

Influência da densidade de potência e da porcentagem de N₂ na atmosfera de deposição na dureza e no módulo de Young em filmes de aço inoxidável AISI 316 depositados por pulverização catódica

Influence of power density and N₂ on work atmosphere on the phases of SS 316 thin films deposited by DC Magnetron Sputtering

Marcus Vinicius Florêncio Schroeder¹,
Abel André Candido Recco¹

¹ Laboratório de Física de Plasma – LabPlasma – DEFIS/PGCEM/CCT/UEDESC, CEP 89219-710, Joinville, Santa Catarina, Brasil.

e-mail: mvfs91@yahoo.com.br, abel.recco@udesc.br

RESUMO

O processo de recobrimento por pulverização catódica é uma técnica amplamente utilizada para produção de revestimentos metálicos e cerâmicos, devido a versatilidade no controle das propriedades com pequenas mudanças nos parâmetros de processo, como densidade de potência aplicada ao cátodo *magnetron* e atmosfera de trabalho. Sendo assim, as propriedades mecânicas dos filmes que estão altamente relacionadas à estrutura cristalina e composição química podem ser controladas, tornando o processo viável para aplicações nas mais diversas áreas. Utilizando-se um alvo de aço inoxidável AISI 316 foram depositados filmes com quatro valores diferentes de densidade de potência aplicada ao cátodo e com três porcentagens diferentes de N₂ na atmosfera de deposição. O objetivo é determinar a influência destes parâmetros na estabilização das fases alfa e gama com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e cúbica de face centrada (CFC), respectivamente. Os filmes obtidos foram caracterizados por difração de raios X, medida da espessura por microscopia confocal, dureza e módulo de Young por indentação instrumentada. Os resultados mostram que as variações da densidade de potência aplicada ao cátodo resultam em filmes com estrutura CCC com dureza e módulo de Young de 10,0 GPa e 210 GPa, respectivamente. Alterando-se a porcentagem de N₂ na atmosfera de deposição obteve-se filmes formados pela mistura das fases alfa e gama, com dureza e módulo de Young de 7,5 GPa e 166 GPa, respectivamente.

Palavras-chave: filmes finos, *magnetron sputtering*, aço inoxidável AISI 316, plasma

ABSTRACT

The coating process using magnetron sputtering technique is widely used to create metal and ceramic coatings, due to the versatility on the control of the properties just adjusting few variables of process. Therefore, the properties of metallic coatings, which are connected with the crystalline structure and chemical composition, can be controlled, so the process could be used in a lot of areas of interest. Thin films were deposited using a stainless steel AISI 316 target in four different power densities applied to the cathode and in three different N₂ percentages in the work atmosphere. The objective is to understand the influence of these parameters on phase stabilizing of alpha and gamma that have body centered cubic (BCC) and face centered cubic (FCC), respectively. The deposited thin film was characterized by X-ray diffraction, thickness, hardness and Young's modulus. The results shown that changing the density power applied to the target result in thin films with CCC structure, hardness and Young's modulus of 10,0 GPa and 210 GPa, respectively. Changing the percentage of N₂ on the work atmosphere the thin films grow with alpha and gamma phase with hardness and Young's modulus of 7,5 GPa and 166 GPa, respectively.

Keywords: thin films, magnetron sputtering, AISI 316 stainless steel, surface, plasma.

1. INTRODUÇÃO

A engenharia de superfícies tem como objetivo alterar as propriedades superficiais de um material sem alterar as propriedades de seu volume [1]. Atualmente, tem sido empregada devido à grande gama de aplicações que vão desde revestimentos decorativos, aplicações militares, filmes finos supercondutores na microeletrônica [2]. Dos processos empregados na engenharia de superfície destaca-se o crescimento de filmes finos objetivando obter-se revestimentos em substratos diversos. Pode-se obter revestimentos a partir de processos CVD (*Chemical Vapour Deposition*) ou PVD (*Physical Vapour Deposition*). O PVD tem várias vantagens em termos de processo. Com ele é possível produzir revestimentos em temperatura ambiente a partir de um material com alto ponto de fusão. A taxa de deposição é significativamente alta para os processos que utilizam *magnetron* (comparado ao processo de *sputtering* convencional) e a microestrutura é facilmente controlada alterando apenas alguns parâmetros durante o processo de crescimento do filme [3]. No caso de deposição reativa, por outro lado, onde a atmosfera de trabalho é não inerte, a composição química do filme pode ser difícil de controlar. Neste caso é necessário realizar o cálculo estequiométrico da atmosfera para a formação da fase desejada. Estudos em filmes finos semicondutores formados em atmosfera reativa tem grandes aplicações devido suas propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e magnéticas, sendo grande alvo de estudo, o que contribui para um maior desenvolvimento nesta área [4,5,6].

Dentre os processos PVD tem-se a técnica de pulverização catódica assistida por campo magnético desbalanceado (do inglês *Unbalanced Magnetron Sputtering-UMS*). A técnica de UMS é largamente aplicada devido a vários fatores tais como, utilização de um equipamento relativamente simples, taxa de deposição elevada, filme depositado com densidade alta e baixo custo de manutenção [7].

Os filmes de Cr-Fe-Ni têm atraído grande interesse devido ao seu potencial para aplicações que exigem elevada dureza, resistência a corrosão e ao desgaste [8-9]. Além disto, é possível alterar as fases cristalinas presentes nos filmes modificando as variáveis de processamento, tais como concentração de N₂ contido na atmosfera de deposição, temperatura e tensão de polarização aplicada ao substrato. O presente trabalho tem como objetivo determinar as propriedades mecânicas dos filmes (dureza e módulo de Young) em função da densidade de potência aplicada ao UMS e a porcentagem de N₂ na atmosfera de deposição.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O aparato experimental utilizado neste trabalho consiste em um reator cilíndrico, confeccionado em aço inoxidável AISI 304, com diâmetro de 280 mm e altura de 240 mm ligado a um sistema de vácuo, o qual é formado por uma bomba mecânica de 5,0 m³/h ligada a uma bomba turbo molecular. No interior do reator, tem-se um porta-amostras com uma máscara. Na parte superior tem-se a tela que é feita em aço inoxidável com malha 10, que funciona como um eletrodo auxiliar e o alvo que neste caso é feito de aço inoxidável 316, fixo ao UMS. A tampa do reator contém cinco orifícios que são utilizados para instalação dos instrumentos de medida de pressão, passagem da tela, posicionamento do alvo e válvula para quebra de vácuo. Para mais detalhes do aparato experimental consulte a referência [10]. São utilizados dois medidores de pressão, um do tipo capacitivo, com fundo de escala de 1,0 Torr e o outro medidor, do tipo “*penning*”, com fundo de escala de 10⁻⁷ Torr, os quais são empregados para controle do processo e da pressão base, respectivamente. A fonte de potência utilizada é de corrente contínua (*Pinacle Plus*⁺). A distância entre alvo e substrato é de 8,0 cm.

Tabela 1: Condições e tempo de deposição.

AMOSTRA	DENSIDADE DE POTÊNCIA (W/CM ²)	ATMOSFERA	TEMPO (10 ³ S)
1	3,1	100% Ar	5,4
2	7,3	100% Ar	3,0
3	11,3	100% Ar	2,1
4	15,8	100% Ar	1,2
5	15,8	15% N ₂ + 85% Ar	1,8
6	15,8	25% N ₂ + 75% Ar	1,8
7	15,8	75% N ₂ + 25% Ar	3,6

Substratos de aço carbono AISI 1045 e Si foram recobertos simultaneamente nas condições descritas na tabela 1. Foram realizadas 7 condições de deposições diferentes sendo alterada a densidade de potência aplicada ao UMS e o teor de N₂ na atmosfera de deposição. Todos os filmes foram depositados em temperatura ambiente, ou seja, sem aquecimento auxiliar no substrato. A tabela 1 mostra os parâmetros de deposição utilizados neste trabalho. Antes de cada deposição, foi realizada a limpeza do alvo de AISI 316 com os se-

guintes parâmetros: 7,13 W/cm² de densidade de potência aplicada ao catodo, pressão de 3,0 mTorr, atmosfera composta de 100 % de Ar e tempo de limpeza de cinco minutos; durante este processo a máscara permaneceu fechada.

A tabela 2 mostra as caracterizações realizadas em cada um deles. O aço carbono AISI 1015 foi lixado e polido até alumina 1,0 µm. Antes da deposição, os substratos foram limpos com água destilada sob ultrassom.

Tabela 2: Materiais utilizados como substrato e as caracterizações realizadas.

SUBSTRATO	CARACTERIZAÇÕES
Aço carbono AISI 1045	Difração de raios-x, dureza e módulo de Young
Silício (001)	Espessura e taxa de deposição

As fases formadas nos filmes depositados foram identificadas utilizando as informações obtidas por difração de raios-X. Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas JCPDF 33-0397(fase gama) e 85-1410 (fase alfa). A tensão aplicada ao tubo foi de 40.0 kV e o intervalo 2θ foi de 30,0° a 90,0°. O equipamento utilizado para a análise foi o Shimadzu XDR 7000.

O ensaio de indentação instrumentada permite obter os valores de dureza e módulo de Young dos revestimentos depositados sobre aço carbono AISI 1045. O equipamento utilizado foi CETR-UMT-02 que utiliza uma ponta de diamante do tipo Berkovich. A carga utilizada foi de 5,0 mN em ciclo trapezoidal com tempo de “creep” de 10 s. Essa carga foi utilizada de forma que a profundidade máxima de indentação não ultrapasse 10% da espessura do filme [11].

A espessura dos revestimentos foi obtida por microscopia eletrônica de varredura utilizando um equipamento da marca JEOL JSM-6701F (Figura 1) e microscopia óptica confocal (figura 2-a) que permite traçar uma linha de perfil (figura 2-b) em uma região com degrau existente entre o filme e o substrato. Para este ensaio foi utilizado um equipamento Leica DCM8.

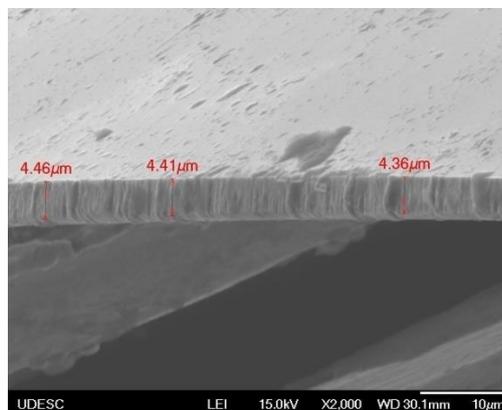
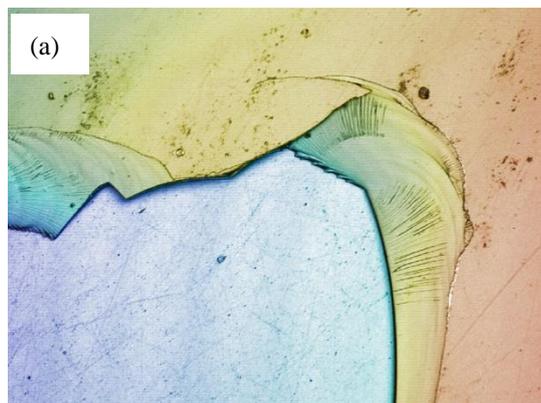


Figura 1: Método utilizado para medir a espessura dos revestimentos a partir da microscopia eletrônica de varredura.



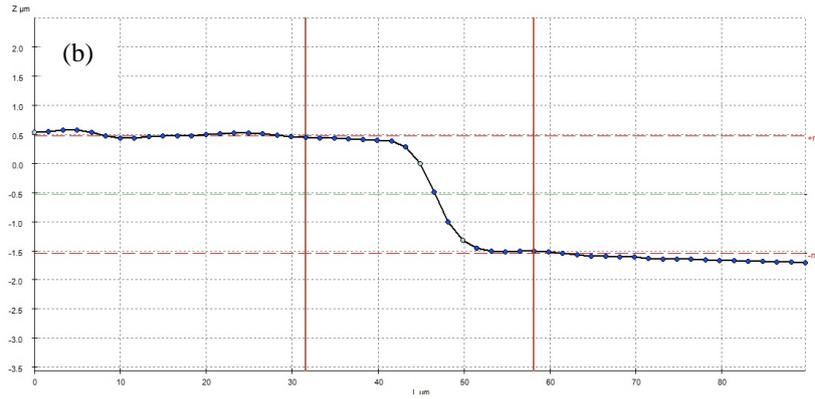


Figura 2: Método utilizado para medir a espessura dos revestimentos a partir da microscopia confocal. a) Imagem da superfície e b) linha de perfil para obter o valor da espessura a partir do degrau.

3. RESULTADOS

A figura 3 apresenta os resultados de difração de raios X dos filmes depositados sobre o aço AISI 1015 nas amostras de 1 a 4 (figura 3-a) e 5 a 7 (figura 3-b). Nas amostras de 1 a 4, observou-se principalmente picos de difração da fase alfa. Entretanto, é possível observar no detalhe da figura 3-a a presença de picos de difração da fase gama de baixa intensidade para as amostras 3 e 4. Nas amostras 5 e 6, os resultados de difração de raios X mostram a presença de picos de difração da estrutura cúbica de face centrada (austenita) de maior intensidade em relação a fase cúbica de corpo centrado em menor quantidade, em contrapartida nas condições 4 e 7 ocorre a inversão desta relação entre as intensidades dos dois picos, como pode ser observado no detalhe da figura 3-b.

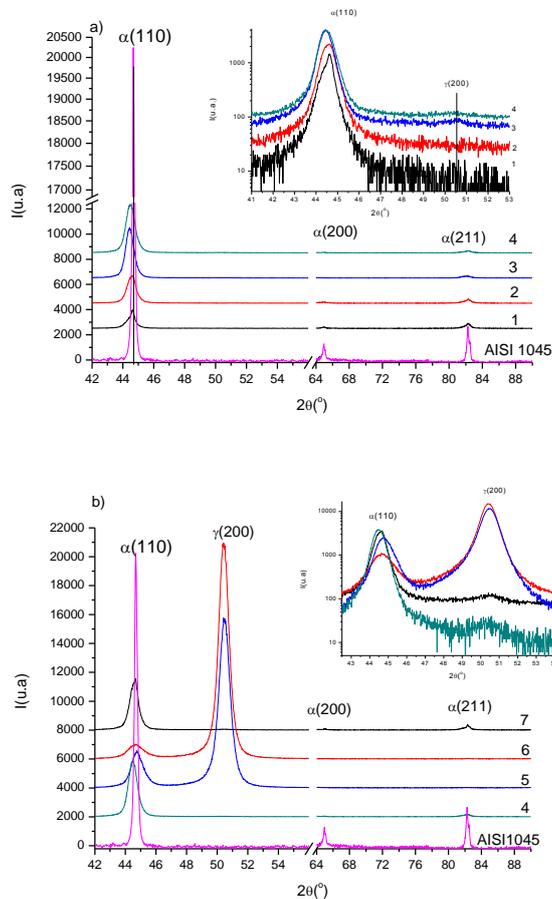


Figura 3: Resultados de difração de raios-X: a) densidades de potência e b) porcentagem de N₂ na atmosfera de deposição.

ção

A tabela 3 mostra os valores médios da espessura dos filmes e a sua transmitância, a qual foi calculada para verificar a contribuição que o substrato possui nos picos de difração de raios X. Para isto utilizou-se a equação 1 de Beer-Lambert [12].

$$\frac{I_o}{I} = e^{-\mu x} \quad (1)$$

Considerando um feixe incidente de intensidade I_o que atravessa um material de espessura x com coeficiente de absorção linear μ . I é a intensidade do feixe depois que percorre a espessura x do material. Para materiais compostos, o coeficiente de absorção linear deve levar em conta a porcentagem de cada elemento químico presente na liga em questão. Sendo assim, pode-se calcular μ a partir da equação 2 [12]:

$$\mu = \sum \mu_i \cdot p \quad (2)$$

Neste caso μ_i e p são o coeficiente de absorção linear e a fração de cada material, respectivamente.

Tabela 3: Espessura do revestimento e sua transmitância para a radiação de Cobre $K\alpha$.

AMOSTRA	ESPESSURA MÉDIA (μM)	TRANSMITÂNCIA
1	1,29±0,03	0,77
2	2,09±0,05	0,65
3	4,40±0,10	0,40
4	4,00±0,08	0,44
5	4,41±0,03	0,40
6	2,73±0,01	0,57
7	0,33±0,03	1,0

$$\mu_{\text{Fe}} = 2405,07 \text{ cm}^{-1}; \mu_{\text{Ni}} = 441,22 \text{ cm}^{-1}; \mu_{\text{Cr}} = 1784,23 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 1,5406 \text{ \AA}$$

A densidade de potência aplicada ao catodo é responsável pelo controle da taxa de crescimento do filme (amostras de 1 a 4). A relação entre a densidade de potência e a taxa de deposição é linear, como mostra a figura 4-a. O incremento do teor de N_2 na atmosfera de deposição provoca uma queda acentuada na taxa de deposição, como mostra a figura 4-b.

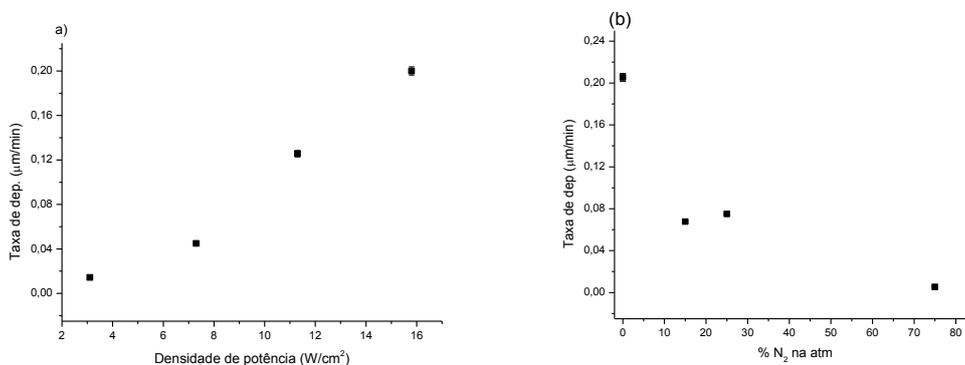


Figura 4: Taxa de deposição em função: (a) densidade de potência e (b) porcentagem de N_2 na atmosfera de deposição

A tabela 5 resume os resultados obtidos por indentação instrumentada para os valores da dureza e do módulo de Young dos revestimentos estudados e do aço inoxidável AISI 316. A amostra 7, devido sua espessura de 330 nm, não pode ser caracterizada, pois a profundidade máxima para a carga de 5,0 mN ultrapassou

o valor de 10% da espessura do revestimento.

Tabela 4: Dureza e módulo de Young obtidas por indentação instrumentada.

AMOSTRA	DUREZA (GPA)	MÓDULO DE YOUNG (GPA)
AISI 316	3,8±0,3	218±20
1	8,6±0,4	195±12
2	9,7±0,5	218±16
3	10,1±0,5	212±10
4	10,1±0,7	200±7
5	8,4±0,4	166±10
6	7,3±0,5	166±15

4. DISCUSSÃO

Nos resultados de difração de raios X da figura 3-a, observa-se a sobreposição dos picos de difração do filme e do substrato de aço carbono AISI 1045 ambos com estrutura cúbica de corpo centrado. A tabela 3 mostra os valores de transmitância e da espessura do filme, a maior contribuição do substrato nos resultados de difração de raios X é para a amostra 1, que possui menor espessura entre as amostras de 1 a 4. Para a amostra 4 é possível observar a presença de duas fases: ferrita (fase alfa) e austenita (fase gama) no detalhe da figura 3-a. A alta potência aplicada ao UMS aumenta a taxa de deposição e também a mobilidade dos átomos adsorvidos na superfície do substrato (ad-átomos). Este aumento da mobilidade dos ad-átomos durante o processo de crescimento do filme favorece a formação de uma pequena quantidade de austenita nas amostras 3 e 4, como mostra o detalhe da figura 3-a. Resultados semelhantes foram obtidos por ZHANG et. al. para filmes obtidos por *magnetron sputtering* utilizando uma alvo de aço inoxidável austenítico AISI 330 L [15].

A porcentagem de gás reativo na atmosfera de deposição altera significativamente a formação das fases cristalinas formadas nos revestimentos. Os resultados de difração de raios X mostrados na figura 3-b mostram picos de alta intensidade da ferrita e de austenita para as amostras 5 e 6. Como mencionada anteriormente temos a contribuição dos picos de difração do substrato nos espectros, portanto utilizando esta técnica não podemos afirmar que o revestimento é formado somente por uma única fase. Trabalhos na literatura mostram que o N₂ presente na atmosfera de deposição ajuda a estabilizar a fase gama em temperatura ambiente [16,17,18]. A amostra 7 apresenta um pico de difração de baixa intensidade da austenita, como mostra o detalhe da figura 3b; isto ocorre devido ao fato da espessura deste filme ser de 330 nm, o que resulta em elevada transmitância.

A taxa de deposição do revestimento está relacionada com a quantidade de íons incidentes na superfície do alvo e sua energia. Vale lembrar que os íons devem ter massa atômica suficiente para que a transferência de energia durante a colisão do íon com o átomo do alvo possa quebrar a ligação química do material em questão. Aumentando-se a densidade de potência tem-se um aumento na quantidade de íons e na energia das espécies atômicas incidentes na superfície do cátodo, como consequência ocorre um aumento na taxa de deposição devido a maior quantidade de átomos ejetados do alvo. É possível verificar a tendência linear entre a taxa de deposição e a densidade de potência como mostra a figura 4-a [19].

Tendo em vista que o N₂ é um gás reativo, o processo de deposição por pulverização catódica torna a superfície do alvo susceptível a formação de compostos a base de nitrogênio. Para pequenas quantidades de N₂ presentes na atmosfera de deposição (15% N₂ - amostra 5) a taxa de deposição não sofre grandes alterações, como mostra a figura 4-b. Porém, para maiores concentrações de gás reativo na atmosfera de deposição (25% N₂ - amostra 6 e 75% N₂ - amostra 7), parte deste gás reage com a superfície do alvo, alterando suas características físico químico. Isto resulta em uma queda na taxa de deposição devido a formação de novos compostos na superfície do cátodo durante o processo de revestimento [17]. Podemos dizer que para as amostras de 1 a 5 temos o sistema de deposição operando em modo metálico, amostra 6 nas zonas de transição e a amostra 7 em modo composto.

Os resultados obtidos por indentação instrumentada para os valores do módulo de Young das amostras 1 a 4 são mostrados na tabela 4. Observa-se que, em média, o valor está em torno de 210 GPa, valor característico dos aços em geral, como o medido para o aço inoxidável austenítico AISI 316 de 218 GPa. Para as amostras 5 e 6 nota-se uma redução no valor do módulo de Young 166 GPa. A incorporação de nitrogênio no revestimento provoca redução no módulo de Young e isto é relacionado a incorporação do nitrogênio em

solução sólida intersticial [20].

As medidas de dureza para os filmes são maiores, quando comparados com o material do alvo de aço inoxidável AISI 316. Este aumento está associado à redução do tamanho de grão dos filmes e/ou a tensão residual presente nos revestimentos. A medida do tamanho aparente do cristalito foi determinada através das medidas da largura a meia altura e da posição do pico de difração (Equação de Scherrer). Os valores do tamanho do cristalito são da ordem de 12,0 nm para a austenita e 9,0 nm para a ferrita. Com a redução do tamanho do cristalito tem-se uma maior quantidade de contornos de grão, que atua como barreiras para movimentação de discordâncias [15]. Entre os seis filmes caracterizados, a amostra 6 apresentou o menor valor de dureza, que sugere que este filme é formado principalmente pela fase gama que apresenta menor dureza, devido a sua estrutura cristalina CFC em comparação a estrutura CCC.

5. CONCLUSÕES

As variáveis de processamento estudadas neste trabalho atuam de maneira diferente na estabilização das fases formadas. Para valores mais baixos de densidade de potência, ocorre a formação da fase alfa. Entretanto, para valores mais elevados de densidade de potência, as duas fases alfa e gama estão presentes no filme. A dureza e o módulo de Young não são influenciados pela mudança deste parâmetro de processo. Em relação a porcentagem de N₂ na atmosfera de deposição, ocorre a formação da fase gama em temperatura ambiente. Devido as características da técnica de difração de raios X utilizada não foi possível confirmar se o filme é composto por uma única fase ou por duas fases. O valor de dureza mais baixo (amostra 6) ocorre pela incorporação de nitrogênio na estrutura do filme, o que resulta na estabilização da fase gama (CFC) em temperatura ambiente, a qual apresenta valores mais baixos de dureza em relação a estrutura CCC.

6. AGRADECIMENTOS

A Capes pela bolsa de mestrado.

Ao laboratório de óptica de raios-X e instrumentação da UFPR (LORXI) pelo uso do equipamento de difração de raios-X.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] DAS, A. K., SHARIFF, S. M., CHOUDHURY, R. “Effect of rare earth oxide (Y₂O₃) addition on alloyed layer synthesized on Ti-6Al-4v substrate with Ti+SiC+h-BN mixed precursor by laser surface engineering”, *Tribology International*, v.95, pp. 35-43, 2016.
- [2] MUBARAK, A., HAMZAH, E., TOFF, M. R. M. “Review of physical vapour deposition (PVD) techniques for hard coating”, *Jurnal Mekanikal*, v. 20, pp. 42-51, 2005.
- [3] ERSHOV, A., PEKKER, L. – “*Thin Solid Films*”, v. 289, pp. 140-146, 1996.
- [4] ANUSHA THAMPI, V. V., BENDAVID, A., SUBRAMANIAN, B. “Nanostructured TiCrN thin films by pulsed magnetron sputtering for cutting tool applications”, *Ceramics International*, v.42, n.8, pp.9940-9948, 2016.
- [5] MANOUCHEHRI, I., GHOLAMI, K., ASTINCHAP, B., *et al.*, “Investigation of annealing effects on optical properties of Ti thin films deposited by RF magnetron sputtering”, *Optik – International Journal for Light and Electron Optics*, v. 127, pp. 5383-5389, 2016.
- [6] HUANG, Y., LI, H., ZUO, M., *et al.*, “Corrosion resistance of sintered NdFeB coated with SiC/Al bilayer thin films by magnetron sputtering”, *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, v. 409, pp. 39-44, 2016.
- [7] BILAC, S. B., FARAH, E. A. *Planar Magnetron Sputtering: Construção e Aplicação*. Trabalho apresentado à EBRATS 89, Instituto de Física Gleb Wataguin, Unicamp, Campinas, Sp, Brasil, 1989.
- [8] SILVA, A. L. C., MEI, P. R., *Aços e Ligas Especiais*, 2ed, Sumaré, São Paulo, 1988.
- [9] INOUE, S., SAEKI, T., UCHIDA, H., *et al.*, “Effects of ion flux on the properties of DC magnetron-sputtered stainless-steel films”, *Vacuum*, v. 66, pp. 257-261, 2002.
- [10] FONTANA, L.C., MUZART, J.L.R. “Triode magnetron sputtering TiN film deposition”, *Surface & Coatings Technology*, v.114, pp. 7-12, 1999.
- [11] LIN-DONG, W., MIN, L., TAI-HUA, Z., *et al.*, “Hardness Measurement and Evaluation of Thin Film on Material Surface”, *Chinese Journal of Aeronautics*, v. 16, n.1, pp.52-58, 2003.

- [12] CULLITY B. D., STOCK S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3ed. USA, 2014.
- [13] YOO, J., AHN, S. H., KIM, J. G., *et al.*, “Influence of target power density and substrate bias voltage on the electrochemical properties of type 304 SS films prepared by unbalanced magnetron sputtering”, *Surface and Coating Technology* 157, pp. 47-54, 2002.
- [14] IDIRI M., BOUBEER B., SABOT R. *Surf. Coat. Technol.*, v. 122, 1999
- [15] ZHANG, X., ANDEROGLU, O., MISRA, A., *et al.*, “Influence of deposition rate on the formation of growth twins in sputter-deposited 330 austenitic stainless-steel films”, *Applied Physics Letters*, v. 90, 2007.
- [16] SCHNEIDER, J. M., REBHOLZ, C., VOEVODIN, A. A., *et al.*, “Deposition and characterization of nitrogen containing stainless steel coatings prepared by reactive magnetron sputtering”, *Vacuum* v. 47, n. 9, pp. 1077-1080, 1996.
- [17] BARANOWSKA, J., FRYSKA, S., SUSZKO, T. “The influence of temperature and nitrogen pressure on S-phase coatings deposition by reactive magnetron sputtering”, *Vacuum*, v. 90, pp. 160-164, 2013.
- [18] DAHM K. L., DEARNLEY P. A. “On the nature, properties and wear response of s-phase (nitrogen-alloyed stainless steel) coatings on AISI 316L”, *Proc. Instn. Mech. Engr.*, v.214, 2000.
- [19] OZIMEK, M., WILCZYNSKI, W., SZUBZDA, B. “Magnetic thin film deposition with pulsed magnetron sputtering: deposition rate and film thickness distribution”, *Material Science and Engineering*, v. 113, 2016.
- [20] SALAHINEJAD, E., AMINI, R., HADIANFARD, M. J. “Contribution of nitrogen concentration to compressive elastic modulus of 18Cr-12Mn-xN austenitic stainless steels developed by powder metallurgy”, *Material and Design*, v. 31, pp. 2241-2244, 2010.

ORCID

Abel André Candido Recco

<https://orcid.org/0000-0003-1420-1922>

Marcus Vinicius Florêncio Schroeder

<https://orcid.org/0000-0003-4366-2891>