

تأثیر دمای زیر لایه بر روی خواص نانو ساختاری لایه نیتريد زیر کونیوم

مریم کیانی و محمد رضا تنهایی اهري

گروه فیزیک، دانشگاه آزاد واحد تهران مرکزی، تهران

مجید مجتهدزاده لاریجانی

پژوهشکده تحقیقات کشاورزی پزشکی و صنعتی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، کرج

(دریافت مقاله : ۸۹/۱/۲۳ - پذیرش مقاله : ۸۹/۱۱/۱۰)

چکیده

در این تحقیق تأثیر دمای زیر لایه در محدوده 450°C - 100°C بر خواص ساختاری لایه های نیتريد زیر کونیوم که به روش کندوپاش شعاع یونی روی زیر لایه شیشه وسیلیکون تهیه شده است، مورد بررسی قرار گرفته است. تعیین ضخامت لایه ها با استفاده از آنالیز RBS (طیف پس پراکنندگی رادرفورد) و تعیین فازهای کریستالی با توجه به آنالیز XRD (پراش پرتو X) انجام شده است. نتایج XRD نشان داد که با افزایش دما تا 400°C بر میزان بلوری شدن فاز نیتريت زیر کونیوم افزوده شده ولی در دمای بالاتر، کاهش یافته است. در تمامی دماها جهت [111] فاز نیتريت زیر کونیوم جهت ترجیحی است. نتایج RBS نشان داد که ضخامت لایه ZrN در دماهای بالاتر نسبت به دمای 100°C افزایش یافته که می تواند به دلیل افزایش تشکیل مونومرهای Zr-N برای تشکیل لایه و افزایش اندازه دانه باشد و نیز کاهش ضخامت در دمای 450°C به افزایش چگالی لایه و کاهش اندازه دانه مربوط است.

واژه های کلیدی: نیتريد زیر کونیوم، باریکه پرتو یونی، XRD و RBS.

The effect of substrate temperature on the nano-structural properties of ZrN layer

M. Kiani and M. R. Tanhaie Ahari

Physic Departments, Islamic Azad University, Tehran Central Branch, Tehran, Iran

M. Mojtahedzafteh Larijan

Agricultural Medical and Industrial Research School,

Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI), Karaj, Iran

Abstract

In this study the effect of substrate temperature on the structural properties of zirconium nitride (ZrN) coatings prepared by ion beam sputtering on the glass and silicon substrates was investigated. Rutherford Back Scattering (RBS) and X-Ray Diffraction (XRD) analyses were performed to evaluate the coating thickness and structure respectively. The ZrN coatings presented a preferential crystalline orientation following the [111] axis at all temperatures. RBS results showed an increase in coating thickness with the increase of temperature up to 400°C due to reaction kinetic for the formation of Zr-N monomers. The decrease of thickness at 450°C is probably due to the increase in coating density and decrease in grain size at this temperature.

Keywords: Zirconium Nitride, Ion Beam Sputtering, Coating, XRD, RBS.

E-mail of corresponding author: mmojtahedzadeh@nrcam.org

مقدمه

ساختار نیتريد زیرکونیوم مانند سدیم کلريد (NaCl) مکعبی مرکز سطح (fcc) است. ساختار استوکیومتری ترکیب ZnN تنها حالت پایدار با رنگ طلائی و با خواص الکتریکی فلزی آن می باشد [۱].

دمای ذوب بالا، پایداری شیمیایی و مقاومت در برابر خوردگی باعث شده که نیتريد زیرکونیوم در حوزه های مختلف کاربردی از جمله: در پیوندگر جوزفسون، به عنوان گیت در تکنولوژی ترانزیستورهای MESFET [۲] و به عنوان سد نفوذ در اتصالات p^+/n [۳] و اتصال Cu/Si مورد استفاده قرار می گیرد [۴]. نیتريد زیرکونیوم خواص ساختاری، مکانیکی، اپتیکی و الکتریکی جالبی را آشکار ساخته که از خواص ویژه آن، این است که زمانی که روی فلز نشانداده شود رفتار فلزی و زمانی که روی عایق لایه نشانی شود رفتار شبیه عایق از خود نشان می دهد [۵]. ساختار لایه ZnN با پارامترهای متغیر و با روش های مختلف لایه نشانی، مانند لایه نشانی پالس لیزر و لایه نشانی همراه باریکه یونی [۶]، نیتريد اسیون پلاسما [۷] و لایه نشانی به روش قوس خلا [۱] مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعات تجربی زیادی با توجه به میزان نیتروژن در ساختار نیتريد زیرکونیوم انجام شده [۸ و ۹] که نشان دادند جهت ترجیحی لایه ها صفحه (۱۱۱) می باشد. وابستگی میکروساختار لایه ها با تغییر دمای زیرلایه به روش کندوپاش dc نیز توسط سابرامانیا و همکارانش [۱] بررسی شد. ساختار لایه نیتريد زیرکونیوم و استوکیومتری آن می تواند با دمای زیرلایه در حین لایه نشانی کنترل شود [۱۰].

تهیه لایه نیتريد زیرکونیوم به دلیل اینکه نسبت به حضور اکسیژن بسیار حساس است و همچنین به دلیل عدم پایداری حرارتی اش بسیار مشکل است. در این تحقیق بررسی دمای زیرلایه بر روی خواص نانو ساختاری لایه نیتريد زیرکونیوم، لایه نشانی شده بر روی شیشه و سیلیکون به روش کندوپاش باریکه یونی (IB^1) در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش آزمایش ها

لایه های شیشه و سیلیکونی P(100) در دستگاه آلترا سونیک، در حمام استون و الکل برای مدت ۲۰ دقیقه تمیز شدند، سپس با گاز نیتروژن آنها را خشک کرده، لایه نشانی نیتريد زیرکونیوم، به مدت ۳ ساعت در خلا حدود 10^{-5} Torr برای دماهای مختلف انجام شده است. گازهای واکنشی و کندوپاشی Ar و N_2 به نسبت ۱۲ به ۲۸ در محفظه خلا وارد و با تشکیل پلاسما، با ولتاژ $2/2 kV$ به سمت هدف زیرکونیومی با خلوص (۹۹/۸) گسیل شده اند. هر نمونه به طور جداگانه در دماهای مختلف آزمایش شد. آنالیز RBS در یک محفظه استاندارد بر همکنش تحت محیط خلا که توسط ترکیبی از دو پمپ روتاری و توربو مولکولار تا میزان 10^{-6} mbarr خلا می شود. برای تعیین ضخامت لایه ها و درصد عناصر موجود در هر لایه از طیف سنجی پراکندگ رادرفورد استفاده شده است. نمونه های مورد آنالیز با استفاده از نرم افزار SIMNRA شبیه سازی شده اند. برای تعیین ضخامت لایه ها از چگالی نیتريد زیرکونیوم در حالت بالک استفاده می شود. آنالیز RBS با استفاده از انرژی $2 MeV$ و تحت زاویه 165° درجه انجام گرفت. برای بررسی خواص ساختاری و بلوری نمونه ها از آنالیز پراش پرتو X (XRD) استفاده شد. دستگاه استفاده شده Philips مدل PW1800 با لامپ آندی Cu بوده است. آنالیز XRD با ولتاژ $40 kV$ و جریان $30 mA$ انجام گرفت.

نتایج و بحث

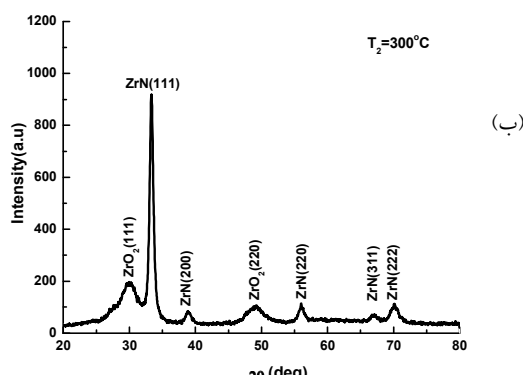
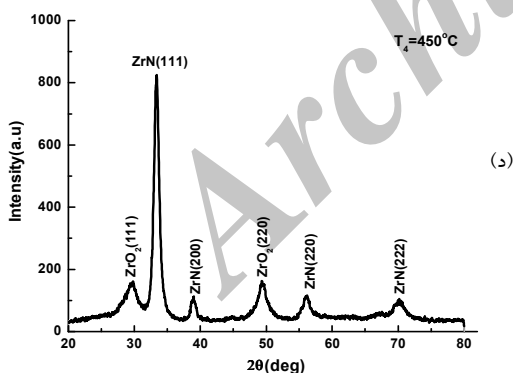
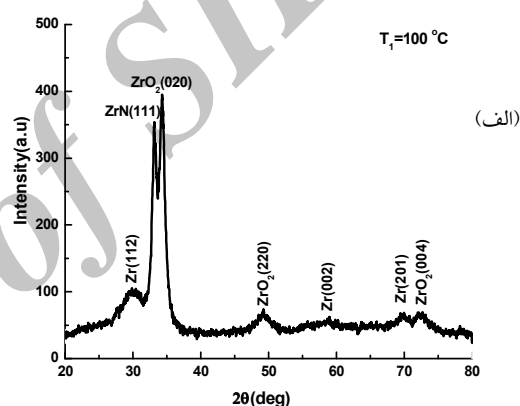
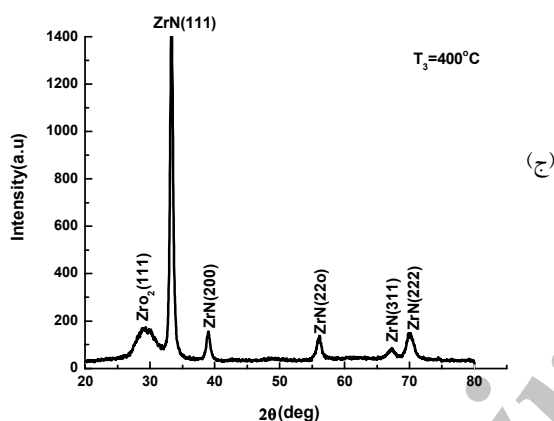
۱. نتایج پراش پرتو- X

نمودارهای XRD مربوط به نمونه های لایه نشانی شده بر روی شیشه، در شکل (۱) نشان داده شده اند. این نمودارها با نرم افزار Origin رسم و برای کم شدن نویز با میانگین ۵ نقطه هموار شده اند. همانطور که از نمودارها مشخص است، تک فاز مکعبی ZnN با ساختار NaCl در جهت های کریستالی [۱۱۱]، [۲۲۰]، [۲۲۲] و [۳۱۱] رشد کرده است. همانطور که در شکل (۱) الف) مشاهده می شود هنگامی که دمای زیرلایه $100^\circ C$ است صفحه (۱۱۱) نیتريد زیرکونیوم شروع به رشد

در عوض بر میزان فاز اکسیدی در لایه افزوده شده است (شکل ۱. د).

با توجه به نتایج طیف XRD می توان گفت که با افزایش دما تا 400°C شدت پیک (۱۱۱) ZrN افزایش یافته و کیفیت فاز نیترات زیرکونیوم بهبود می یابد ولی دردمای بالاتر، بدلیل کاهش شدت این پیک از کیفیت آن کاسته می شود. لازم به ذکر است که در تمامی دماها جهت [۱۱۱] فاز نیترات زیرکونیوم جهت ترجیحی باقی می ماند.

می کند و همزمان پیک دیگری که مربوط به فاز اکسید زیرکونیوم نیز شکل می گیرد. در این دما زیرکونیوم واکنش نیافته هم به صورت فاز جداگانه در روی سطح لایه مشاهده می شود. نمودار شکل (۱. ب) که دردمای زیرلایه 300°C تهیه شده است صفحه ترجیحی را در جهت [۱۱۱] برای فاز نیتريد زیرکونیوم نشان می دهد و پیک مربوط به صفحات (۲۲۰)، (۲۰۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) برای این فاز مشاهده می شود. همچنین پیک های مربوط به صفحات (۱۱۱) و (۲۲۰) از فاز اکسید زیرکونیوم نیز مشاهده می شود.



شکل ۱. طیف XRD از که در دماهای مختلف (الف) 100°C (ب) 300°C (ج) 400°C (د) 450°C .

از طرف دیگر در دماهای بالاتر از 400°C ، فاز زیرکونیوم با تبدیل شدن به فاز نیتريدی، دیگر به صورت مستقل وجود ندارد. جهت ترجیحی با مقایسه بین پارامترهای ترمودینامیکی، مانند انرژی آزاد سطح و انرژی کشش معین می شود [۱]. بنابراین چنین نتیجه می شود که شرایط

با افزایش دمای زیرلایه به 400°C (شکل ۱. ج) بر شدت پیک صفحه (۱۱۱) نیتريد زیرکونیوم افزوده می شود و از شدت و میزان فاز اکسید زیرکونیوم کاسته شده است. در دمای 450°C اگر چه صفحه (۱۱۱) ZrN مشاهده می شود که مجدداً، صفحه ترجیحی است ولی از شدت آن تا حدی کاسته شده است و

جدول ۱. نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه ZrN در دماهای مختلف.

کد نمونه	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
دمای زیر لایه (°C)	۱۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۴۵۰
ثابت شبکه (°A)	۴/۶۸۰	۴/۶۵۲	۴/۶۵۴	۴/۶۳۸
اندازه بلورکها (nm)	۲۰/۴	۲۴/۴	۳۰/۷	۱۶/۸
شدت پیک صفحه (۱۱۱)	۳۵۰/۳۴	۹۱۴/۵۰	۱۳۹۴/۰۳	۸۲۱/۶۴

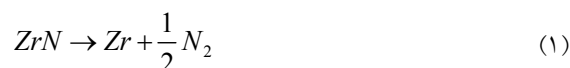
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

وقتی دمای زیرلایه پایین است آدامها تحرک پائینی دارند و تمایل به هسته‌ای شدن و شکل‌گیری جزایر کم شده پس بلورک‌های کوچک به صورت منفرد تولید می‌شود. وقتی دما افزایش می‌یابد تحرک آدامها، بلورک‌ها و مرزدانه بر روی سطح با توجه به مکانیسم انتشار سطحی افزایش یافته و اندازه بلورک‌ها بزرگ‌تر می‌شود [۱]. کاهش اندازه بلورک‌ها مطابق جدول (۱)، در دمای ۴۵۰°C می‌تواند به افزایش میزان غلظت فاز ZrO₂ در لایه مربوط باشد. شاید احاطه شدن خوشه‌های نیتريد زیرکونیوم با ذرات زیرکونیا، عاملی برای کاهش نرخ رشد بلورک‌های نیتريد زیرکونیوم می‌باشد. نمودار آرنیوس مربوط به لگاریتم اندازه بلورک‌ها بر حسب $10^{-3} T^{-1} (k)$ (رابطه ۴) در شکل (۲) نشان داده شده است [۱۳].

$$\ln D = A + \frac{E_a}{KT} \quad (4)$$

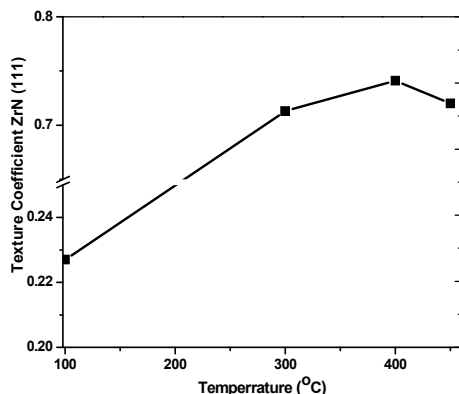
E_a انرژی فعال سازی لازم برای رشد بلورک‌های ZrN درحین رشد، ۷/۲۷kJ/mol تخمین زده شده است. شکل (۳)، تغییرات ثابت شبکه را برحسب دماهای مختلف نشان می‌دهد. در این نمودار مقادیر ثابت شبکه با استفاده از قانون براگ، $a = d(h^2 + k^2 + l^2)$ ، $n\lambda = 2d \sin\theta$ که در آن ثابت شبکه، d فاصله صفحات و (hkl) اندیس‌های میلر هستند، محاسبه شده است. مطابق شکل با افزایش دمای زیرلایه روند عمومی تغییر ثابت شبکه نزولی است یعنی به سمت مقادیر نمونه‌های استاندارد (با توجه به شکل (۳) میل می‌کند. لایه‌های ایجاد شده به روش PVD غالباً به دلیل وجود نقص‌های ساختاری در شبکه کریستالی و در فیلم ایجاد

ترمودینامیکی در دماهای مورد استفاده در این تحقیق برای رشد صفحات (۱۱۱) مناسب تر است. با افزایش دما، انرژی جنبشی اتم‌های جذب سطح شده، افزایش می‌یابد و فرایند پخش سطحی و نیز جابجایی مرز دانه‌ها و سیستیک واکنش بین زیرکونیوم و نیتروژن شدت می‌گیرد. عوامل ذکر شده در بهبود خواص کریستالوگرافی لایه موثرند. در دماهای بالاتر (۴۵۰°C) با مقایسه انرژی آزاد نیتريد زیرکونیوم ($ZrN: -336kJ/mol$) و زیرکونیوم ($ZrO_2: -1080kJ/mol$) متوجه می‌شویم که زیرکونیا نسبت به فاز نیتريد پایدارتر می‌باشد. پیوند زیرکونیوم با نیتروژن به دلیل پایداری حرارتی کمتر می‌تواند با توجه به روابط (۱) و (۲) شکسته شده و موجب تشکیل فاز اکسیدی شود.



کاهش شدت پیک صفحه (۱۱۱) ZrN و افزایش شدت پیک صفحه (۲۲۰) ZrO₂ در دمای ۴۵۰°C می‌تواند با توجه به مطالب فوق توجیه شود. حضور اکسیژن در لایه می‌تواند به دلیل حضور اکسیژن در گازهای زمینه و گازهای مصرفی باشد. نتایج بدست آمده با داده‌های موجود در نوشته‌های سابرامانیا [۱] و بهاوانس واری و همکارانش [۱۱] نزدیک می‌باشد. اندازه بلورک‌ها با استفاده از فرمول شرر [۱۲] (رابطه ۳) که در آن D اندازه بلورک‌ها، λ طول موج اشعه X ، θ زاویه پراکندگی و β پهنای پیک می‌باشد محاسبه می‌شود که در جدول (۱) ارایه شده است.

ایجاد شده می‌باشند. نتیجه بدست آمده در نمودار شکل (۴) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بیشترین ضریب ساختار صفحه مربوط به نمونه در دمای حدود 400°C است.



شکل ۴. ضریب ساختار نمونه ZrN در دماهای مختلف.

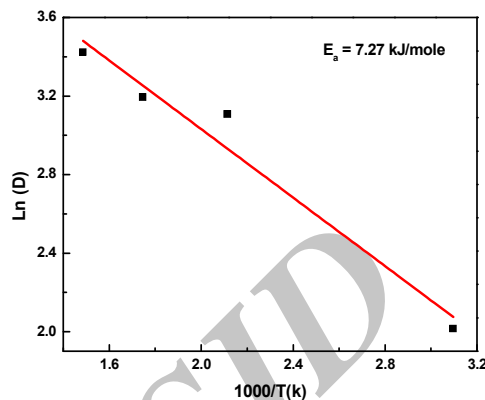
۲. نتایج آنالیز RBS

در شکل (۵) طیف RBS لایه ZrN در دمای 300°C برای نمونه سیلیکونی آورده شده است. مطابق شکل عناصری چون Si, N, O, Zr در نمونه فوق شناسایی شده‌اند. استفاده از اطلاعات شبیه سازی شده ضخامت لایه ها برحسب واحد μm نسبت به دما در شکل (۶) رسم شده است. ضخامت لایه در دماهای بالاتر نسبت به لایه در دمای 100°C افزایش یافته ولی در دمای 450°C دوباره ضخامت لایه کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه در فرآیند لایه نشانی تمامی پارامترها ثابت بوده و فقط دمای زیرلایه تغییر می‌کند می‌توان نتیجه گرفت که آهنگ لایه نشانی به دمای زیر لایه بستگی دارد. بستگی سینتیک واکنش بین Zr و N و نیز هسته بندی به دما، از جمله عواملی هستند که بر آهنگ لایه نشانی تاثیر گذارند.

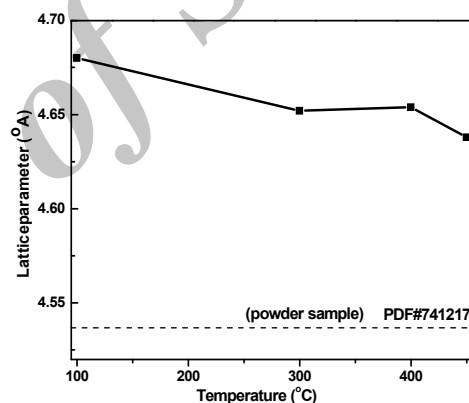
با استفاده از اطلاعات بدست آمده از طیف‌ها و نمودارهای شبیه سازی شده به کمک RBS می‌توان فاکتور P_f نمونه‌ها را محاسبه کرد که معیاری از بهم فشردگی لایه است. فاکتور P_f نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۶) محاسبه می‌شود [۱۴]:

$$P_f = \frac{SAD \times 10^{15}}{D \times N_0 \times \frac{t}{A}} \quad (6)$$

شده دارای تنش می‌باشد که این تنش‌ها موجب انحراف ثابت شبکه از مقادیر استاندارد می‌شوند.



شکل ۲. نمودار آرنیوس اندازه بلورک ها لایه ZrN در دماهای مختلف.



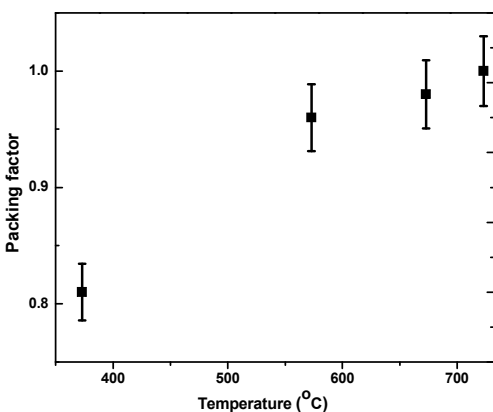
شکل ۳. ثابت شبکه با صفحات (۱۱۱) ZrN در مقایسه با مقدار استاندارد.

دما به دلیل افزایش انرژی جنبشی، با توزیع مجدد اتم‌ها و نیز مرزدهانه‌ها قابلیت کاهش تنش را دارا می‌باشد که این به معنای میل پارامتر شبکه به سمت مقادیر استاندارد می‌باشد [۱]. از طرفی وجود اکسیژن و جایگزین شدن آن به جای نیتروژن، می‌تواند به دلیل خاصیت الکترونگاتیوی بیشتر اکسیژن، موجب کاهش پارامتر شبکه شود. ضریب ساختاری نمونه‌ها در دماهای مختلف با توجه به رابطه (۵) محاسبه شده است:

$$\text{Texture coefficient} = \frac{I_{111}}{\sum_{hkl} I_{hkl}} \quad (5)$$

که در این رابطه I_{111} شدت پیک مربوط به صفحه (۱۱۱) برای نمونه و hkl اندیس میلر برای صفحات مختلف ZrN

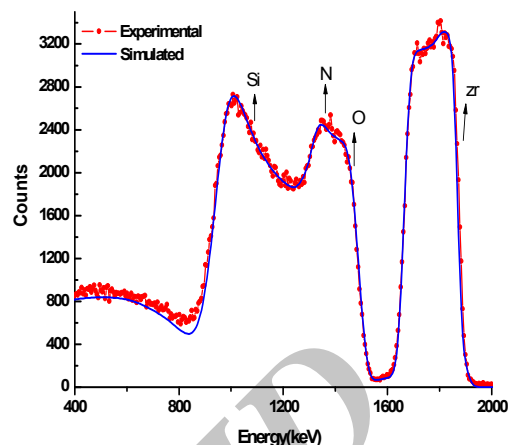
است. از طرفی دیگر پدیده واجذبی اتم‌های نیتروژن از سطح نیز در کاهش ضخامت لایه ZrN موثر است. رفتارهای مشابهی در رشد لایه ZrN با توجه به دمای زیر لایه در تحقیقات علمی گزارش شده است [۱۵].



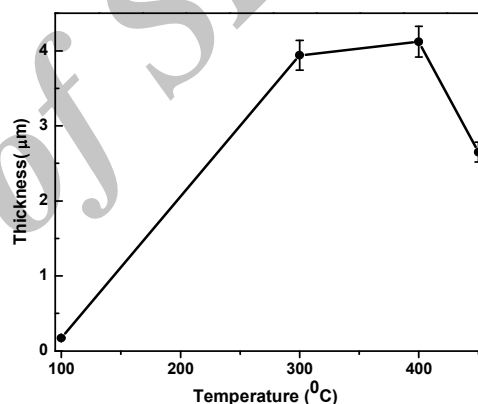
شکل ۷. فاکتور P_f لایه ZrN در دماهای مختلف.

نتیجه گیری

نتایج XRD نشان می‌دهند که دمای زیر لایه نقش مهمی در تشکیل لایه ZrN داراست بطوری که با کنترل دما می‌توان لایه‌ای با کیفیت بالا بدست آورد. با افزایش دما کیفیت لایه افزایش و در دمای 450°C کیفیت پوشش به مقدار کمی کاهش می‌یابد. همچنین نتایج RBS نشان داد که ضخامت لایه ZrN تا دمای 400°C افزایش می‌یابد و در دمای 450°C به دلیل کوچک شدن اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج بدست آمده در محدوده دمایی $100-450^\circ\text{C}$ ، می‌توان اظهار داشت که دمای 400°C شرایط ترمودینامیکی مناسبی را در جهت تشکیل لایه ZrN با کیفیت مناسب ایجاد می‌کند.



شکل ۵. ضریب ساختار نمونه ZrN در دماهای مختلف.



شکل ۶. ضخامت لایه ZrN در دماهای مختلف.

که در آن $\text{SAD} \times 10^{15}$ چگالی پکینگ اتمی شبیه‌سازی شده به وسیله نرم افزار SIMNRA, D, چگالی N ZrN عدد آووگادرو (6.2×10^{23})، t ضخامت لایه (cm) و A وزن اتمی است. با توجه به نمودار شکل (۷) ملاحظه می‌شود که فاکتور P_f نمونه‌ها افزایش پیدا کرده است که این به معنی چگال‌تر شدن و فشردگی بیشتر لایه با افزایش دما است. در رابطه با افزایش ضخامت تا دمای 450°C ، می‌توان تشکیل بیشتر مونومرهای Zr-N را برای تشکیل لایه ZrN بر روی سطح زیر لایه، دلیل اصلی افزایش ضخامت ذکر کرد. به عبارتی دیگر در دماهای ذکر شده شرایط ترمودینامیکی برای تشکیل و رشد لایه ZrN مناسب بوده، لذا ضخامت افزایش می‌یابد. در دمای 450°C کاهش ضخامت به افزایش چگالی لایه و نیز کاهش اندازه بلورک‌ها مرتبط

منابع

1. K. Ashok, B. Subramanian, P. Kuppasami and M. Jayachandran, *Effect of substrate temperature on structural and materials properties of zirconium nitride films on D9 steel substrates*, Crystal Research and Technology, 44(2009)511-516.
2. M. Wautelet, J. P. Dauchot, F. Debal, S. Edart, M. Hecq and J. Mater, *Investigations on non-stoichiometric zirconium nitride*, Journal of Materials Research, 11(4)(1996)825.
3. Y. Igarashi, T. Yamaji and S. Nishikawa, *A New mechanism of failure in silicon P⁺/n junction induced by diffusion barrier metals*, Japanese Journal of Applied Physics, 29(1990)L2337.
4. B. M. Takeyama, T. Itoi, E. Aoyagi and A. Noya, *High performance of thin nano-Crystalline ZrN diffusion barrier in Cu/Si contact system*, Applied Surface Science, 190(2002)450.
5. N. Shimizu, Yo. Nakao, H. kondo T. Suzuki and N. Nishikawa, *Semiconductor device using metal nitride as insulating film*, Justia Patents, Patent Number: 7,256,500,(2007)
6. C. H. Ma, J. H. Huang and H. Chen, *A study of preferred orientation of vanadium nitride and zirconium nitride coating on silicon prepared by ion beam assisted deposition*, Surface and Coating Technology, 289(2000)133-134.
7. A. Straboni. L. Pichon and T. Girardeau, *Production of stable and met stable phases of zirconium nitrides by NH₃ plasma nitrides and double ion beam sputtering of zirconium films*, Surface and Coating Technology, 125(2000)100-105.
8. H. B. Bhuvaneshwari, I. Nithiya Priya, R. Chandramani, V. Rajagopal Reddy and G. Mohan Rao, *Study on Zirconium nitride films deposited by reactive magnetron sputtering*, Crystal Research and Technology, 38, No. 12(2003) 1047-1051.
9. J. H. Huang, C.Y. Hsu and G. Ping Yu, *Effect of nitrogen flow rate on structure and properties of nanocrystalline TiN thin films produced by unbalanced magnetron sputtering*, Surface & Coatings Technology, 196(2004)204-213.
10. D. J. Kim, Y. M. Yu, S. H. Eorn, T. H. Kim, C. S. Go and Y. D. Choi, *Effect of substrate temperature on the phase change of ZnO_{0.40} Mn_{0.60} Se thin films*, Materials Chemistry and Physics, 92(2005)274.
11. H. B. Bhuvaneshwari, I. Nithiya Priya, R. Chandramani, V. Rajagopal Reddy and G. Mohan Rao, *Studies on zirconium nitride films deposited by reactive magnetron*, Crystal Research and Technology, 38, No. 12(2003)1047-1051.
12. A. Khodorov, M. Piechowiak and M. J. M. Gomes, *Structural, electrical and optical properties of indium-tin-oxide thin films prepared by pulsed laser deposition*, Thin Solid Films, 515(2007)7829-7833.
13. J. H. Huang, c-y. Hsu, S.-S.Chen and G. P. Yu, *Effect of substrate bias on the structure and properties of Ion-Plated ZrN on Si and stainless steel substrates*, Material Chemistry and Physics, 77(2002)14-21.
14. M. M. Larijani, Sh. Norouzian, R. Afzalzadeh, P. Balashabadi and H. Dibaji, *Effect of post annealing on micro and nanostructural properties of ZrN films prepared by ion beam sputtering technique on SS304*, Surface & Coatings Technology, 203(2009)2486-2489.
15. M. M. Larijani, Sh. Norouzian, R. Afzalzadeh, P. Balashabadi and H. Dibaji, *Effect of post annealing on micro and nanostructural properties of ZrN films prepared by ion beam sputtering technique on SS304*, Surface & Coatings Technology, 203 (2009) 2486-2489.