



## 研究論文

# 分子動力学シミュレーションによる硬質炭素膜形成メカニズムの解析

村上泰夫, 浜口智志

大阪大学大学院工学研究科 原子分子イオン制御理工学センター

(論文受付: 2009年5月21日 / 論文受理: 2009年8月12日)

硬質炭素膜の堆積過程メカニズムを理解するために、炭化水素系ラジカル  $\text{CH}_3$  および  $\text{CH}$  を水素フリーのアモルファスカーボン基板に照射したときの表面反応に関して、分子動力学シミュレーションを用いて解析した。この解析により、基板表面の吸着率は、本研究で調べた入射エネルギー領域 (2–50 eV) において、 $\text{CH}$  ラジカルの方が  $\text{CH}_3$  ラジカルより常に高いことが確認された。また、 $\text{CH}_3$  または  $\text{CH}$  ラジカルの入射により堆積した炭素膜中に含まれる  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  結合比は、 $\text{CH}_3$  ラジカルを入射した場合の方が  $\text{CH}$  ラジカルの入射した場合に比べて高く、いずれの場合も、入射エネルギー 10–20 eV のエネルギー値で最大値 ( $\text{CH}_3$  ラジカル: 約 0.3,  $\text{CH}$  ラジカル: 約 0.1) を取ることを示された。これらの結果より、より硬質の (すなわち  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  結合比の高い) 炭素膜を形成するためには、堆積の初期段階から炭素原子の単結合形成を補助する役割を担う水素原子を多く供給することが重要であることが明らかになった。

### Keywords:

diamond-like carbon, molecular dynamics simulation, surface reaction, deposition, plasma CVD, hard coating

## 1. はじめに

硬質炭素膜は、アモルファスカーボン膜、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜、ダイヤモンド状炭素膜など様々な名称で呼ばれるが、一般に炭素を主成分とするアモルファス状の膜である [1]。この膜は、高硬度、耐摩耗性、高絶縁性、化学的安定性など優れた性質をもっているため、多岐多様にわたる分野で適用が期待されている。硬質炭素膜の膜特性を決める重要なパラメータとして、膜中に含まれるダイヤモンド構造を示す  $\text{sp}^3$  混成軌道とグラファイト構造を示す  $\text{sp}^2$  混成軌道の比 ( $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ ) がある。この  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  比を用途に応じて制御することが応用上重要である [2]。

硬質炭素膜の用途のひとつとして、ハードディスクの保護膜がある。ハードディスクはその面記録密度をより大きくするために、ヘッドと磁気記録層の距離を小さくする必要があり、硬質炭素膜による保護膜のさらなる薄膜化が重要な課題となっている。現在の膜厚は 2 nm を切るまでに至っている。保護膜に要求される特性は、高硬度、耐摩耗性、高い密着性や表面平滑性などだが、これらの要求を満たすために、硬質炭素膜の形成プロセスの開発が進められてきた [3]。現状のプロセスとして、プラズマ化学蒸着法が用いられているが、この手法は「原料ガス」「電子」「種々の反応生成物」があらゆる組み合わせで相互作用しながら膜を形成するプロセスであるため、膜の形成メカニズムはまだ不明な点が多く残っている [4]。今後も続く薄膜化の要求をクリアするため、さらに生産性を向上させるために硬質炭素膜の形成メカニズムを明らかにすることは重要な課

題のひとつとなっている。ここで、形成メカニズムを明らかにするアプローチとして、各反応に必要なエネルギーやその反応が生じる確率について検証する、あるいは実際のプラズマの発光スペクトルを分析する等といった実験によるメカニズム解析が挙げられる。また一方で、分子シミュレーションと呼ばれるコンピュータを用いた仮想実験による分子間の反応解析も注目され始めている。その理由として、近年の半導体分野の著しい技術革新の恩恵で、コンピュータの解析速度が向上し、机上コンピュータの解析レベルにおいても実験データの裏付けや新しい生産プロセスの開拓にも十分適用できるようになってきているからである。

本研究において、硬質炭素膜のメカニズムの解明するために、分子シミュレーションのひとつである分子動力学手法を用いた検討を行った。

## 2. 分子動力学法の概要

分子動力学法 (Molecular Dynamics method, MD 法) は 2 体、あるいはそれ以上の原子間ポテンシャルの下に、古典力学におけるニュートン方程式を解いて、系の静的、動的安定構造や、動的過程 (ダイナミクス) を解析する手法である。

本研究に用いる分子動力学コードの概要は文献 [5] に与えられている。分子動力学においては、原子間のポテンシャル関数を設定することが非常に重要である。本コードでは、原子間ポテンシャル関数としてよく知られた Stillinger-Weber 型 [6-8] や Brenner 型 [9] と呼ばれるポテ

*Analyses of Hard Carbon Film Formation Mechanisms by Molecular Dynamics Simulations*

MURAKAMI Yasuo and HAMAGUCHI Satoshi

corresponding author's e-mail: murakami.yasuo@canon.co.jp

ンシャル関数を参考に構築した独自のポテンシャル関数を用いている[5]。ポテンシャル関数の差異により、当然、シミュレーション結果がある程度異なってくることは予想されるが、その詳細は、将来の研究課題である。現在まで行ったいくつかのシミュレーション結果を見る限り、Brenner型ポテンシャルを用いた場合と本ポテンシャルを用いた場合とで、シミュレーション結果に本質的に大きな違いはないと考えている。

分子動力学を用いて薄膜の堆積過程の解析を行う系は、基板に粒子を入射することによって膜を堆積させる過渡的な過程を取り扱うので、非平衡系である。基板の平面方向をXY平面とすると、この平面が無限に広がっているとすする周期境界条件を課す。一方の基板の堆積方向のZ軸は、入射粒子の運動エネルギーにより、基板の重心が下に移動しないように、最下層に原子の位置を固定した原子層を配置する。この固定層は、無限大の質量をもつ原子層と解釈することができ、固定層の原子からの力の寄与は外力と考えてもよい。

一般的に、膜が形成されている状況や反応は非常に複雑だが、分子動力学では入射粒子や基板などそれぞれ個別に条件設定し、仮想実験ができるために、複雑な膜形成のメカニズムを解明する手段のひとつとして有効なツールである。

### 3. シミュレーション方法

本節では、シミュレーションの具体的手法について述べる。

#### 3.1 基板について

はじめに入射する粒子を堆積させるための基板作成を行った。基板である水素フリーのアモルファスカーボン膜は、 $2 \times 2 \times 2 \text{ nm}^3$ の立法体とした。水平方向には周期境界を課すが、粒子の入射方向は、最下部から固定層が0.4 nm程度の厚さになるように設定した。膜密度は、これまでの実験結果などをもとにおおよそ $2.0 \text{ g/cm}^3$ になるように作成した。つまり、2 nmの立方空間に800個の炭素を乱数にてランダムに配置し、各粒子の初期速度は乱数を用いてマクスウェルボルツマンの速度分布になるように与え、十分な時間で熱平衡解析を行った後、堆積用基板とした。

#### 3.2 入射粒子について

成膜するための入射粒子は、一般的にプラズマ化学蒸着法による硬質炭素膜の形成において、成膜種とされている $\text{CH}_3$ ラジカル[2, 10]およびCHラジカルを用い、この二つのラジカルを入射粒子として、そのシミュレーション結果を比較した。入射する際のエネルギーは、プラズマ化学蒸着法を対象としているため、5 eVから最大50 eVのエネルギーを設定した[10]。実際には、これらのラジカルは $\text{CH}_3^+$ や $\text{CH}^+$ のイオン種として作用するとも言われているが[11]、本シミュレーションにおいては、荷電粒子間に作用するクーロン力を考慮していないため、中性粒子としての膜堆積に及ぼす効果を検討した。入射粒子種( $\text{CH}_3$ またはCH)の数は300個、つまり単位面積当たりの入射量であるドーズ量は $7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ として、基板に対して垂直方向

に入射した。基板平面上の入射位置は乱数で決定した。 $\text{CH}_3$ またはCHラジカルは、物理的時間で1 psごとに入射するサイクルを繰り返した。計算に用いた時間ステップは0.125 fsである。なお入射1サイクルにおいては、ラジカル入射後に系の全エネルギー一定にする条件(ミクロカノニカル条件)にて800 fs間計算し、残りの200 fsで熱緩和処理を行いながら徐々に温度を下げ、次の入射が始まる前に基板温度を、入射前の温度(初期基板温度)と同じになるように設定した。なお、本研究で用いた初期基板温度はすべての条件において室温(300 K)に設定した。

#### 3.3 評価方法

指定したステップごとに全粒子の位置と速度データを出力させた。吸着率は、基板に吸着できずに反射された粒子とラジカルの入射によりスパッタされた粒子で、かつ基板側からのポテンシャルを感じなくなる距離まで離れた粒子を除去したときのラジカル入射前後の基板側にある原子の数の変化数から計算した。吸着率は、炭素および水素ごとに評価した。ただし、1照射ごとの吸着率は、変化が大きいため10入射ごとの平均値を用いた。

膜特性を表す重要なパラメータとして、膜中に含まれる $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ 比は、指定されたステップごとに出力された位置データをもとに評価を行った。

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 堆積形態と吸着率

$\text{CH}_3$ ラジカルおよびCHラジカルを水素フリーのアモルファスカーボン基板に入射エネルギー20 eVでドーズ量 $7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ で入射したときの堆積形態を、図1(a)に $\text{CH}_3$ ラジカル入射後、図1(b)にCHラジカル入射後の表面の様子を表したシミュレーション結果をそれぞれ示す。両図中の最下層部に見られる黒い大きな球は固定層の炭素原子、灰色の大きな球は基板の炭素原子、白い大きな球は入射した炭素原子を示している。入射した水素原子は黒い小さな球で表している。これらの結果から、CHラジカルの方が $\text{CH}_3$ ラジカルに比べて堆積量が多いことが確認された。今回解析した全入射エネルギー条件(2–50 eV)において、同じ入射エネルギーで比較した場合、CHラジカルの方が堆積量が多いことがわかった。入射エネルギーが20 eV以上の条件では、両ラジカルとも図1(a)と図1(b)のように、基板の中(図の下方向)に入射された炭素原子や水素原子が入り込んでいることが確認された。

両ラジカルを入射したときの、炭素原子および水素原子の基板に対する吸着率について評価した。図2(a)、図2(b)にそれぞれ $\text{CH}_3$ ラジカルとCHラジカルを20 eVで入射したときの入射数(ドーズ量:dose)に対する吸着率の推移を示す。図中の実線は、基板に対する炭素の吸着率、破線は水素の吸着率を示している。これらの結果から、前述の堆積形態で確認されたように、CHラジカルの方が、炭素の吸着率が全体的に高く、堆積量が多い結果が示された。

$\text{CH}_3$ ラジカルは図2(a)に示すように、ドーズ量の増加に対して、炭素の吸着率が減少していく傾向が見られる。さらに、ドーズ量が $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ あたりからは吸着率の

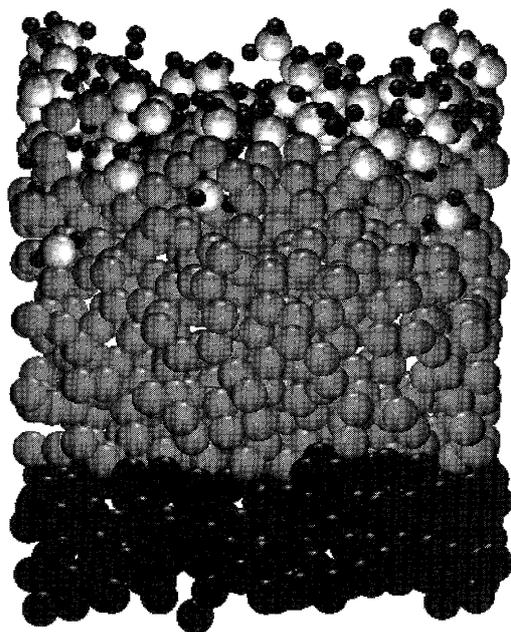


図1 (a).  $\text{CH}_3$  ラジカルを入射エネルギー 20 eV でドーズ量  $7.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$  入射したときの堆積形態。

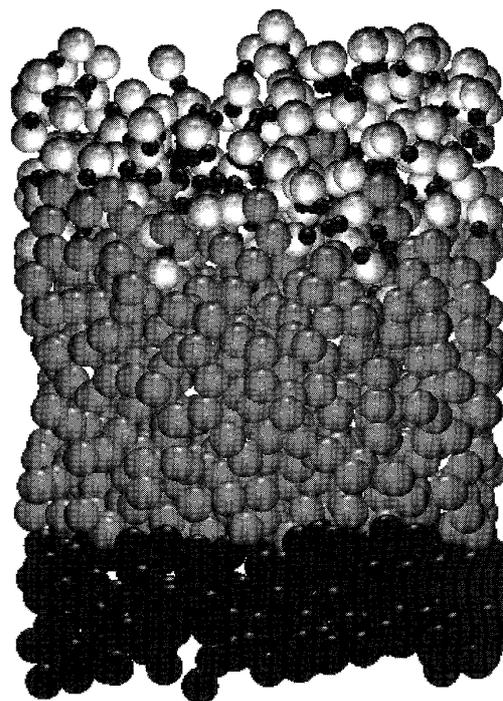


図1 (b). CH ラジカルを入射エネルギー 20 eV でドーズ量  $7.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$  入射したときの堆積形態。

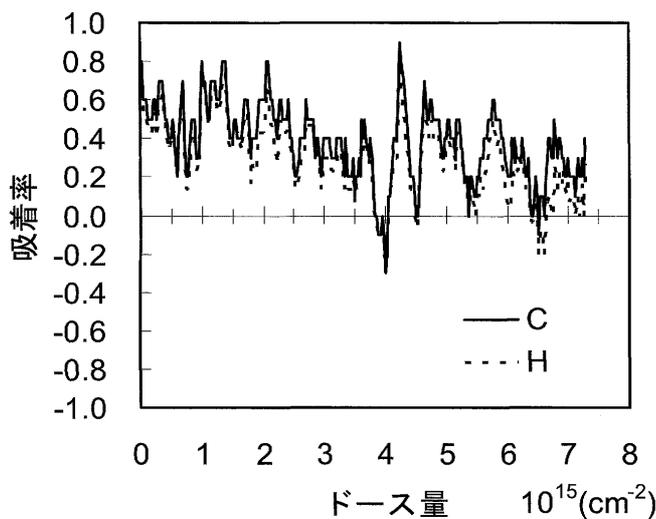


図2 (a).  $\text{CH}_3$  ラジカルを 20 eV で入射したときのドーズ量と吸着率の関係。

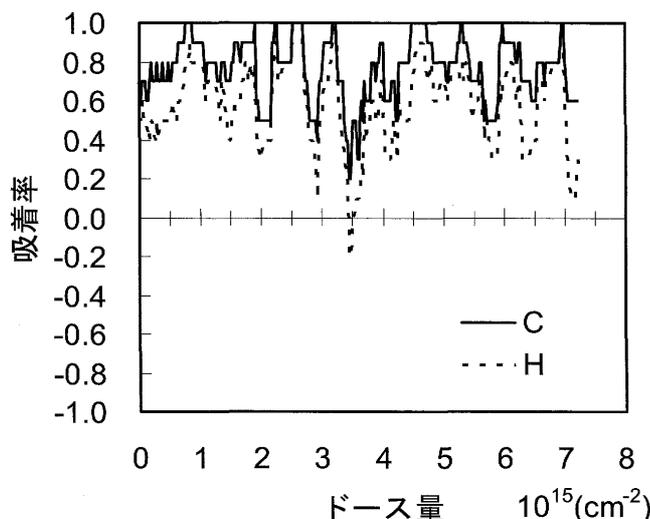


図2 (b). CH ラジカルを 20 eV で入射したときのドーズ量と吸着率の関係。

変化が小さくなる傾向が確認された。 $\text{CH}_3$  ラジカルを用いた場合は、その他の2-50 eVの入射エネルギーでもほぼ同様の傾向が確認された。

一方、CH ラジカルは図2 (b)に示すように、ドーズ量に対する炭素の吸着率の増減傾向は確認できなかった。また、入射エネルギーに対してもほぼ同様に吸着率の増減傾向は確認できなかった。これらの結果は、 $\text{CH}_3$  ラジカルは、不飽和結合がひとつしかないことに起因していると思われる。 $\text{CH}_3$  ラジカルの場合、ドーズ量が増えていくと、より多くの水素が基板の炭素の共有結合を終端する（つまり、表面を被覆する）ために、入射された $\text{CH}_3$  ラジカルが吸着しにくくなることを示していると思われる。水素の基板に対する吸着率は、両ラジカルとも同じ入射数では、炭

素の吸着率に比べて小さくなる傾向が確認された。これは、炭素に比べて水素の方が基板から脱離しやすいことを示している。

$\text{CH}_3$  ラジカルは炭素の吸着率はドーズ量の増加に対して減少し飽和したが、その飽和値を各入射エネルギーでの炭素および水素の吸着率とし、CH ラジカルは全入射数に対する平均値を炭素および水素の吸着率とした場合の、照射エネルギーに対する炭素および水素の吸着率について評価した。それぞれ、図3 (a)に $\text{CH}_3$  ラジカル、図3 (b)にCH ラジカルを照射エネルギーに対する炭素および水素の吸着率の関係を示す。両図を比較すると先述のとおり、本実験条件下の照射エネルギーに対して、CH ラジカルは $\text{CH}_3$  ラジカルよりも炭素および水素とも基板に対する吸着率が高

いことが示される。炭素の吸着率は、両ラジカルとも図3 (a), 図3 (b)のように、照射エネルギーの増加に対して、20 eV までは増加する傾向にあるが、50 eV になるとCH<sub>3</sub> ラジカルの場合は減少し、CH ラジカルではあまり変化しないことが確認された。一方、水素の吸着率は両ラジカルとも照射エネルギーが10 eV までは炭素原子の吸着率とほぼ同じ値を示しているが、20 eV 以上になると、炭素の吸着率に比べて小さくなることが確認された。先述のとおり、ラジカルの入射エネルギーが増加すると、水素原子の脱離が大きくなる傾向にあることがわかった。

図1 (a), 図1 (b)の堆積形態で確認されたように、基板中への炭素および水素原子の注入（炭素と水素の混合層の形成）が見られたので、各原子の深さ分布を確認した。図4 (a)にCH<sub>3</sub> ラジカルを20 eV でドーズ量 $7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ を入射したときの各原子の数密度の深さ分布、図4 (b)に同じくCH<sub>3</sub> ラジカルを50 eV でドーズ量 $7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

を入射したときの各原子数密度の深さ分布を示す。これらの図中の破線は基板の炭素原子、太線は入射された炭素原子、細線は入射された水素原子の各深さにおける原子数密度を示している。この図の横軸は、基板の厚みを表し、深さ0が基板の炭素原子の最下位置とし、値が大きくなる方向（図の右方向）が基板の最表面を示している。図4 (a)の結果より、CH<sub>3</sub> ラジカルの入射エネルギーが20 eV のときに、炭素原子および水素原子が基板中方向へ入り込んでいることが確認された。CH<sub>3</sub> ラジカルの入射エネルギーが50 eV になると、図4 (b)のように、さらに基板への入り込み量が増えることがわかった。またもともと基板を構成していた炭素原子が堆積膜の表面近くまで広がって分布することもわかった。CH ラジカルについてもほぼ同様の傾向が認められた。

#### 4.2 硬質炭素膜の膜特性について

硬質炭素膜において、膜硬度や膜の内部応力などの膜特

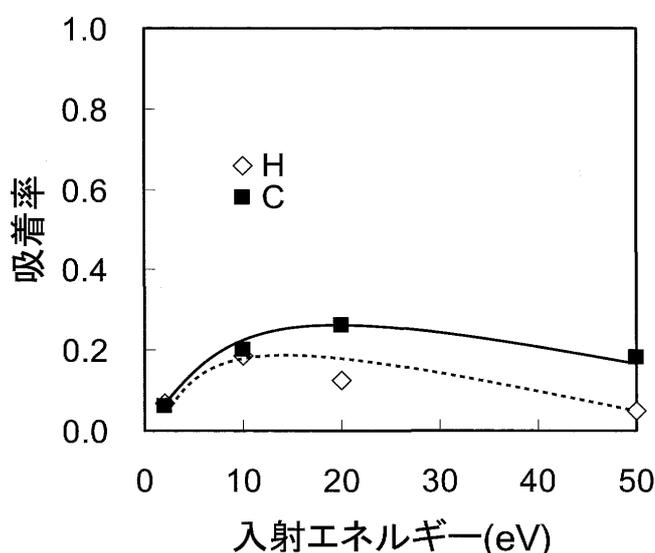


図3 (a). CH<sub>3</sub>ラジカルを照射したときの入射エネルギーと吸着率の関係。

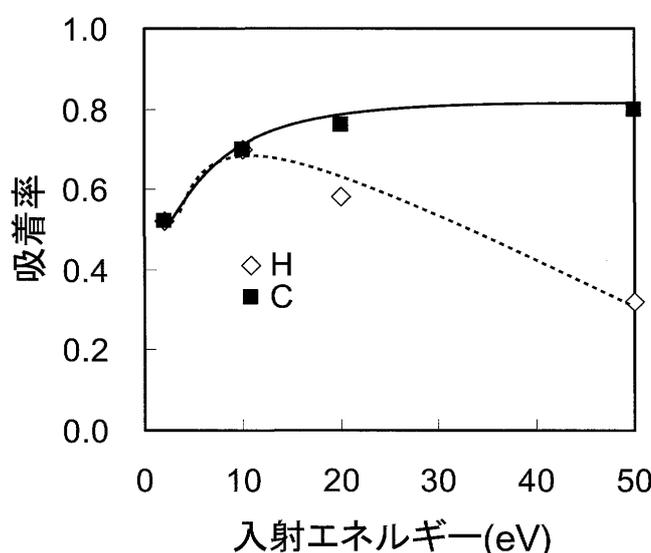


図3 (b). CH ラジカルを照射したときの入射エネルギーと吸着率の関係。

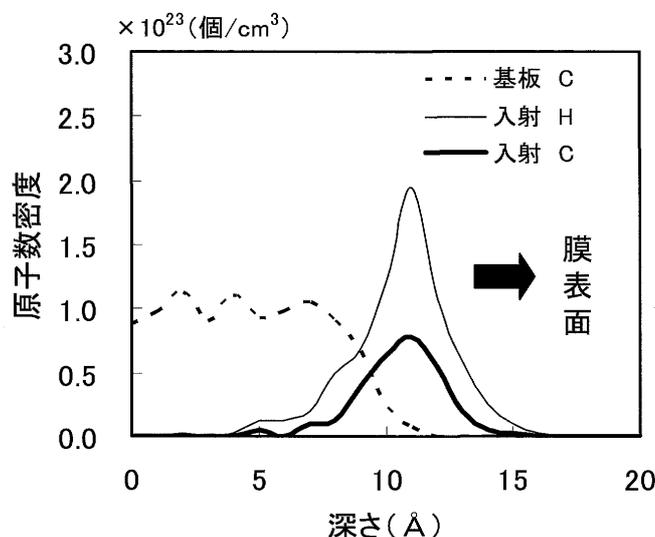


図4 (a). CH<sub>3</sub>ラジカルを入射エネルギー20 eV でドーズ量 $7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  入射したときの原子数密度の深さ分布。

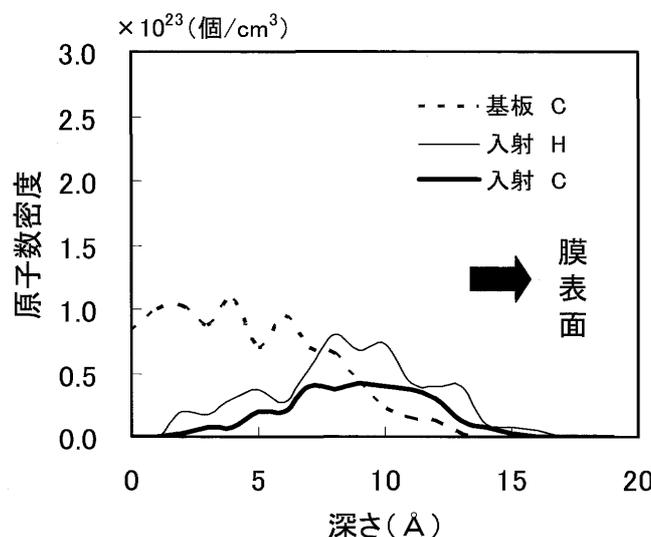


図4 (b). CH<sub>3</sub>ラジカルを入射エネルギー50 eV でドーズ量 $7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  入射したときの原子数密度の深さ分布。

性と関連があるとされているダイヤモンド構造を示す  $sp^3$  混成軌道を持つ炭素原子の数とグラファイト構造を示す  $sp^2$  混成軌道を持つ炭素原子の数の比, つまり  $sp^3/sp^2$  比について検討を行った. はじめにラジカルの入射により新たに基板の炭素原子と形成された結合状態について評価を行った. 図5に初期基板であるラジカルを照射する前の水素フリーアモルファス基板の結合次数の数密度の深さ分布を示している. この図の横軸は, 基板の厚みを表し, 深さ0が基板の炭素原子の最下位置とし, 値が大きくなる方向(図の右方向)が基板の最表面を示している. 図にある結合次数の一重結合はダイヤモンドなどの  $sp^3$  構造を形成するいわゆる  $\sigma$  結合を表し, 1.5重結合はグラファイトやベンゼン環などの  $sp^2$  構造を形成する結合を表している. 二重結合は, エタンに代表されるような二重結合を表している. この図より, 初期の結合状態はほぼ1.5重結合と一重結合で形成されていること示している.

図6(a)に  $CH_3$  ラジカルを20 eVでドーズ量  $7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  を入射したときの炭素原子間の結合次数の数密度の深さ分布を示す. 図6(b)には  $CH$  ラジカルを20 eVで同じくドーズ量  $7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  を入射したときの炭素結合間の結合次数の数密度の深さ分布を示す. 図6(a)の  $CH_3$  ラジカルの入射結果と図5の初期基板の結果を比較すると,  $CH_3$  ラジカルを20 eVで入射したときには, 入射さ

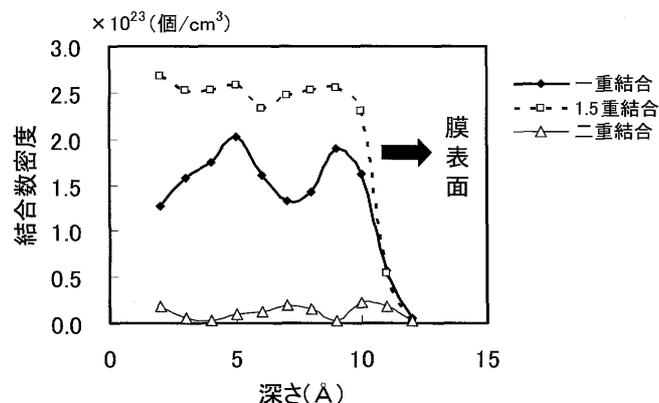


図5 水素フリーアモルファスカーボン基板の結合数密度の深さ分布.

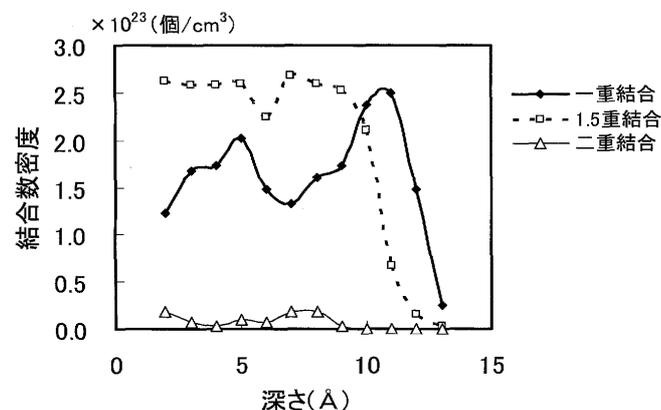


図6 (a).  $CH_3$ ラジカルを入射エネルギー20 eVでドーズ量  $7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  入射したときの結合数密度の深さ分布.

れた炭素原子と基板の炭素原子間で形成される結合のほとんどが一重結合であることがわかった. これは,  $CH_3$  ラジカル入射では, より多くのH原子が基板表面に供給されるため, C原子の共有結合がH原子に終端される割合が高いからである. 一方,  $CH$  ラジカル20 eVを入射した場合には, 図6(b)のように, 一重結合と1.5重結合がほぼ同じ程度に形成されながら膜が堆積していくことがわかった.

ラジカルを  $7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  だけ入射したとき, 基板の炭素原子と入射した炭素原子間で形成された結合次数の比率と入射エネルギーの関係を評価した. 図7(a)に  $CH_3$  ラジカル, 図7(b)に  $CH$  ラジカルを入射した場合の結合次数の比率を示す.

これらの結果から,  $CH$  ラジカルでは2 eVの入射エネルギーにおいても1.5重結合が確認されているのに対し,  $CH_3$  ラジカルを入射したときは, 入射エネルギーが10 eVまではほとんど一重結合しか存在しないことがわかった. しかし, 20 eV以上になると, よりエネルギーの高い結合である1.5重結合が存在することわかった.  $CH$  ラジカルの場合も, 同様にエネルギーの増加に伴って, よりエネルギーの高い結合が形成される傾向にあることがわかった.

図8に両ラジカルをそれぞれ  $7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  入射したときの  $sp^3/sp^2$  比の入射エネルギー依存を示す. この図より,  $CH_3$  ラジカルを入射したときの方が,  $CH$  ラジカルに比べて  $sp^3/sp^2$  比が高く, つまりダイヤモンド構造が形成されやすいことが確認された. また, 両ラジカルとも  $sp^3/sp^2$  比は入射エネルギーに対して, 10–20 eVで最大値をもっていることがわかった. その  $sp^3/sp^2$  比は,  $CH_3$  ラジカルでは10 eVのエネルギーで約0.3を示し,  $CH$  ラジカルは20 eVで約0.1の値を示した.

プラズマCVDにおける  $sp^3/sp^2$  比に及ぼすパラメータの一つとして, 成膜時の基板バイアスが挙げられているが[12], 本研究においては, 照射量が  $7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  程度と少なく, 水素フリーアモルファス基板が  $CH_3$  ラジカルや  $CH$  ラジカルに含有する水素によって, 終端される効果を考慮した基板と堆積膜の界面反応を評価した. 今後, 堆積膜の評価として照射量を増加した検討を行う.

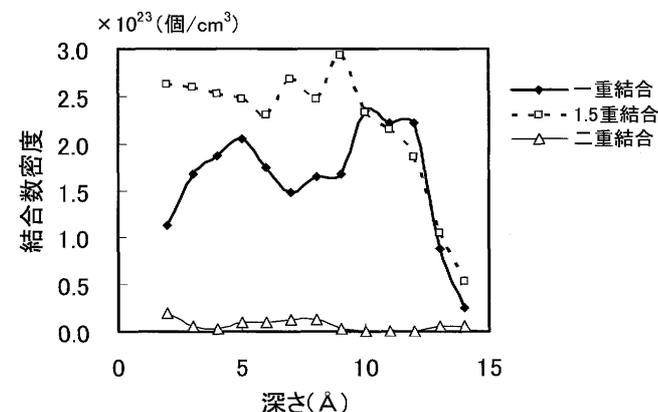


図6 (b).  $CH$ ラジカルを入射エネルギー20 eVでドーズ量  $7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  入射したときの結合数密度の深さ分布.

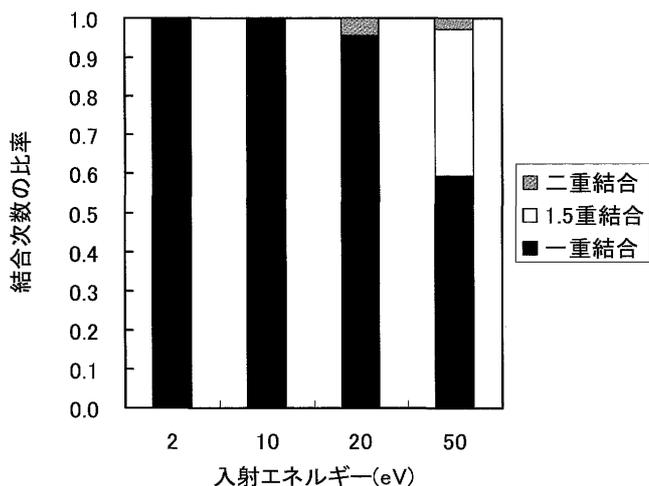


図7 (a). CH<sub>3</sub>ラジカルを入射したときの入射エネルギーと結合次数の割合の関係。

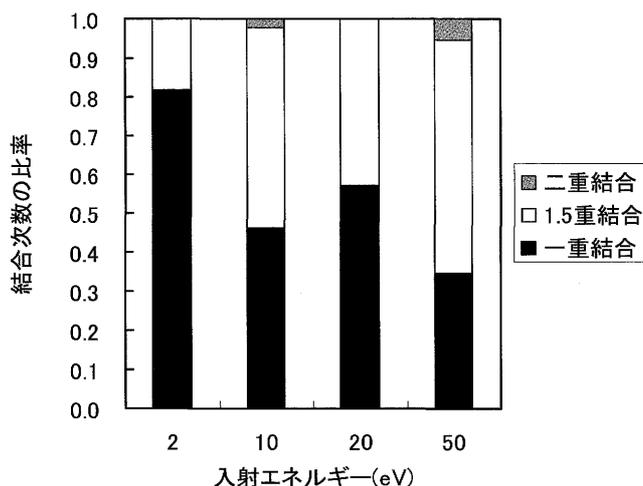


図7 (b). CHラジカルを入射したときの入射エネルギーと結合次数の割合の関係。

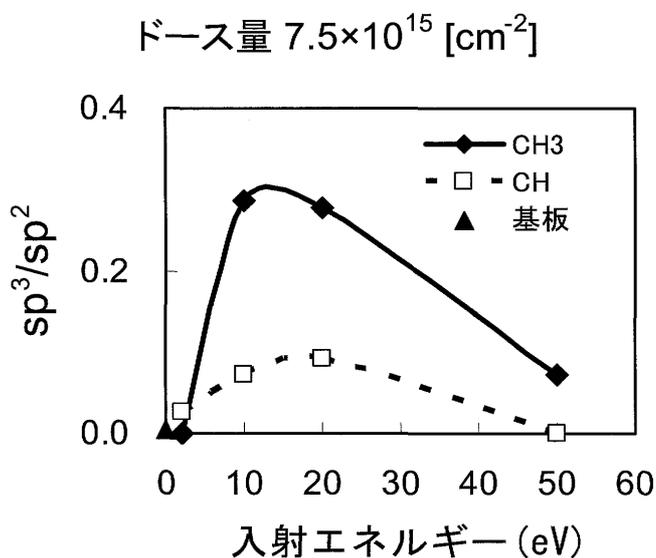


図8 ラジカルを入射エネルギーと sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> 比の関係。

## 5. まとめ

CH<sub>3</sub>ラジカルおよびCHラジカルを水素フリーのアモルファスカーボン基板に2-50 eVのエネルギーで入射したときの、膜堆積メカニズムを分子動力学的手法にてシミュレーション解析した結果、以下のことがわかった。入射するラジカル種や入射エネルギーによって、基板に対する炭素原子および水素原子の吸着率が変化することが確認された。CH<sub>3</sub>ラジカルのように、不飽和結合の数がひとつしかないラジカルを入射した場合は、基板が被覆するに当たって、炭素原子の吸着できる不飽和結合のサイトが減少し、吸着率が低下する傾向があることがわかった。しかしながら、両ラジカルとも入射エネルギーが20 eV以上になると、基板に吸着した水素原子をスパッタや脱離させることがわかった。したがって、CH<sub>3</sub>ラジカルの場合、この水素原子の脱離により、新たに炭素の不飽和結合を形成できることを示しており、入射エネルギーが20 eV以上では、

炭素原子の吸着率が大きくなることがわかった。またこのような水素原子の置換による炭素原子同士の結合は、一重結合を形成していく傾向があるために、ダイヤモンド構造が形成されやすい結果となることがわかった。しかしながら、入射エネルギーが50 eVまで大きくなると、入射原子の基板中への注入効果が大きくなるとともに、水素原子の脱離も頻繁に生じ、基板側の不飽和結合数が増加する。その結果、次数の高い1.5重結合が形成されるために、ダイヤモンド構造が減少することがわかった。また、本研究で得られた結果から、より硬質の(すなわちsp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>結合比の高い)炭素膜を形成するためには、堆積の初期段階から炭素原子の単結合形成を補助する役割を担う水素原子を多く供給することが重要であることが明らかになった。

## 参考文献

- [1] 例えば、齊藤秀俊監修：DLC膜ハンドブック(三報社印刷, 2006)。
- [2] J. Robertson, Surf. Coating Technol. **50**, 185 (1992).
- [3] 渡部 修：IDEMA Japan News **46**, 13 (2002).
- [4] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. **R37**, 129 (2002).
- [5] H. Yamada and S. Hamaguchi, Plasma Phys. Control. Fusion **47**, A11 (2005).
- [6] F.H. Stillinger and T.A. Weber, Phys. Rev. **B31**, 5262 (1985).
- [7] F.H. Stillinger and T.A. Weber, J. Chem. Phys. **88**, 5123 (1988).
- [8] F.H. Stillinger and T.A. Weber, Phys. Rev. Lett. **62**, 2144 (1989).
- [9] D.W. Brenner, Phys. Rev. **B42**, 9458 (1990).
- [10] N. Mutsukura, S. Inoue and Y. Machi, J. Appl. Phys. **72**, 43 (1992).
- [11] Y. Miyagawa, S. Nakao and S. Miyagawa, Surf. Coating Technol. **128-129**, 85 (200).
- [12] J. Robertson, Phys. Stat. sol. (a) **205**, No0, 2233-2244 (2008) /DOI10.1002/pssa.2008979720.