

УДК 538.956

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-4-55-67

**С.Х. Гаджимагомедов, А.Э. Рабаданова, Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева,
М.Х. Рабаданов, Н.М.-Р. Алиханов, Р.М. Эмиров, Ш.П. Фараджев**

Наноструктурированная керамика на основе $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.1); исследования структуры и свойств

*Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала,
ул. М. Гаджиева, 43а; darkusch@mail.ru*

Аннотация. Изготовлены образцы наноструктурированной керамики на основе феррита висмута с частичным замещением железа кобальтом. Приведены результаты исследования структуры керамик $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, а также температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости в интервалах от 25 до 200 °C и от 500 Гц до 1 МГц соответственно. Для обеих керамик наблюдается тенденция снижения диэлектрической проницаемости с ростом частоты. Абсолютные значения проводимости у керамики состава $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ оказались выше при прочих равных условиях.

Ключевые слова: мультиферроики, керамика, нанопорошки, феррит висмута, допиривание, структура, диэлектрическая проницаемость.

Введение

Мультиферроики относятся к разряду «умных» материалов, перспективных для использования в области спинтроники, сенсорной техники, магнитной памяти и др. В этих материалах имеет место взаимодействие электрической и магнитной подсистем, приводящее к магнитоэлектрическому эффекту, спонтанной намагниченности или поляризации, магнитострикции и пьезоэлектрическому эффекту. Среди мультиферроиков наиболее интересным в плане практического применения является феррит висмута BiFeO_3 (BFO), в котором одновременно существуют сегнетоэлектрическое (температура Кюри $T_C \sim 1100$ К) и антиферромагнитное ($T_N \sim 640$ К) упорядочение [1]. Высокие температуры этих переходов раскрывают перспективы создания мультиферроидных устройств, работающих при комнатных температурах. Возможность переключения и управления локальным ферромагнетизмом с помощью электрического поля позволит значительно уменьшить энергозатраты при создании элементов магнитной памяти [2] с произвольным доступом (MRAM) и так называемых элементов магнитоэлектрических запоминающих устройств (MeRAM), что обеспечит хранение информации при помощи магнитных моментов, а не электрических зарядов.

Феррит висмута обладает уникальными свойствами, однако его материалы широко не применялись, так как в объемных образцах имеется спиралевидная антиферромагнитная циклоида длиной (периодом) ~ 62 нм, образованная спинами ионов железа Fe^{3+} , которая препятствует проявлению линейного магнитоэлектрического эффекта (МЭ). Необходимым условием для его проявления является подавление антиферромагнитной спиновой циклоиды, что, как известно, возможно при применении сильных магнитных и электрических полей [1], получении BiFeO в наноразмерном состоянии и в виде тонких пленок, а также при катионных замещениях [3; 4].

Замещение А-узла ионами редкоземельных элементов и В-узла ионами переходных металлов может усилить мультиферроидное поведение вследствие структурных искажений, а также ферромагнитного взаимодействия между Fe^{3+} и дипированным катионом [4–9].

В настоящей статье описан метод изготовления нанопорошков феррита висмута, дипированных кобальтом, а также приведены результаты исследования структуры и свойств керамики, полученной на их основе.

1. Методы получения и исследования

Существует множество способов получения наноматериалов на основе феррита висмута, которые основаны на различных физических и химических процессах: высокоэнергетический шаровой размол, золь-гель метод, импульсное лазерное осаждение и др. Методы смещивания водных растворов нитратов висмута и железа с последующей термообработкой подробно разбираются в работах [10–14]. К основным недостаткам таких способов получения порошков можно отнести их многофазность и высокие температуры синтеза [10].

В настоящей работе нанопорошок BFO с добавками кобальта был синтезирован методом [15] сжигания прекурсора, полученного из эквимолярных растворов нитратов железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), висмута ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с добавлением глицерина и концентрированной азотной кислоты. Глицерин помимо того, что является топливом, взаимодействует с ионами металлов в растворе, включая их в свою структуру, что повышает растворимость нитратов и предотвращает выпадение осадков при испарении воды. Он также способствует одновременному формированию оксидов металлов в едином температурном интервале, поэтому реакция формирования сложного оксида протекает в области температур распада реакционной смеси. Большое количество газа, выделяющегося при реакции, приводит к образованию высокопористой структуры продукта, в результате получаются наночастицы размером порядка 10–100 нм. Такие мелкие частицы формируются благодаря кратковременной самоподдерживающейся реакции синтеза в результате горения нитрат-органического комплекса. Это связано с сокращением времени одновременной диффузии и высокой температурой в зоне реакции.

Метод [15] позволяет в один этап при относительно низких температурах получать нанокристаллический феррит висмута с высоким содержанием основной фазы. Полученные порошки представляют собой агломераты наночастиц.

Полученные (исходные) нанопорошки $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ предварительно термообрабатывались 30 минут на воздухе при 400°C в камерной программируемой печи Nabertherm LF-15/14 для удаления остатков органического комплекса. Из термообработанных порошков после прессования при ~ 10 МПа спекалась керамика соответствующих составов. Режим спекания на воздухе следующий: выход на уровень 600°C в течение 2-х часов; выдержка – 30 минут.

Структура полученных нами нанопорошков $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ и керамик на их основе исследовалась на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2 (Cu, $\lambda = 1.5405\text{\AA}$). Размеры кристаллитов оценивались по формуле Дебая–Шерера.

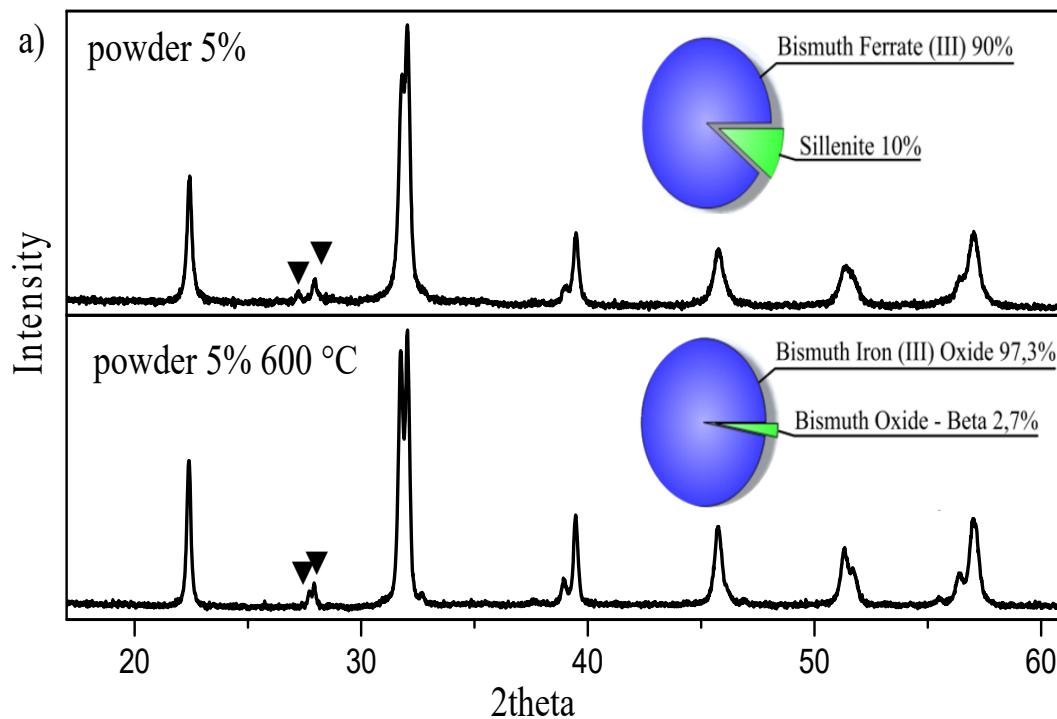
Исследования частотных и температурных зависимостей электрических свойств образцов наноструктурированных керамик составов $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ проводились в диапазоне частот от 500 Гц до 1 МГц и в интервале температур 25–

200 °C на автоматизированном стенде на базе прибора LCR-78110G фирмы "Good Will Instrument Co".

Керамические образцы имели форму цилиндрического конденсатора диаметром 6 мм и толщиной 3 мм. Контакты наносились серебросодержащей пастой. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, размещенной в непосредственной близости от образца.

2. Результаты исследования и обсуждение

На рисунках 1 и 2 приведены дифрактограммы нанопорошков $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ до и после термообработки, а также результаты исследования их фазового состава. Как видно, с ростом количества кобальта интенсивность пиков, соответствующих побочным фазам, в исходных порошках возрастает. Стоит отметить, что термообработка исходных составов привела к снижению доли побочных фаз. В то же время число побочных фаз в порошке с 10 % содержанием кобальта снизилось после термообработки (рис. 1b).



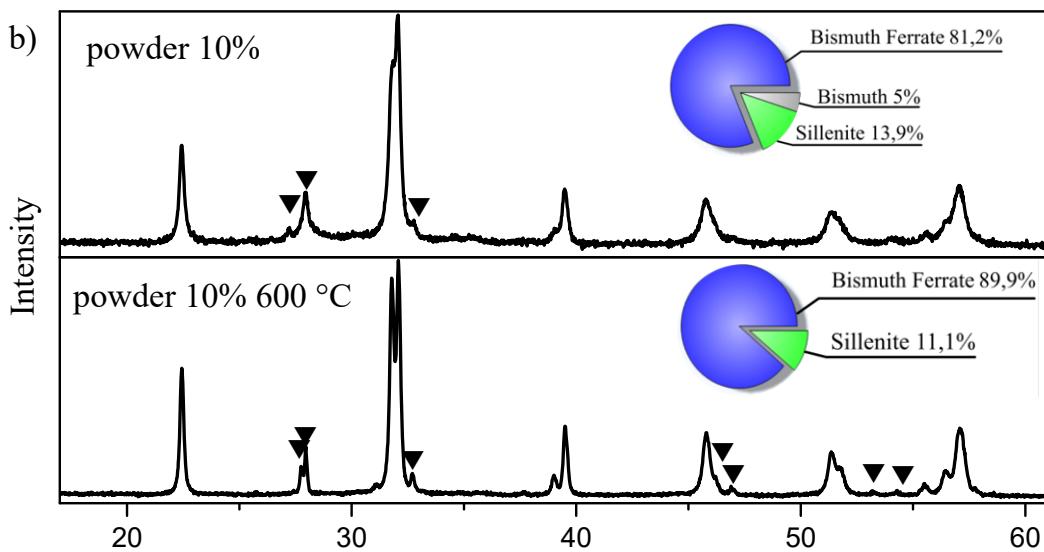


Рис. 1. Дифрактограммы нанопорошков $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ – исходных и после их термообработки – а) и б) соответственно

Дифракционный анализ керамических образцов, изготовленных из этих порошков (рис. 2), показал, что количество побочных фаз для двух составов возросло. Размеры кристаллитов в порошках двух составов (исходных и после термообработки) и керамиках, полученных из них, а также количество основной фазы приведены в табл. 1. Наблюдается тенденция снижения количества фазы BFO в исходных порошках по мере роста добавок кобальта. Там же для сравнения приведены данные для образца с 2 % содержанием Co.

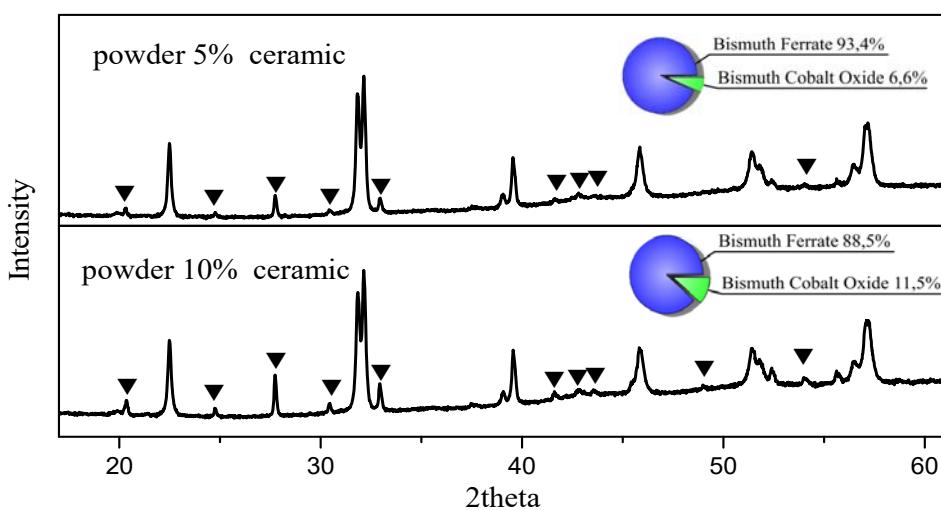


Рис. 2. Дифрактограммы наноструктурированных керамик $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$

После термообработки порошков с 5 и 10 % замещением железа доля полезной фазы возросла в среднем на 7 %, что свидетельствует о снижении рентгеноаморфной фазы. После спекания керамики из исходных (необработанных) порошков при 600 °C в течение 2-х часов количество побочной фазы оказалось выше, чем в порошках. В керамике $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ доля основной фазы снизилась примерно на 4 % относительно термообработанного порошка, а у $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ она практически не изменилась. Примесь силленита, присутствующая в исходных порошках с 5 и 10 % добавками кобальта, исчезает в процессе спекания керамик соответствующих составов.

Размер кристаллитов порошков после термообработки и в процессе спекания керамики возрастает, о чем свидетельствует уменьшение на дифрактограммах полуширины пика, характерного для BFO. Причем для исходного и обработанных порошков 2-х составов разница порядка 2 нм, в то время как у керамик размер кристаллитов практически одинаковый и составляет порядка 45 нм, что заметно меньше размера антиферромагнитной циклоиды – 62 нм. Этот факт позволяет надеяться на проявление в данных образцах магнитоэлектрического эффекта.

Таблица 1. Параметры, оцененные по результатам дифракционного анализа

Образцы	2Θ, расположение пика [012], °	β, полуширина пика, °	D, размер кристаллитов, нм	Полезная фаза, подобная BFO, %
Исходный порошок				
BFO + Co 2 %	22.41	0.262	30.9089	92.0
BFO + Co 5 %	22.41	0.232	34.9057	90.0
BFO + Co 10 %	22.41	0.246	32.9192	81.2
После 30 мин. термообработки при 600 °C				
BFO + Co 2 %	22.37	0.199	40.6913	98.1
BFO + Co 5 %	22.44	0.206	39.3133	97.3
BFO + Co 10 %	22.42	0.185	43.7744	88.9
Керамика (спекание в течение 2 часов при 600 °C)				
BFO + Co 2 %	22.47	0.177	45.7569	96.1
BFO + Co 5 %	22.47	0.177	45.7569	93.4
BFO + Co 10 %	22.47	0.18	44.9943	88.5

На рисунках 3–4 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамик составов $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$. Как видно, значения действительной части ϵ' и тангенса потерь возрастают с ростом температуры, что согласуется с результатами для образцов феррита висмута [16].

Наблюдается явно выраженная частотная дисперсия диэлектрической проницаемости образцов $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$. Диэлектрические потери в переменных электрических полях в основном возникают в процессах «вынужденной» переполяризации дипольных моментов, когда частоты собственных колебаний ионов и электронов совпадают с частотой внешнего электрического поля, что приводит к поглощению энергии электрического поля. Наибольший разброс данных приходится на область низких частот.

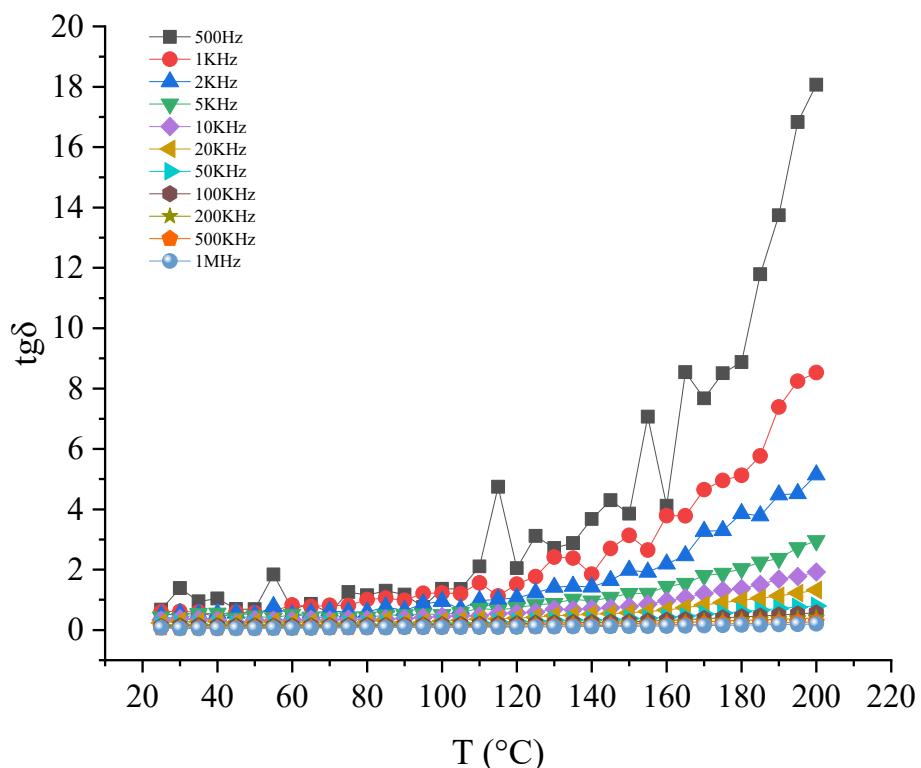
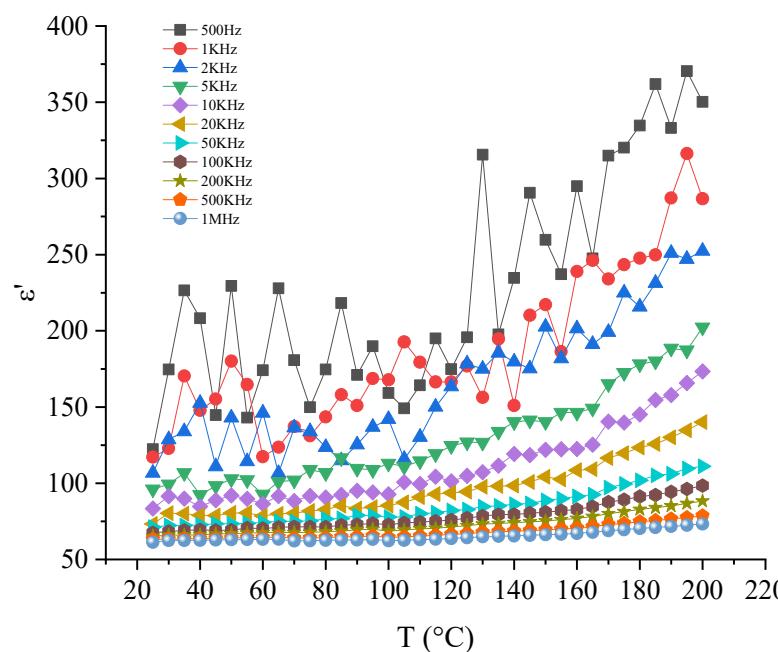


Рис. 3. Температурные зависимости действительной части ϵ' (а) и тангенса потерь керамики $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (б)

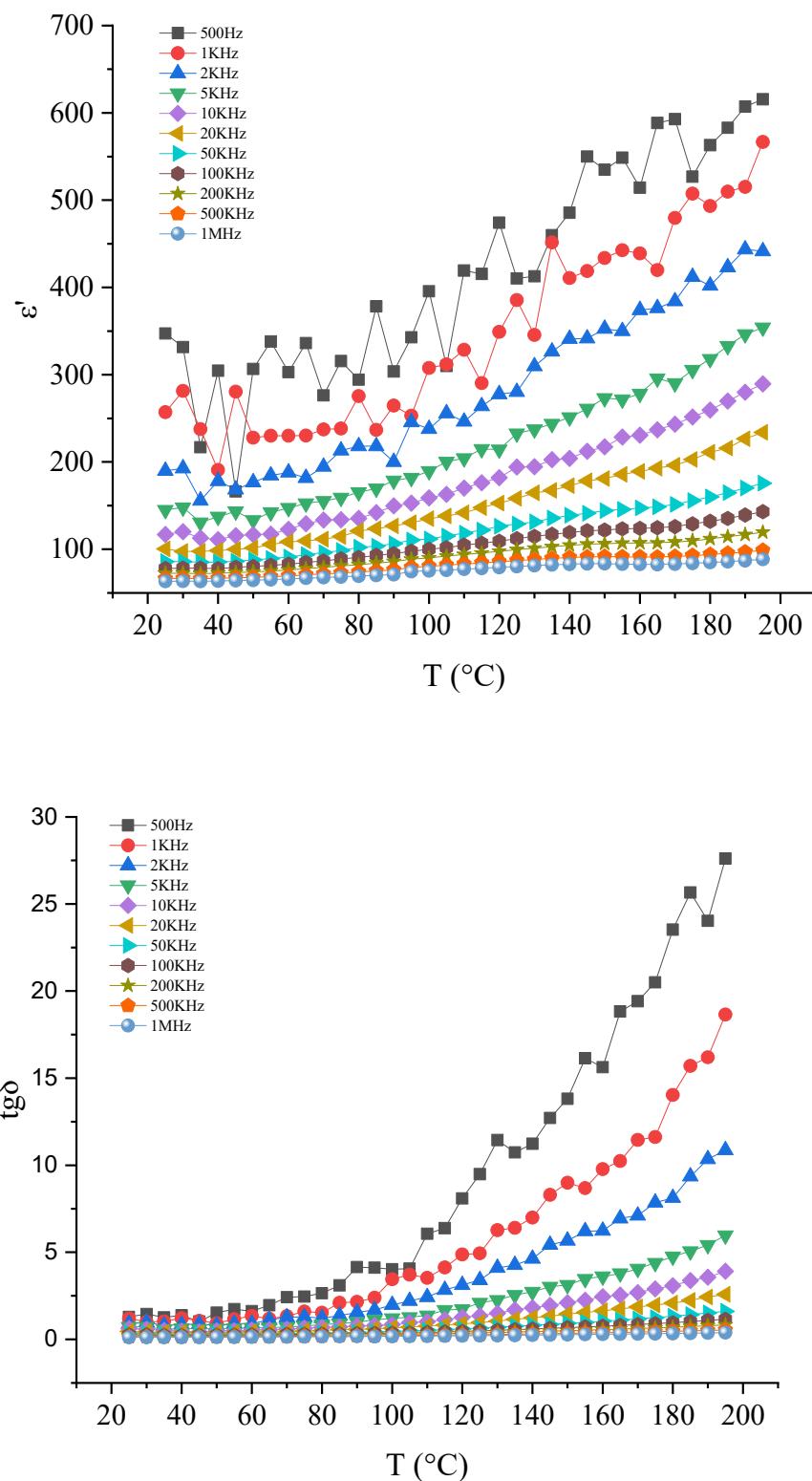


Рис. 4. Температурные зависимости ϵ' (а) и тангенса потерь керамики $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (б)

Заметим, что действительная часть ϵ' диэлектрической проницаемости у образца $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ явно возрастает в области 100 °C, а у образца, содержащего 10% кобальта, – в области 70 °C.

На рисунках 5 и 6 приведены изотермы ϵ' , полученные на разных частотах. Как видно, в исследуемом диапазоне частот абсолютные значения и интервал изменения ϵ' существенно выше для керамики состава $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$.

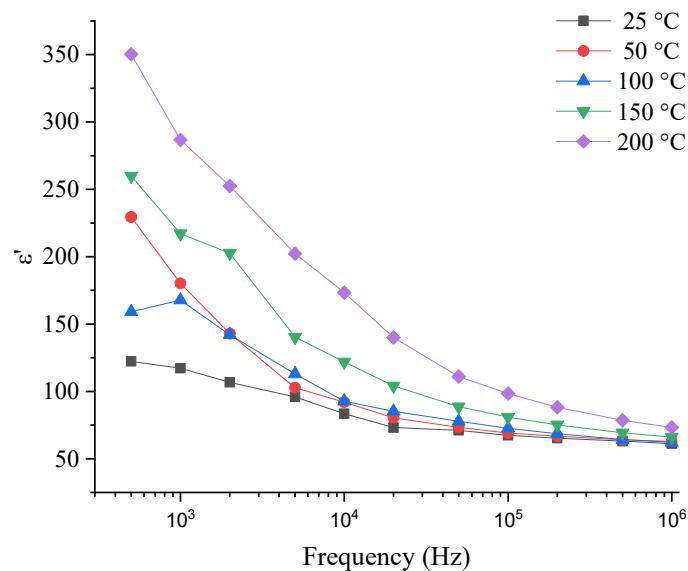


Рис. 5. Частотная зависимость ϵ' керамики $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$

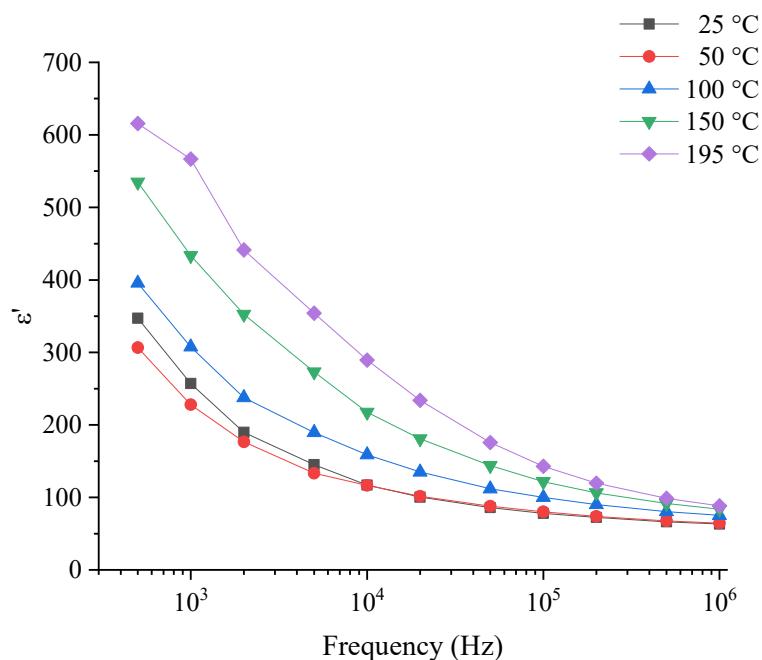


Рис. 6. Частотная зависимость ϵ' керамики $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$

В то же время для обеих керамик наблюдается снижение диэлектрической проницаемости с ростом частоты при всех температурах. В интервале частот от 10 кГц до 1 МГц значения ϵ' при 25 и 50 °C практически совпадают, а при более высоких температурах и низких частотах дисперсия более выражена. В пределе высоких частот значениям ϵ' для всех изотерм обоих керамик приходятся в область ~ 100.

Это согласуется с результатами исследований частотной и температурной зависимостей проводимости образцов этих керамик. Зависимости на рисунках 7а и 7б демонстрируют выраженный полупроводниковый характер проводимости. Как и следовало ожидать, у обоих образцов в области высоких частот наблюдаются более высокие значения проводимости. Однако при прочих равных условиях абсолютные значения проводимости у керамики $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ несколько выше. Например, на частоте 1 МГц значения σ керамики $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ изменяются в диапазоне от $2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ до $8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, т. е. в 4 раза, а у керамики $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ – от $4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ до $20 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, т. е. в 5 раз.

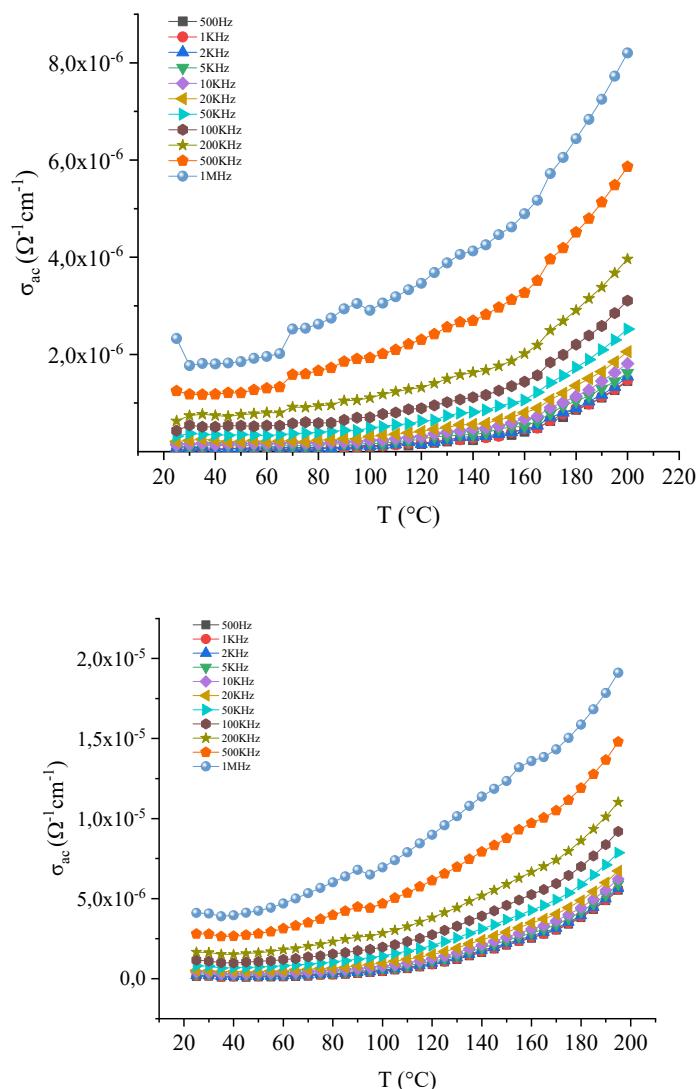


Рис. 7. Температурные зависимости проводимости керамик: $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ – а); $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ – б)

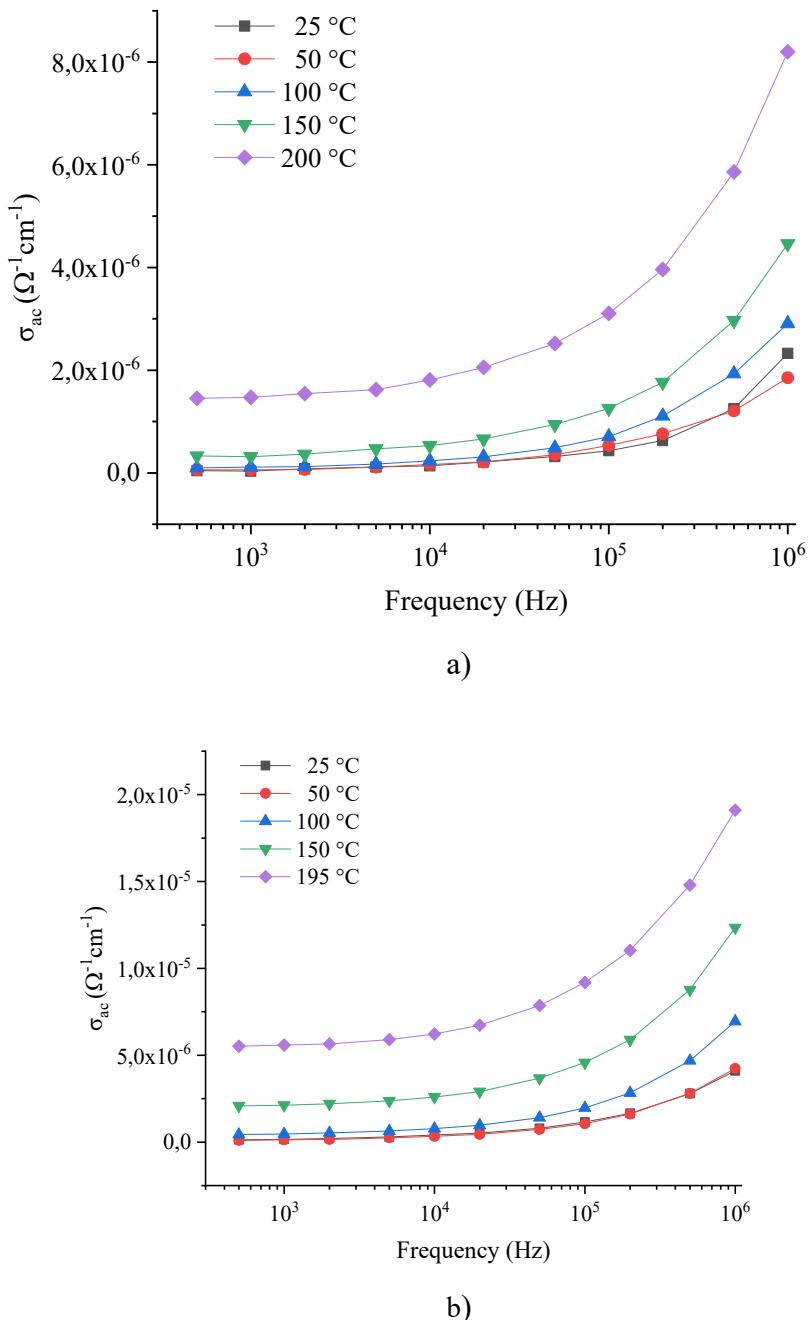


Рис. 8. Частотные зависимости $\sigma(T)$ керамик: $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ – а); $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ – б)

На частотных зависимостях проводимости (рис. 8) просматривается та же тенденция. Заметим, что в области низких частот ($f < 10^4$) проводимость практически не зависит от частоты, а характер ее поведения – как на постоянном токе. Тот факт, что, начиная с 10 кГц, проводимость резко возрастает, свидетельствует о том, что собственные частоты колебаний в этих образцах приходятся на область низких частот. Аналогичное поведение характерно для образцов BiFeO_3 без катионных добавок [16; 17]. Сравнение данных по $\sigma(T)$ керамик $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ и результатов для

BFO из работ [17, 18] показало, что у керамик с добавками кобальта проводимость существенно ниже, т. е. наличие инородных катионов Со в структуре BFO приводит к возрастанию их сопротивления

Выводы

Создание относительно чистых материалов на основе BiFeO_3 и модификация их структуры, фазового состава и свойств путем легирования кобальтом расширяют возможности применения этих материалов при создании компонентов электронной техники.

Нами получены нанопорошки $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.1) методом сжигания глицин-нитратных прекурсоров и образцы керамики на их основе. Примесь силленита, присутствующая в исходных порошках с 5 и 10 % добавками кобальта, исчезает в процессе спекания керамик соответствующих составов. Средний размер кристаллитов в этих материалах (~45 нм) меньше размера антиферромагнитной циклоиды.

Исследования диэлектрических свойств керамик $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (в интервале частот от 500 Гц до 1 МГц и температур 25–200 °C) показали наличие дисперсии значений диэлектрической проницаемости и тангенса потерь. Абсолютные значения и интервал изменения величины диэлектрической проницаемости для керамики состава $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ существенно выше. Проводимость на высоких частотах по сравнению с низкими оказалась выше у обеих керамик. Однако при прочих равных условиях абсолютные значения проводимости у керамики $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ выше. У обеих керамик наблюдается тенденция снижения диэлектрической проницаемости с ростом частоты.

Работа выполнена в рамках Госзадания № FZNZ-2020-0002.

Литература

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. Т. 182, № 6. – С. 593–611.
2. Берзин А.А., Морозов А.И. Обменная связь слоя $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ со слоем феррита висмута: срез (110) // Физика твердого тела. 2017. Т. 59 (7). – С. 1307.
3. Cheng Z.X., Li A.H., Wang X.L. et al. Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. (Reprint). – P. 07E507-1-07E507-3.
4. Shariq M., Kaur D., Chandel V.S. et al. Investigation on multiferroic properties of BiFeO_3 ceramics // Materials Science-Poland. 2013. Vol. 31 (3). – Pp. 471–475.
5. Yan W., Hou Zhi-Ling, Song Bi, Ru-Bin Cui1 and Min Tang. Enhanced magnetization and bias voltage-dependent dielectric properties of Sm-doped BiFeO_3 multiferroic nanofibers. Springer Science Business Media. 2018. – Pp. 10249–10260.
6. Makhdoom A. R. Shah S.M., Tayyeb M., Akhtar M.J., Rafiq M.A. Enhancement of ferromagnetism by suppression of spiral spin structure in Ba doped BiFeO_3 // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2019. Vol. 484. – Pp. 286–290.
7. Quan C., Han Y., Gao N., Mao W., Zhang J., Yang J., Li X., Huang W. Comparative studies of pure, Ca-doped, Co-doped and co-doped BiFeO_3 nanoparticles // Ceramics International. 2016. Vol. 42, № 1. – Pp. 537–544.
8. Grover Sh., Butler K.T., Waghmare U., Grau-Crespo R. Co-Substituted BiFeO_3 : Electronic, Ferroelectric, and Thermodynamic Properties from First Principles // Advanced Theory and Simulations. 2023. Vol. 6, № 10. (Reprint). – P. 2200673–1–2200673–27.

9. Пат. 2641203. Российская Федерация, МПК C01G 29/00, C04B 35/26, B82Y 30/00, B22F 9/24. Способ получения нанопорошка феррита висмута / Алиханов Н.М-Р., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Мурлиева Ж.Х., Садыков С.А., Эмиров Р.М.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»; заявл. 04.05.2016; опубл. 16.01.2018. Бюл. № 2. – 16 с.
10. Турик А.В., Павленко А.В., Махиборода А.В., Резниченко Л.А. Диэлектрическая релаксация, магнитодиэлектрические и магнитоэлектрические взаимодействия в керамике $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ // Физика твердого тела. 2016. Т. 58, № 1. – С. 97–101.
11. Bai L., Sun M., Ma W., Yang J., Zhang J., Liu Y. Enhanced Magnetic Properties of Co-Doped BiFeO_3 Thin Films via Structural Progression // Nanomaterials. 2020. Vol. 10, № 9. (Reprint). – P. 1798–1–1798–13.
12. Xu J.H., Ke H., Jia D.C., Wang W. & Zhou Y. Low-temperature synthesis of BiFeO_3 nanopowders via a sol-gel method // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 472, № 1–2. – Pp. 473–477.
13. Kumar K.S., Ramu S., Sudharani A., Ramanadha M., Murali G. & Vijayalakshmi R.P. Enhanced magnetic and dielectric properties of Gd doped BiFeO_3 : Er nanoparticles synthesized by sol-gel technique // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2020. Vol. 115. (Reprint). – P. 113689–1–113–689–11.
14. Das S., Sahoo R.C. & Nath T.K. Large ferromagnetism and dielectric behaviour in chemically synthesized 10 % Co doped BiFeO_3 multiferroicnanoceramics // Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 11. – Pp. 719–723.
15. Walker J.B. Bulk Ceramic Bismuth Ferrite Substituted with Rare Earths: Synthesis and Characterisation // Materials Science and Engineering. 2016. – Pp. 44–48.
16. Xian T., Yang H., Shen X., Jiang J.L., Wei Z.Q. & Feng W.J. Preparation of high-quality BiFeO_3 nanopowders via a polyacrylamide gel route // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 480, № 2. – Pp. 889–892.
17. Садыков С.А., Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Рабаданов М.Х., Алиханов Н.М.-Р. и др. Влияние термообработки на структуру и свойства нанопорошка BiFeO_3 // ФТТ. 2016. Т. 58, № 5. – С. 929–936.
18. Садыков С.А., Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Алиханов Н.М.-Р. и др. AC-электропроводность керамики BiFeO_3 , полученной методом искрового плазменного спекания нанопорошка // ФТТ. 2017. Т. 59 (9). – С. 1747–1753.

Поступила в редакцию 21 ноября 2023 г.
Принята 12 декабря 2023 г.

UDC 536.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-4-55-67

**Nanostructured Ceramics Based $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ and 0.1);
Structure and Properties Analysis**

**S.Kh. Gadzhimagomedov, A.E. Rabadanova, D.K. Palchaev, Zh.Kh. Murlieva,
M.Kh. Rabadanov, N.M.-R. Alikhanov, R.M. Emirov, Sh.P. Faradzhev**

Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a;
darkusch@mail.ru

Abstract. The samples of nanostructured ceramics based on bismuth ferrite with partial replacement of iron by cobalt were produced. The results of a study of the structure of $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ and $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ceramics, as well as the temperature and frequency dependences of the dielectric constant in the ranges from 25 to 200 °C and from 500 Hz to 1 MHz, respectively, are presented. Both ceramics have a tendency for the dielectric constant to decrease with increasing frequency. The absolute values of conductivity for ceramics with the composition $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ turned out to be higher, other conditions being equal.

Keywords: multiferroics, ceramics, nanopowder, bismuth ferrite, doping, structure, dielectric constant.

*Received 21 November, 2023
Accepted 12 December, 2023*