS 和 XPS) 研究和光的吸收及反射数据连结, 给这些材料提供了一致的、详细的带结构图(见图 5)。

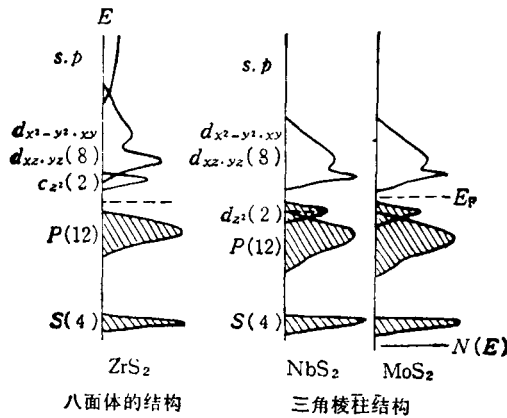


图 5 IVb(ZrS₂), Vb(NbS₂) 和 VIb(MoS₂) 的 MCh₂ 化合物的电子能带图

价带主要是硫族的 s, p 轨道形成各自的带, 而导带主要是金属的 s, p 轨道上升。被硫族基场分裂的金属 d 轨道形成键合(反键合)或非键合带。并且可以或者不可以和价带及导带重叠。价带和低的 d_{z²} 带之间的能量差确定了 MCh₂ 化合物的光学和电学特性。对 VIb 族的硫化物和硒化物, 填满的 d_{z²} 带和导带差 1.5 eV, 显示出抗磁的半导体特性。对于有一个 d¹ 外围电子的 Vb 族的金属原子的化合物, d_{z²} 是半满的, 给出了金属的或超导体的特性。对于 IVb 族化合物, d_{z²} 带是空的, 显示了抗磁的半导体或绝缘体的行为。

图 5 是 Wilson, Yoffe 和 Huisman 等人原来提出的、后用 EPR (electron paramagnetic resonance) 实验数据和能带计算进行过校正(经过稍微修改)的能带模型图。值得注意的是:

(i) 当考虑轨道杂化和层间相互作用时, 上面的模型稍微进行了修改。八面体配位的 IVb 族化合物和三角棱柱配位的 Vb, VIb 族化合物相比, 有稍微不同的晶格场分裂。(也就是说六个电子占据的 t_{2g} 带将是最低的空带, 并且没有 d_{z²} 带)因此, 图 6 对 1T-TaS₂ 和 TaSe₂ 是有效的。(ii) 精密的带结构表明, TiS₂ 是窄带半导体(0.2—0.3eV)。(iii) Vb 和 VIb 族 MCh₂ 的实验指出, 窄的 d_{z²} 带确实和 P 价带重叠。在 MoCh₂ 中, 金属的 d, s 和 P 带没有重叠, WCh₂ 也是如此。

八、机械特性

由于 MCh₂ 化合物的层状特性, 它的热膨胀系数 $\alpha = (1/v) (\partial v / \partial T)_p$ 和绝热压缩系数 $\beta = (-1/v) (\partial v / \partial p)_T$ 的机械性能是各向异性的。表 5 和表 4 分别列出了 IVb, Vb 和

表 5 MCh₂ 化合物的绝热压力系数

化合物	$\beta_{\parallel} \times 10^{-4} / \text{kbar}$ (平行于层)	$\beta_{\perp} \times 10^{-4} / \text{kbar}$ (垂直于层)	压力范围 kbar
1T-TiS ₂	2.5	19	0—35
2H-NbS ₂	1.6	11	0—3
2H-NbSe ₂	4.1	16	0—3
	1.5	11	0—48
2H-MoS ₂	3.3	17	0—35

表 6 MCh₂ 化合物的热膨胀系数

化合物	$\alpha_a (\times 10^{-3} / \text{K})$ (a 轴)	$\alpha_c (\times 10^{-3} / \text{K})$ (c 轴)	T(K)
1T-TiS ₂	0.96	1.94	5—300
TiS ₂ (collidine) _{1/6}	1.05	4.5	5—300
2H-WSe ₂	0.68	1.06	300—870

VIb 族的 MCh₂ 的有代表性的绝热压缩系数和热膨胀系数。由于范德瓦尔斯隙在压力下容易减小, 所以垂直于层的压力系数相当大。Skolnick 等在 2H-NbSe₂ 和 2H-TaSe₂ 中做了超声波的传送实验, 发现了相应于 CDW 相转变的声速的各向异性和温度的异常。

(下转第 624 页)