

## Penumbuhan ZnO Rods Terdoping CeO<sub>2</sub> Pada Substrat Kaca Menggunakan Metode Hidrotermal

### Growth of CeO<sub>2</sub>-doped ZnO Nanorods on Glass Substrates using Hydrothermal Method

Rina Dewi Mayasari\*, Hanif Yuliani, Yelvia Deni, Masmui, Jarot Raharjo dan Ratno Nuryadi

*Pusat Teknologi Material, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi, Gedung 224, Kawasan Puspiptek, Tangerang Selatan, Banten, 15314, Indonesia*

#### Artikel histori :

Diterima 25 April 2019  
Diterima dalam revisi 18 Juni 2019  
Diterima 24 Oktober 2019  
Online 31 Oktober 2019

**ABSTRAK:** Seng oksida (ZnO) rods murni dan terdoping serium oksida (CeO<sub>2</sub>) telah ditumbuhkan di atas substrat kaca dengan menggunakan metode hidrotermal. Penumbuhan ZnO rods memiliki dua tahapan proses utama, yaitu pelapisan *seed* (pembenihan) dan penumbuhan rods. Rasio konsentrasi Ce/ZnO adalah sebesar 1%, 5%, dan 10%. Efek dopan CeO<sub>2</sub> pada struktur dan morfologi ZnO rods dianalisa dengan X-ray diffraction (XRD), *scanning electron microscope* (SEM), *energy dispersion X-ray* (EDX), dan *Fourier transform infrared* (FTIR). Spektrum XRD dari ZnO rods murni dan terdoping CeO<sub>2</sub> memiliki fasa *hexagonal wurtzite* ZnO dengan tiga puncak tertinggi pada bidang kisi (100), (002), (101), serta fasa *face-centered cubic* CeO<sub>2</sub> pada bidang kisi (111) dan (200). Hasil analisis SEM mengonfirmasi bahwa bentuk ZnO murni dan terdoping CeO<sub>2</sub> adalah gumpalan *hexagonal flower-like rods*. Penambahan CeO<sub>2</sub> telah menggeser puncak spektrum FTIR ZnO murni dari 729 cm<sup>-1</sup> menjadi ~780 cm<sup>-1</sup>.

**Kata Kunci:** CeO<sub>2</sub>;ZnO rods;kaca;hidrotermal;hexagonal flower-like

**ABSTRACT:** Pure and cerium oxide (CeO<sub>2</sub>)-doped zinc oxide (ZnO) rods have been successfully grown on glass substrates using hydrothermal method. Growth of ZnO nanorods has two main processes, i.e. deposition of seed layer and growth of rods. The concentration ratios of Ce/ZnO are of about 1%, 5%, and 10%. The effect of CeO<sub>2</sub> dopan on the structural and morphology of ZnO nanorods were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersion X-ray (EDX), and Fourier transform infrared (FTIR). The XRD spektrum on pure and CeO<sub>2</sub>-doped ZnO rods have hexagonal wurtzite structure with three highest peaks on the lattice of (100), (002), and (101), and face-centered cubic CeO<sub>2</sub> phase on the lattice of (111) and (200). Analysis result of SEM confirmed that pure and CeO<sub>2</sub>-doped ZnO rods formed agglomeration of hexagonal flower-like rods. The addition of CeO<sub>2</sub> shifted ZnO peaks of FTIR spectrum from 729 cm<sup>-1</sup> to ~780 cm<sup>-1</sup>.

**Keywords:** CeO<sub>2</sub>;ZnO rods;glass;hydrothermal;hexagonal flower-like

#### 1. Pendahuluan

Dalam satu dekade terakhir, logam tanah jarang (LTJ) terdoping pada material seng oksida (ZnO) telah menarik perhatian peneliti karena sifat optik dan elektroniknya yang unik (Lang et al., 2010). ZnO merupakan material semikonduktor yang memiliki energi *band-gap* lebar (3.37 eV), energi pengikat eksiton tinggi (60 meV), resistivitas terkontrol pada rentang 10<sup>-3</sup>-10<sup>-5</sup> Ω-cm, stabilitas elektrokimia tinggi, tidak beracun, dan sangat berlimpah di alam (Fangli et al., 2010). Sebagai material dopan, LTJ oksida CeO<sub>2</sub> memiliki konduktivitas ionik tinggi, sitotoksitas yang dapat diabaikan, dan aktivitas redoks yang baik (Balkhoyor et al., 2016). Berbagai kelebihan dari karakteristik ZnO dan CeO<sub>2</sub> tersebut dimanfaatkan

dalam banyak aplikasi diantaranya sensor gas ((Chang et al., 2014) dan (Aprilia et al., 2019)), *optoelectronic and luminescent device* (Yayapao et al., 2013), fotokatalis ((Faisal et al., 2013) dan (Aisah et al., 2017)), dan antibakteri (Bomila et al., 2018). Saat ini ZnO terdoping CeO<sub>2</sub> (ZnO-CeO<sub>2</sub>) paling banyak dikembangkan untuk aplikasi sensor gas karena luas permukaan ZnO besar dan sensitivitasnya tinggi sedangkan LTJ oksida dikenal memiliki kebasaaan permukaan tinggi dan mobilitas ion oksigen yang cepat (El-Sayed et al., 2012).

ZnO-CeO<sub>2</sub> juga telah banyak dikembangkan dalam berbagai bentuk nanostruktur seperti *nanorods*, *nanowires*, *nanotubes*, *nanofilm*, *flower-like structure*, dan *hollow spheres* (Yan et al., 2015). Fabrikasi nanostruktur ZnO-CeO<sub>2</sub> dapat dilakukan dengan berbagai metode sintesis

\*Corresponding Author:  
Email: rina.dewi@bppt.go.id

yang mudah dan sederhana, diantaranya *dip-coating* (Ge et al., 2007), presipitasi (El-Sayed et al., 2012), sol-gel (Fangli et al., 2010), solvotermal (Yan et al., 2015), dan hidrotermal (Nuryadi and Mayasari, 2015).

Pada jurnal ini, kami melaporkan penumbuhan ZnO murni dan terdoping CeO<sub>2</sub> di atas substrat kaca dengan proses hidrotermal dalam rangka mengembangkan material fungsional untuk aplikasi sensor gas. Konsentrasi precursor Ce divariasikan dengan menggunakan persentase berat (% wt) terhadap precursor Zn sebesar 1%, 5%, dan 10%.

## 2. Metode Penelitian

Penumbuhan ZnO rods murni dan terdoping CeO<sub>2</sub> dilakukan di atas substrat kaca dengan metode hidrotermal. Sebelum dilakukan proses sintesis, substrat kaca dibersihkan dengan aseton, etanol, dan aqua DM menggunakan *ultrasonic cleaner*. Proses penumbuhan ZnO rods terdoping CeO<sub>2</sub> memiliki dua tahapan, yaitu pelapisan *seed* (pembenihan) dan penumbuhan *rods* (Aprilia et al., 2017).

Tahap pertama adalah pelapisan *seed layer* dengan metode pencelupan (*dip-coating*). Larutan *seed* dibuat dengan 1 M *zinc acetate dihydrate* Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Merck analysis grade 99,5%) dan *diethylamine* C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N (Merck synthesis grade 99%) pada pelarut *ethylene glycol monomethyl ether* C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (Merck analysis grade 99,5%). Larutan diaduk pada suhu 60°C selama 1 jam kemudian didinginkan hingga suhu ruang. Substrat kaca dengan dimensi 20x20 mm dicelupkan pada larutan *seed* selama 5 menit, dilanjutkan dengan *drying* pada suhu 100°C dan *annealing* pada suhu 350°C.

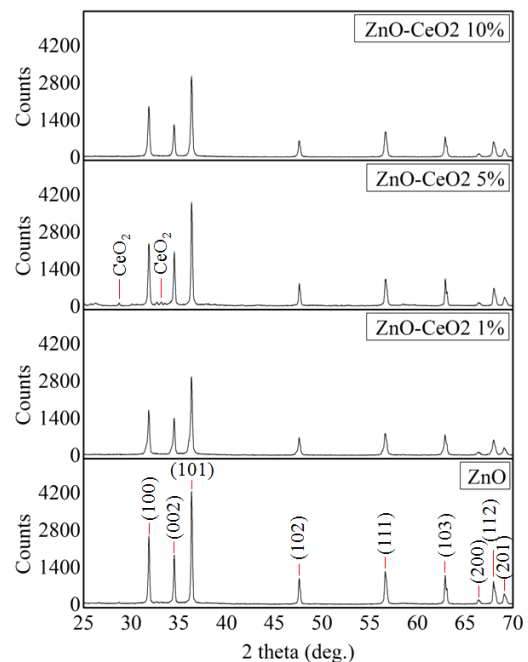
Tahap kedua adalah penumbuhan ZnO rods. Larutan ZnO terdoping CeO<sub>2</sub> disiapkan dengan 1 M *zinc nitrate tetrahydrate* Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Merck analysis grade 98,5%), *hexamethylenetetramine* C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (Merck synthesis grade 99%), dan *cerium nitrate hexahydrate* Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O dengan rasio Ce/ZnO 0% (tanpa doping), 1%, 5%, dan 10%, yang dilarutkan pada 100 ml aqua DM dan diaduk hingga homogen pada suhu ruang. Penumbuhan keempat sampel (ZnO rods murni dan terdoping CeO<sub>2</sub>) dilakukan dengan merendam substrat kaca/*seed* dalam larutan ZnO terdoping CeO<sub>2</sub> pada suhu 90°C di dalam oven selama 2 jam. Keempat sampel dicuci dengan aqua DM sebanyak 10 kali, dilanjutkan dengan *annealing* pada suhu 500°C selama 1 jam.

Sampel ZnO rods murni dan terdoping CeO<sub>2</sub> dikarakterisasi dengan X-ray diffraction (XRD) untuk menganalisa komposisi fasa, *scanning electron microscope* (SEM) untuk melihat morfologi dan ukuran sampel, *energy dispersive X-ray* (EDX) untuk memeriksa komposisi unsur, dan *Fourier transform infrared* (FTIR) untuk mengamati gugus fungsi ZnO dan CeO<sub>2</sub>.

## 3. Hasil dan Pembahasan

### 3.1 Struktur Kristal ZnO-CeO<sub>2</sub>

Gambar 1 memperlihatkan spektrum XRD dari keempat sampel ZnO rods terdoping CeO<sub>2</sub> (0%, 1%, 5%, dan 10%). Spektrum memiliki puncak-puncak difraksi tajam yang mengindikasikan bahwa kristalinitas keempat sampel cukup tinggi. Dari hasil analisa sepanjang sumbu *2theta* maka diperoleh fasa kristal ZnO heksagonal wurtzite dengan bidang kisi (100), (002), (101), (102), (111), (103), (200), (112), dan (201), sesuai dengan referensi standar ZnO (01-079-0207) (Perillo et al., 2018). Keempat sampel memiliki satuan parameter *a* sebesar 3.691 Å yang mendekati nilai *a* dari standar *bulk* ZnO sebesar 3.253 Å (Nuryadi and Mayasari, 2015).



Gambar 1. Pola XRD pada ZnO-CeO<sub>2</sub> dengan konsentrasi dopan: 0% (tanpa dopan), 1%, 5%, dan 10%.

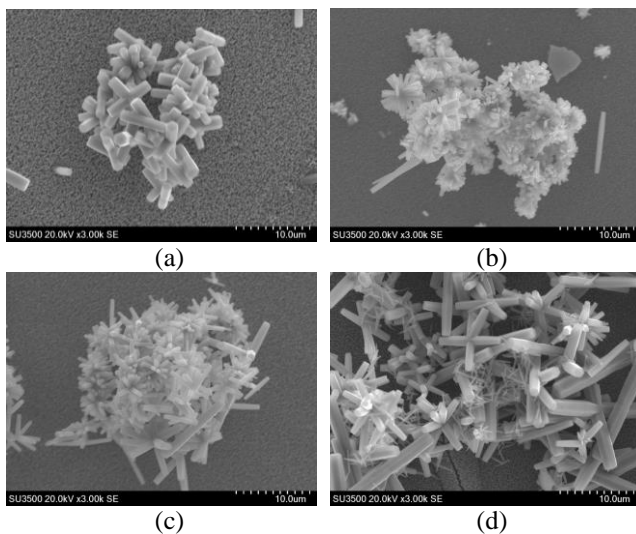
Fasa dopan CeO<sub>2</sub> terdeteksi pada sampel ZnO-CeO<sub>2</sub> 5%, yaitu kisi (111) dan (200) dengan struktur *face-centered cubic*, sesuai dengan standar referensi CeO<sub>2</sub> yaitu JCPDS No. 65-5923 (Balkhoyor et al., 2016). Sementara itu, sampel ZnO-CeO<sub>2</sub> 1% dan 10% tidak terlihat puncak difraksi fasa CeO<sub>2</sub>. Hal ini mengindikasikan bahwa ion Ce<sup>3+</sup> tersubstitusi pada ion Zn<sup>2+</sup> di dalam kisi kristal ZnO rods sehingga nilainya sangat kecil atau tidak terdeteksi ((Dar et al., 2012) dan (Yayapao et al., 2013)). Selain itu, perbandingan pola difraksi antara ZnO murni dan ZnO-CeO<sub>2</sub> memperlihatkan pengaruh dopan CeO<sub>2</sub> dengan turunnya nilai intensitas puncak-puncak difraksi. Struktur CeO<sub>2</sub> terdoping pada ZnO karena radius ion Ce<sup>3+</sup> yang lebih besar dari Zn<sup>2+</sup> dan adanya perbedaan bilangan oksidasi (Balkhoyor et al., 2016). Radius ion Ce<sup>3+</sup> lebih besar dari Zn<sup>2+</sup> dapat menurunkan laju pertumbuhan kristalit sehingga menurunkan kualitas kristalinitasnya (Kulandaisamy et al., 2016).

### 3.2 Morfologi dan Komposisi Unsur ZnO- CeO<sub>2</sub>

Gambar 2 memperlihatkan hasil pengamatan SEM pada sampel ZnO-CeO<sub>2</sub> dengan konsentrasi 0%, 1%, 5%, dan 10%. Morfologi ZnO rods murni dan terdoping CeO<sub>2</sub> membentuk gumpalan *flower-like rods* dengan struktur heksagonal. Akan tetapi, pertumbuhan ZnO rods terlihat tidak homogen di atas permukaan substrat kaca. Hal ini dimungkinkan terjadi karena proses pembenihan yang belum optimum sehingga belum terbentuk lapisan *seed* secara sempurna. Pertumbuhan ZnO rods dipengaruhi oleh *seeds* sebagai pusat nukleasi. Jika nukleus *seed* kristal terdistribusi pada permukaan substrat, maka ZnO rods akan tumbuh pada daerah tersebut dengan arah vertikal dan miring (Huang et al., 2011).

Tabel 1 menyajikan hasil analisa ukuran diameter dan panjang rods pada keempat sampel. Dari tabel tersebut dapat diketahui pengaruh dopan CeO<sub>2</sub> 1% dan 5% memperkecil ukuran rods pada kondisi parameter penumbuhan yang sama. Hasil ini juga diperoleh pada penelitian sebelumnya dimana ukuran butir ZnO cenderung turun terhadap kenaikan konsentrasi aditif (Ge et al., 2007). Akan tetapi, Gambar 2(d) memperlihatkan sampel ZnO-CeO<sub>2</sub> 10% memiliki ukuran rods yang tidak homogen dimana seolah muncul rods baru dengan ukuran diameter rods rata-rata ~250 nm dan panjang rods rata-rata ~2.4 μm.

El Sayed *et.al.* telah melaporkan hasil uji sensing gas etanol terhadap variasi ukuran partikel ZnO-CeO<sub>2</sub>, yaitu semakin kecil ukuran partikel akan menghasilkan luas permukaan yang semakin besar sehingga sampel semakin aktif dalam menyerap dan berinteraksi dengan unsur oksigen dari suatu gas tertentu (El-Sayed *et.al.*, 2012). Jika dilihat dari analisa ukuran diameter dan panjang rods pada keempat sampel maka diperoleh ZnO-CeO<sub>2</sub> 1% memiliki ukuran paling kecil, yaitu sebesar (0,3 - 0,4) μm baik ukuran diameter maupun panjangnya. Secara teori dan fenomena sensing terhadap ukuran partikel, sampel ZnO-CeO<sub>2</sub> 1% dimungkinkan akan memiliki respon terbaik terhadap keberadaan gas analit.



**Gambar 2.** Morfologi ZnO-CeO<sub>2</sub> dengan konsentrasi dopan: (a) 0% (tanpa dopan), (b) 1%, (c) 5%, dan (d) 10%.

**Tabel 1.** Ukuran Diameter dan Panjang Rods

Sampel	Diameter (μm)	Panjang (μm)
ZnO	1.0 - 1.5	5.0 - 6.0
ZnO-CeO <sub>2</sub> 1%	0.3 - 0.4	0.3 - 0.4
ZnO-CeO <sub>2</sub> 5%	0.5 - 0.6	0.5 - 0.6
ZnO-CeO <sub>2</sub> 10%	1.0 - 2.0	1.0 - 2.0

Pada daerah pengamatan SEM di atas dilakukan analisa EDX dengan nilai komposisi unsur diperlihatkan pada Tabel 2. Keempat sampel terkandung unsur-unsur seng (Zn), oksigen (O), dan pengotor karbon (C) yang diindikasikan muncul dari sisa proses *annealing* 500 °C. Unsur dopan sesium (Ce) tidak terdeteksi pada sampel ZnO-CeO<sub>2</sub> 1%, sementara pada sampel ZnO-CeO<sub>2</sub> 5% dan 10% terdapat unsur Ce ≤0.1%.

**Tabel 2.** Komposisi Unsur ZnO-CeO<sub>2</sub>

Sampel	Massa (%)				Atom (%)			
	Zn	O	Ce	C	Zn	O	Ce	C
ZnO	66.86	25.32	-	7.82	31.41	48.59	-	20.00
ZnO-CeO <sub>2</sub> 1%	56.65	34.75	-	8.62	23.07	57.82	-	19.10
ZnO-CeO <sub>2</sub> 5%	66.50	25.27	0.10	8.13	31.07	48.23	0.02	20.68
ZnO-CeO <sub>2</sub> 10%	73.06	20.41	0.08	6.45	38.13	43.53	0.02	18.32

### 3.4 Gugus Fungsi ZnO-CeO<sub>2</sub>

Hasil analisa FTIR disajikan pada Tabel 3 yang menunjukkan gugus-gugus fungsi yang terbentuk pada keempat sampel. Pembentukan ikatan oksida logam berupa vibrasi regangan Zn-O terdeteksi pada puncak spektrum 729 cm<sup>-1</sup> untuk sampel ZnO murni. Pada sampel ZnO-CeO<sub>2</sub> puncak spektrum oksida logam bergeser ke ~780 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan adanya vibrasi regangan Zn-O dan Ce-O (Balkhoyor et al., 2016). Puncak-puncak spektrum lain yang terdeteksi pada ~1200, ~1300, ~1600, dan ~3400 cm<sup>-1</sup> merupakan ikatan regangan C-O, regangan C=O, regangan N-O, dan vibrasi regangan O-H, secara berturut-turut ((Balkhoyor et al., 2016) dan (Dar et al., 2012)). Adanya gugus C-O dan C=O mengonfirmasi hasil analisa EDX dimana terkandung unsur karbon pada keempat sampel. Ikatan regangan N-O dan O-H mengindikasikan bahwa sampel masih terkandung gugus nitrat (NO<sub>3</sub>) dan air (Dar et al., 2012).

**Tabel 3.** Bilangan gelombang dari puncak-puncak spektrum FTIR yang terdeteksi pada sampel ZnO murni dan terdoping CeO<sub>2</sub> (1%, 5%, dan 10%)

Sampel	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )				
	Zn-O dan Ce-O	C-O	N-O	C=O	O-H
ZnO murni	729	1202	1364	1674	3485
ZnO-CeO <sub>2</sub> 1%	785	1202	1360	1692	3505
ZnO-CeO <sub>2</sub> 5%	781	1227	1364	1626	3489
ZnO-CeO <sub>2</sub> 10%	781	1207	1371	1686	3489

## 4. Kesimpulan

ZnO rods murni dan terdoping CeO<sub>2</sub> (1%, 5%, dan 10%) telah ditumbuhkan di atas substrat kaca dengan menggunakan metode hidrotermal. Hasil analisa XRD

menunjukkan bahwa keempat sampel memiliki fasa ZnO dengan struktur heksagonal wurtzite. Dopan Ce telah tersubstitusi di dalam kristal ZnO dengan adanya penurunan intensitas difraksi dan terbentuknya fasa CeO<sub>2</sub> pada sampel ZnO-CeO<sub>2</sub> 5%. Hasil analisis SEM mengonfirmasi bahwa sampel ZnO rods murni dan terdoping CeO<sub>2</sub> berbentuk gumpalan *hexagonal flower-like rods* yang tidak homogen. Hasil FTIR mengonfirmasi pengaruh dopan CeO<sub>2</sub> pada ZnO dengan bergesernya puncak ikatan pembentukan oksida logam dari 729 cm<sup>-1</sup> ke ~781 cm<sup>-1</sup>. Dari hasil penelitian ini maka diperlukan optimasi parameter sintesis dan penumbuhan lebih lanjut untuk mendapatkan ZnO nanorods terdoping CeO<sub>2</sub>.

### Ucapan Terima kasih

Terima kasih kepada BPPT atas Kegiatan DIPA 2019 dan Kemenristekdikti atas hibah riset Insentif SINAS 2019 yang telah memberikan pendanaan pada riset ini.

### Daftar Pustaka

- Aisah, N., Gustiono, D., Fauzia, V., Sugihartono, I. & Nuryadi, R., 2017, Synthesis and enhanced photocatalytic activity of Ce-Doped zinc oxide nanorods by hydrothermal method, *IOP Conference Series: Materials Science And Engineering*, IOP Publishing, 012037.
- Aprilia, L., Hosoda, M., Nuryadi, R., Neo, Y., Barique, M. A., Udhiarto, A., Hartanto, D. & Mimura, H., 2019, Influence of water vapor on CO detection using a resonant microcantilever functionalized by Al-doped ZnO nanorods. *Japanese Journal Of Applied Physics*, 58, SBBH09.
- Aprilia, L., Nuryadi, R., Gustiono, D., Nurmahmudi, Udhiarto, A., Hartanto, D., Yuliarto, B., Hosoda, M., Neo, Y. & Mimura, H., 2017, CO gas-induced resonance frequency shift of ZnO-functionalized microcantilever in humid air. *Journal Of Nanomaterials*, 2017, 7.
- Balkhoyor, H. B., Rahman, M. M. & Asiri, A. M., 2016, Effect of Ce doping into ZnO nanostructures to enhance the phenolic sensor performance. *RSC Advances*, 6, 58236-58246.
- Bomila, R., Srinivasan, S., Venkatesan, A., Bharath, B. & Perinbam, K., 2018, Structural, optical and antibacterial activity studies of Ce-doped ZnO nanoparticles prepared by wet-chemical method. *Materials Research Innovations*, 22, 379-386.
- Chang, C.-J., Lin, C.-Y., Chen, J.-K. & Hsu, M.-H. 2014, Ce-doped ZnO nanorods based low operation temperature NO<sub>2</sub> gas sensors. *Ceramics International*, 40, 10867-10875.
- Dar, G., Umar, A., Zaidi, S., Ibrahim, A. A., Abaker, M., Baskoutas, S. & Al-Assiri, M., 2012, Ce-doped ZnO nanorods for the detection of hazardous chemical. *Sensors And Actuators B: Chemical*, 173, 72-78.
- El-Sayed, A., Ismail, F., Khder, M., Hassouna, M. & Yakout, S., 2012, Effect of CeO<sub>2</sub> doping on the structure, electrical conductivity and ethanol gas sensing properties of nanocrystalline ZnO sensors. *International Journal On Smart Sensing & Intelligent Systems*, 5.
- Faisal, M., Ismail, A. A., Ibrahim, A. A., Bouzid, H. & Al-Sayari, S. A., 2013, Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, 229, 225-233.
- Fangli, D., Ning, W., Zhang, D. & Yingzhong, S., 2010, Preparation, characterization and infrared emissivity study of Ce-doped ZnO films. *Journal Of Rare Earths*, 28, 391-395.
- Ge, C., Xie, C. & Cai, S., 2007, Preparation And gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating. *Materials Science And Engineering: B*, 137, 53-58.
- Huang, Q., Fang, L., Chen, X. & Saleem, M., 2011, Effect of polyethyleneimine on the growth of ZnO nanorod arrays and their application in dye-sensitized solar cells. *Journal Of Alloys And Compounds*, 509, 9456-9459.
- Kulandaisamy, A. J., Elavalagan, V., Shankar, P., Mani, G. K., Babu, K. J. & Rayappan, J. B. B., 2016, Nanostructured cerium-doped ZnO thin film—a breath sensor. *Ceramics International*, 42, 18289-18295.
- Lang, J., Han, Q., Yang, J., Li, C., Li, X., Yang, L., Zhang, Y., Gao, M., Wang, D. & Cao, J. 2010, Fabrication and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods. *Journal Of Applied Physics*, 107, 074302.
- Nuryadi, R. & Mayasari, R. D., 2015, ZnO/Au-Based surface plasmon resonance for CO<sub>2</sub> gas sensing application. *Applied Physics A*, 122.
- Perillo, P. M., Atia, M. N. & Rodríguez, D. F., 2018, Studies on the growth control of ZnO nanostructures synthesized by the chemical method. *Matéria (Rio De Janeiro)*, 23.
- Yan, L., Liu, J.-C., Lian, X.-X., Tan, L. & Zhao, F.-X. 2015, Morphology, photoluminescence and gas sensing of Ce-doped ZnO microspheres. *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 25, 3657-3663.
- Yayapao, O., Thongtem, S., Phuruangrat, A. & Thongtem, T., 2013, Sonochemical synthesis, photocatalysis and photonic properties of 3% Ce-doped ZnO nanoneedles. *Ceramics International*, 39, S563-S568.