산화 텅스텐 나노막대의 트라이볼로지 특성

김대현 · 한준희* · 송재용* · 안효석**,[†]

서울과학기술대학교 NID융합기술대학원

*한국표준과학연구원

**서울과학기술대학교 국제융합학부

Tribological Properties of Tungsten Oxide Nanorods

Dae-Hyun Kim, Junhee Hahn*, Jae-Yong Song* and Hyo-Sok Ahn**,[†]

Graduate School of NID Fusion Technology, Seoul National University of Science and Technology

*Korea Research Institute of Standards and Science

**School of International Fusion, Seoul National University of Science and Technology

(Received September 15, 2011; Revised November 2, 2011; Accepted November 5, 2011)

Abstract – Friction and wear behavior of tungsten oxide nanorods (TONs) was investigated using friction force microscopy (FFM) employing colloidal probes instead of conventional sharp tips. Vertically well-ordered TONs with 40 nm diameter, 130 nm length and 100 nm pitch width were synthesized on an anodic aluminium oxide substrate using two step electrochemical anodizing processes. The colloidal probe (diameter 20 μm) attached at the free end of tipless cantilever was oscillated(scanned) against a stationary surface of vertically aligned TONs with various scan speeds (1.2 $\mu\text{m/s}$, 3.0 $\mu\text{m/s}$ and 6.0 $\mu\text{m/s}$) and sliding cycles (100, 200 and 400) under normal load of 800 nN. The friction force and wear depth decreased with the increase of the scan speed. Plastically deformed thin layers were formed and sparsely deposited on the worn nanorod surface. The lower wear rate of the TONs with the longer oscillating cycles was attributed to the decreased real contact pressure due to the increase of real contact area between the colloidal probe and the TONs.

Keywords – nanorods(나노막대), FFM(마찰력 현미경), colloidal probe(콜로이드 탐침), friction and wear(마찰과 마멸)

1. 서 론

최근 들어 나노기술의 발달로 인하여 나노패턴 구조물의 제작이 가능해졌으며 특히 나노막대(nanorods)의 기계적, 전기적, 광학적으로 독특하고 다양한 특성으로 인하여 산업분야에서 주목을 받고 있다. 나노막대는 양자크기효과(quantum size effect)로 인하여 벌크 물질과는 다른 특성을 보이는데 나노막대 물질로는 산화아연(ZnO), 산화티타늄(TiO_2), 산화바나듐(VO_2), 산화텅스텐(WO_3), 산화주석(SnO_2), 망간(Mn), 금(Au) 등 투명산화물전도체(transparent conducting oxide)를 비롯해 매우

다양하며 물질 특성에 따라 전기변색소자(ECD, electrochromic devices), 유기태양전지(photovoltaic devices), 전기화학 축전기(electrochemical capacitor), 가스검출장치(gas sensing devices), 바이오 센서(bio-sensor) 분야 등에서 활용되고 있다. 또한 수직으로 정렬된 구조의 나노막대는 표면적 증가 및 구조적 특징으로 고효율의 특성을 보인다. 일반적으로 사용되는 나노막대 제조방식으로 화학증착(chemical vapor deposition), 나노기공 템플릿(template porous nanostructure)을 활용한 방식 등이 있으며 양극산화알루미늄(anodic aluminum oxide) 템플릿을 이용한 제조방식은 5~300 nm의 직경의 기공을 조절할 수 있기 때문에 나노막대 제어에 안

[†]주저자 · 책임저자 : hsahn@seoultech.ac.kr

Fig. 1. SEM images of TONs : (a)top view and (b)cross-sectional view.

정적이다[1,2]. 많은 연구가 되고 있는 나노막대 물질 중 양극산화과정을 거쳐 수직으로 정렬된 산화텅스텐 나노막대는 우수한 슈도커패시터(pseudocapacitor) 특성을 보이고 있으며[3] 가스 검출에 매우 유용하다. 또한 코발트가 도핑된 산화텅스텐 나노막대는 가연성이 있고 독소가 있는 유기 가스 검출에 매우 우수한 특성을 보인다[4]. 하지만 기존의 연구들은 산화텅스텐 나노막대의 전기, 화학, 광학적인 특성만을 고려하였기에 마찰/마멸 특성에 관한 연구는 전무한다. 따라서 본 연구를 통해 산화텅스텐 나노막대의 마찰/마멸 특성을 조사하고자 하였다.

현재 나노 영역의 트라이볼로지 특성 측정을 위해 많은 연구가 진행되고 있으며 가장 널리 사용되고 있는 기술은 원자힘 현미경(atomic force microscope)을 이용한 FFM(friction force microscope)이다[5-10,14,15]. 본 연구에서도 FFM 기술을 활용하였으며 AFM용 상용 탐침을 사용하지 않고 팁이 없는 캔틸레버 끝단에 직경 20 μm 의 보로실리게이트 구를 부착시킨 콜로이드 탐침(colloidal probe)을 사용하여 특정 하중 하에서의 산화텅스텐 나노막대의 마찰 및 마멸거동을 조사하였다.

2. 시험방법

2-1. 시편 제작

실리콘 모재 위에 알루미늄, 텅스텐, 티타늄을 차례대로 증착시킨 후, 양극산화공정(anodization)을 거쳐 나노기공 구조를 가진 산화알루미늄 필름을 제작하였다. 그리고 나노기공을 통해 산화텅스텐이 형성되도록 한 다음, 열처리 후에 산화알루미늄 필름을 에칭함으로써 산화텅스텐 나노막대 구조를 형성하였다[3]. 시험에 사용된 나노막대의 평균 직경, 평균 길이와 평균

간격은 각각 45 nm, 130 nm와 100 nm이었다. Fig. 1은 시험에 사용된 산화텅스텐 나노막대의 SEM 이미지이다.

제작된 산화텅스텐 나노막대의 마찰/마멸시험은 FFM 측정 기술을 이용하였으며 사용된 상용 원자힘 현미경은 XE-70(Parksystem사)이었다. 스캔속도(scan rate)와 스캔횟수(sliding cycle)를 변화시켜 3 μm ×3 μm 크기로 마멸시험을 실시하였다. 그리고 마멸시험 후 비접촉모드(캔틸레버 : AR10- NCHR 10, aspect ratio 1:10, 스프링상수 38 N/m)로 시편의 마멸부위 표면형상을 측정하여 마멸깊이를 구하였다.

2-2. 콜로이드 탐침 수직스프링상수 결정

FFM을 이용한 대부분의 연구에서는 탐침의 선단반경이 20~50 nm인 상용 AFM 탐침을 사용하고 있다[7-10]. 그러나 상용 AFM 탐침을 사용할 경우에는 매우 높은 접촉압력이 발생하여 나노 및 마이크로시스템의 접촉요소에 발생하는 접촉압력과는 매우 큰 차이가 있게 된다. 본 연구에서는 이를 극복하기 위한 방안으로 직경이 20 μm 인 보로실리게이트 구를 캔틸레버 끝에 붙인 콜로이드 탐침을 사용하였다. 시편에 부가되는 하중은 캔틸레버를 휘게 하여 탐침을 통해 수직하중을 인가하므로 정확한 하중의 부가를 위해서는 정확한 캔틸레버의 수직스프링상수(normal spring constant) 값을 알아야 한다. 수직스프링상수 값이 부정확할 경우 수직하중과 마찰력 값이 모두 틀리게 되고 따라서 시험결과와 신뢰도에 심각한 문제가 발생한다. 따라서 콜로이드 탐침을 통해 시편에 특정한 수직하중을 정확히 부가하기 위해서는 신뢰성 있는 콜로이드 탐침의 수직스프링상수(normal spring constant) 결정이 필요하다. AFM 캔틸레버 제조사에서 제공된 스프링상수의 값은 20~100% 정도 실제 값과 차이가 나기 때문에 신뢰할 수 없다. 따라서 본 연구에서 사용하는 콜로이드 탐침에 대해 수직스프링상수를 측정하여 이를 이용하여 정확한 하중을 부가코자 하였다. 캔틸레버의 탐침이 시편과 충분히 떨어진 상태에서 캔틸레버의 움직임은 측정 환경의 온도에 의한 것으로 생각할 수 있으며 캔틸레버의 고유 공진 주파수를 통하여 스프링상수를 구할 수 있다. 식(1)은 이러한 관계식을 나타내고 있다[11]. 본 연구에서는 콜로이드 탐침의 수직 스프링상수를 결정하기 위하여 상용 원자현미경(Asylum Co. MFP-3D)을 사용하였으며 식(1)은 활용 장비에 내재된 thermal method 관련식(식(2))으로 표현할 수 있다. 먼

저 팁이 없는 캔틸레버의 InvOLS (inverse optical lever sensitivity, 캔틸레버의 휨 정도에 대해 포토다이오드에서 발생하는 전압 신호 크기의 역수)를 측정하고 캔틸레버 끝단 부위에 직경 20 μm 의 보로실리게이트 구를 부착시킨 후, 콜로이드 탐침의 InvOLS를 측정하였다. 같은 캔틸레버임에도 불구하고 두 값은 상이하게 나타나는데 이는 부착된 보로실리게이트 구로 인해서 InvOLS 측정 시, 캔틸레버의 유효길이가 짧아지기 때문이다. 따라서 식(2)을 보정한 계산식이 필요하다. 식(3)은 콜로이드 탐침의 스프링상수를 결정하는 변형식이고 식(4)는 식(3)을 간단하게 표현한 식이다. 식에서 χ 는 팁이 없는 캔틸레버가 허공에 있을 때 측정된 InvOLS값과 실리콘 또는 유리 와 같이 단단한 표면에 접촉한 상태에서 측정된 InvOLS값의 상대비이다. 이는 실험적으로 1.09에 가깝다[12].

$$k = \frac{k_B T}{\langle q^2 \rangle} \quad (1)$$

$$k = \frac{k_B T}{\langle \delta V^2 \rangle \chi^2 \text{InvOLS}_{\text{contact}}^2} \quad (2)$$

$$k_{cp} = \frac{k_B T}{\langle \delta V^2 \rangle \chi^2 \text{InvOLS}_{il}^2 \text{InvOLS}_{cp}^2} \quad (3)$$

$$k_{cp} = k_{il} \left(\frac{\text{InvOLS}_{il}}{\text{InvOLS}_{cp}} \right)^2 \quad (4)$$

k_B : Boltzmann's constant
 T : Absolute temperature
 q : The displacement of the oscillator
 k_{cp} : Spring constant of colloidal probe
 k_{il} : Spring constant of tipless cantilever
 δV : Resonant amplitude at free oscillation
 InvOLS_{cp} : Inverse of optical lever sensitivity of colloidal probe
 InvOLS_{il} : Inverse of optical lever sensitivity of tipless cantilever

Fig. 2는 자체 제작된 콜로이드 탐침의 SEM 이미지이다. 제작된 콜로이드 탐침 10개에 대해 식(4)에 의해 계산된 수직 스프링상수 값과 NFC(Nano force calibration) [13]로 측정된 수직 스프링상수 값을 비교해 본 결과, 7% 내외의 오차를 보였다. 상기한 식을 이용해서 구한

Fig. 2. SEM images of colloidal probe : (a) side view and (b) top view.

Fig. 3. Scheme of the measurement of friction force.

콜로이드 탐침의 스프링 상수는 14.36 N/m이었다.

3. 시험 결과 및 고찰

3-1. 스캔횟수, 스캔속도 vs. 마찰력

스캔속도에 따른 마찰력 변화를 확인하기 위하여 스캔속도를 1.2, 3.0 그리고 6.0 $\mu\text{m/s}$ 로 변화시켰다. 상대적으로 빠른 스캔속도를 주로 다루었던 기존의 논문들과 달리 본 연구에서는 상대적으로 매우 느린 스캔속도를 선택하여 마찰거동을 확인하고자 하였다. 시험은 속도별로 5회 실시하였으며 모든 시험에서 수직 하중은 800 nN로 일정하게 유지하였다. 800 nN은 시험에 사용한 콜로이드 탐침으로 적용할 수 있는 최대 수직 하중이었다. 마찰력은 스캔방향 좌측에서 우측일 때 (trace direction)의 포토다이오드의 시그널 (volts)과 스캔방향이 우측에서 좌측일 때 (retrace direction)의 포토다이오드의 시그널 차이 (TMR, trace signal minus retrace signal)로 표현하였다[10,14](Fig. 3).

Fig. 4에 800 nN 하중 하에서 스캔속도에 따른 마찰력 변화를 왕복동접촉사이클의 변화에 따라 나타내었다. 왕복동접촉사이클 일부 구간(10~30 cycles)에서 스캔속도 3.0 $\mu\text{m/s}$ 와 6.0 $\mu\text{m/s}$ 의 마찰력이 역전이 되었지만 이는 산화텅스텐 나노막대의 표면 거칠기와 이 물질에 따른 편차에 기인한 것이라 판단된다.

Fig. 4. Friction force related to various scan rates at 100 cycles.

콜로이드 탐침과 시편 사이의 마찰력은 접촉이 시작되면서 모든 스캔속도에서 매우 높은 값들이기 초기 단계를 거치나 스캔횟수 10회 이후에는 급격히 감소해 안정된 정상상태의 값을 보였으며 스캔속도가 빠를수록 시편과 탐침 사이의 마찰력은 상대적으로 작아지는 것으로 측정되었다. 이는 스캔속도 증가에 따라 마찰력이 증가하게 된다는 기존의 논문 결과와 상반되는 결과이다[9]. 선행 연구에서는 반경 10 nm 내외인 AFM 탐침을 이용해 0.1 ~ 100 mm/s의 매우 빠른 스캔속도로 마멸시험을 하였으며 속도에 따라 마찰이 증가하였고 또한 이에 따라 마멸량도 증가한다고 보고하였다. 이처럼 빠른 스캔속도에서 마찰이 증가하는 것은 두 물질의 경계면에 존재하는 모세관 힘(capillary force)에 의한 점착(stiction)과 마멸입자에 의한 연마(abrasive wear) 그리고 열에 의한 tribochemical reaction에 기인한 것이라고 보고하였다. 또한 마멸입자들이 경계면에서 연삭마멸을 가속화시킨다고 밝혔다. 하지만 본 연구에 적용된 스캔 속도는 상대적으로 매우 낮은 영역(1.2 ~ 6.0 μm/s)이었으며 시험에 사용된 산화텅스텐 나노막대는 직경 45 nm, 길이 130 nm 그리고 나노막대의 평균 간격이 100 nm인 나노구조 형태를 가지고 있다. 따라서 많은 마멸입자가 시편과 탐침의 경계면에 존재하지 않고 텅스텐 나노막대 간격 사이로 끼어 들어가 실질적으로 마멸입자에 의한 연마는 심하게 발생하지는 않는 것으로 판단된다. 또한 시험 전후의 콜로이드 탐침의 표면성분을 분석한 EDX 결과를 보면 시험 전과 마찰접촉 후의 보로실리케이트

Fig. 5. Chemical composition of the colloidal probe surface using EDX : (a) as-prepared and (b) worn surface.

구의 표면에서 화학성분의 차이를 발견할 수 없어 tribochemical reaction 현상은 발생하지 않은 것으로 보인다(Fig. 5).

Fig. 6은 산화텅스텐 나노막대 시편의 마멸부위를 관찰한 SEM 사진이다. 왕복동접촉사이클 초기부터 연삭 작용을 하다 부러진 산화텅스텐 나노막대와 마멸입자가 나노막대 사이에 존재하는 것을 확인할 수 있었으며(Fig. 6 (a)) 왕복동접촉사이클 10회 이전에 마멸된 나노막대 입자들이 반복된 접촉을 통해 하중과 마찰열에 의해 소성변형 되어 매우 얇은 평판모양으로 변형하여 여러 개의 나노막대에 걸쳐 붙어 있는 것을 볼 수 있었다(Fig. 6 (b)). 이러한 소성변형은 시험 초기 단계에서 마찰력이 급격히 감소한 후 일정하게 유지되는 이유가 된다. Fig. 1(b)에 의하면 나노막대의 직경

(a)

(b)

(c)

Fig. 6. SEM images of TONs : (a)~(c) Worn surface after wear tests with 1, 10 and 200 cycles, respectively at 1.2 $\mu\text{m/s}$ and 800 nN.

이 깊이방향으로 내려갈수록 커지는 것을 알 수 있는데 200 싸이클 시험의 경우 지속적인 마멸에 의해 산화텅스텐 나노막대의 평균직경이 45 nm 정도가 되는 깊이까지 마멸되었음을 관측할 수 있었다(Fig. 6 (c)).

3-2. 스캔횟수, 스캔속도 vs. 마멸깊이

스캔횟수에 따른 마멸깊이의 변화를 조사하기 위해

Fig. 7. AFM images of worn surfaces and line scan of representative wear depth : (a) 6.0 $\mu\text{m/s}$, 100 cycles, (b) 6.0 $\mu\text{m/s}$, 200 cycles and (c) 6.0 $\mu\text{m/s}$, 400 cycles.

스캔횟수를 100, 200, 400회로 변화시켜 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 면적에 대해 마멸시험을 실시하였으며 스캔속도 (1.2 $\mu\text{m/s}$, 6.0 $\mu\text{m/s}$)에 따른 마멸깊이도 함께 비교하였다. 마멸깊이 측정은 마멸시험 이후, 비접촉모드 (Cantilever : AR10-NCHR_10, scan size : $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$, scan rate : 0.1 Hz)로 측정한 표면형상 이미지를 통해 결정하였으며 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 인 마멸부위 중 가장 깊게 마멸된 위치에서 line profile을 구해 그 평균 깊이와 마멸이 되지 않은 부위의 평균 높이의 차이로 마멸깊이를 나타내었다. Fig. 7과 Fig. 8은 각각 스캔 속도 6 $\mu\text{m/s}$ 일 때 스캔횟수에 따른 마멸깊이 line profile 이미지와 마멸부위의 3차원 이미지이다.

Fig. 9에 스캔속도, 스캔횟수와 마멸깊이의 상관관계를 나타내었다. 스캔속도가 1.2 $\mu\text{m/s}$ 일 때 마멸깊이는 스캔횟수 100회와 400회에서 각각 32.4 nm와 49.9 nm이었으나 스캔속도가 6.0 $\mu\text{m/s}$ 일 때에는 마멸깊이가 스캔횟수 100회와 400회에서 각각 22.2 nm와 32.4 nm

Fig. 8. AFM 3D images of TONs surface after wear tests : (a) 6.0 $\mu\text{m/s}$, 100 cycles, and (b) 6.0 $\mu\text{m/s}$, 400 cycles.

Fig. 9. Wear depth vs. sliding cycles at different scan rates.

이었다. 스캔횟수 증가에 따라 마멸깊이 역시 증가하는 경향을 보였다.

스캔횟수가 증가할수록 마멸깊이가 증가하는 경향을

보이나 스캔횟수 증가율에 비해 마멸깊이로 표현한 마멸율은 낮게 증가하였다. 이는 반복된 마찰로 인해 콜로이드 탐침이 마멸되어 나노막대와의 유효접촉면적이 증가되었고 이에 따라 실접촉압력이 낮아지는 현상이 일부 기인하는 것으로 판단된다. 접촉면적과 응착력(adhesion)은 비례적인 관계에 있으며 응착력은 나노스케일 하중시험에서 마찰에 영향을 주는 주된 요소 중 하나이다[7,15].

4. 결 론

산화텅스텐 나노막대의 마찰/마멸 거동을 살펴보기 위해 직경 20 μm 의 보로실리게이트 구를 부착시킨 콜로이드 탐침으로 800 nN의 일정한 수직하중으로 접촉한 상태에서 다양한 스캔속도(1.2, 3.0, 6.0 $\mu\text{m/s}$)와 스캔횟수(100, 200, 400회)로 마멸시험을 시행하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 스캔속도에 따라 상대적인 마찰력은 감소하는 경향을 보였으며 마멸깊이 역시 감소하는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 산화텅스텐 나노막대의 구조적인 특성과 마멸시험 동안 경계면에서 발생한 마찰열에 의해 소성 변형된 나노막대 입자 형태에 기인한다고 판단된다. 본 연구에서는 스캔속도가 1.2 ~ 6.0 $\mu\text{m/s}$ 로 한정되었지만 스캔속도에 따른 산화텅스텐 나노막대의 마찰거동변화를 확립하기 위해서 추후 보다 넓은 범위의 스캔속도에서 마멸시험이 필요하다.

2. 스캔횟수가 증가할수록 마멸깊이가 증가하는 경향을 보이나 스캔횟수 증가율 보다 낮게 증가하였다. 이는 콜로이드 탐침의 마모로 증가된 유효 접촉면적과 이에 따른 실접촉압력의 저하로 마멸율이 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

3. 콜로이드 탐침을 이용한 FFM 측정기술이 산화텅스텐 나노막대와 같은 나노구조 표면의 마찰/마멸 특성 규명에 효과적임을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. J. Y. Chun and J. W. Lee, "Various Synthesis Methods for One-dimensional Semiconductor Nanowires/Nanorods and their Application in Photovoltaic

- Devices", *European Journal of Inorganic Chemistry*, pp. 4251-4263, 2010.
2. C. S. Blackman, X. Correig, V. Katko, A. Mozalev, I. P. Parkin, R. Alcubilla and T. Trifonov, "Templated Growth of Tungsten Oxide Micro/Nanostructures using Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition", *Materials Letters*, Vol. 62, pp. 4582-4584, 2008.
  3. S. H. Park, J. Y. Song, H. M. Park and H. Yu, "Template-assisted Growth of Tungsten Oxide Nanorods on Substrates and Their Electrochemical Properties", *Materials Research Society*, Vol. 1258, 2010.
  4. X. Shen, G. Wang and D. Wexler, "Large-scale Synthesis and Gas Sensing Application of Vertically Aligned and Double-sided Tungsten Oxide Nanorod Arrays", *Sensors and Actuators B*, Vol. 143, pp. 325-332, 2009.
  5. C. Ascoli, F. Dinelli, C. Frediani, D. Petracchi, M. Salerno, M. Labardi, M. Allegrini and F. Fuso, "Normal and Lateral Forces in Scanning Force Microscopy", *Journal of Vacuum Science Technology B*, Vol. 12, No. 3, pp. 1642-1645, 1994.
  6. L. Y. Lin, J. M. Seo, M. C. Jeong, K. J. Koo, D. E. Kim and J. M. Myoung, "Wear Rate of Vertically Grown ZnO Nanowires Sliding Against Steel Microsphere", *Materials Science and Engineering A*, 460-461, pp. 370-376, 2007.
  7. E. S. Yoon, S. H. Yang, H. G. Han and H. S. Kong, "An Experimental Study on the Adhesion at a Nano-contact", *Wear*, Vol. 254, pp. 974-980, 2003.
  8. D. Marchetto, A. Rota, L. Calabri, G. C. Gazzadi, C. Menozzi and S. Valeri, "AFM Investigation of Tribological Properties of Nano-patterned Silicon Surface", *Wear*, Vol. 265, pp. 577-582, 2008.
  9. B. Bhushan and K. J. Kwak, "Velocity Dependence of Nanoscale Wear in Atomic Force Microscopy", *Applied Physics Letters*, Vol. 91, 163113, 2007.
  10. N. S. Tamble and B. Bhushan, "A New Atomic Force Microscopy Based Technique for Studying Nanoscale Friction at High Sliding Velocities", *Journal of Physics D*, Vol. 38, pp. 764-773, 2005.
  11. J. L. Hutter and J. Bechhoefer, "Calibration of Atomic-force Microscope Tips", *Review of Scientific Instruments*, Vol. 64, No. 7, pp. 1868-1973, 1993.
  12. D. A. Walters, J. P. Cleveland, N. H. Thomson, P. K. Hansma, M. A. Wendman, G. Gurley and V. Elings, "Short Cantilevers for Atomic Force Microscopy", *Review of Scientific Instruments*, Vol. 67, No. 10, pp. 3583-3590, 1996.
  13. M. S. Kim, J. H. Choi, J. H. Kim and Y. K. Park, "Accurate Determination of Spring Constant Atomic Force Microscope Cantilever and Comparison with Other Methods", *Measurement*, Vol. 43, pp. 520-526, 2010.
  14. S. Bistac and A. Galliano, "Nano and Macro Tribology of Elastomers", *Tribology Letters*, Vol. 18, No. 1, pp. 21-25, 2005.
  15. E. S. Yoon, R. A. Singh, H. J. Oh and H. S. Kong, "The Effect of Contact Area on Nano/micro-scale Friction", *Wear*, Vol. 259, pp. 1424-1431, 2005.