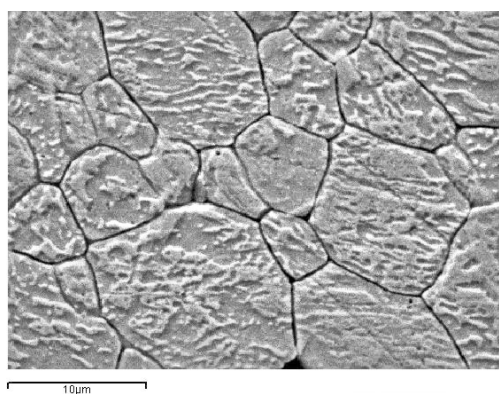
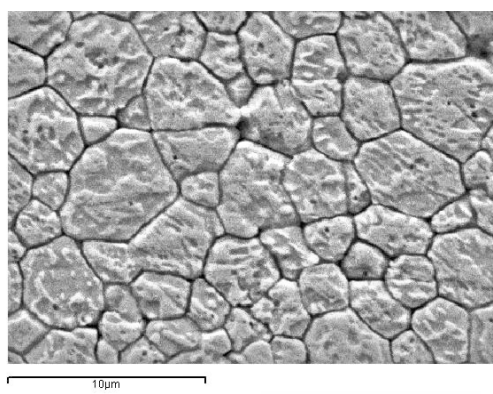
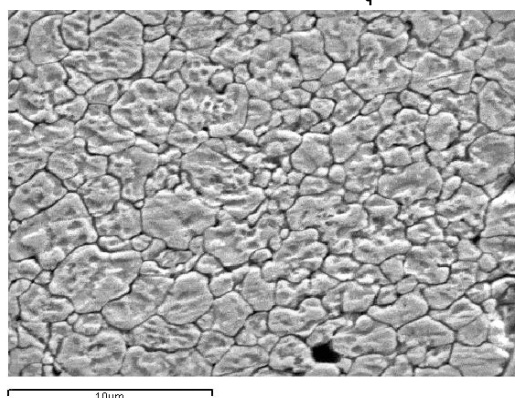




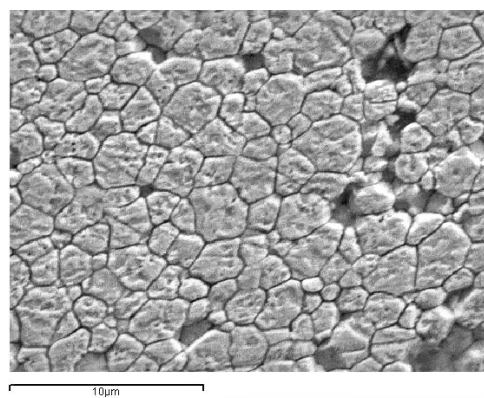
(a) PZT บริสุทธิ์



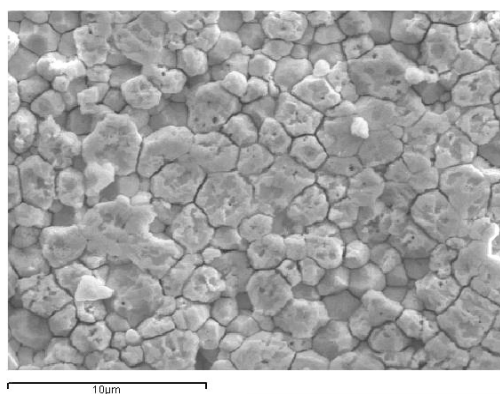
(b) 0.2% Cr



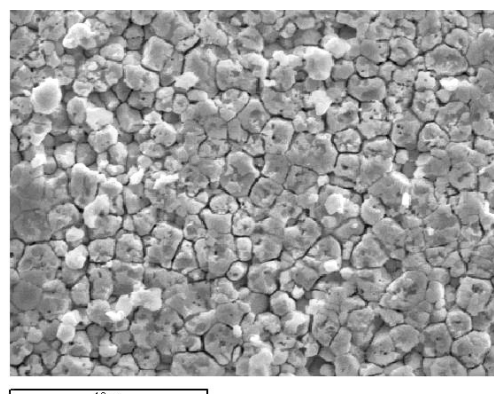
(c) 0.5% Cr



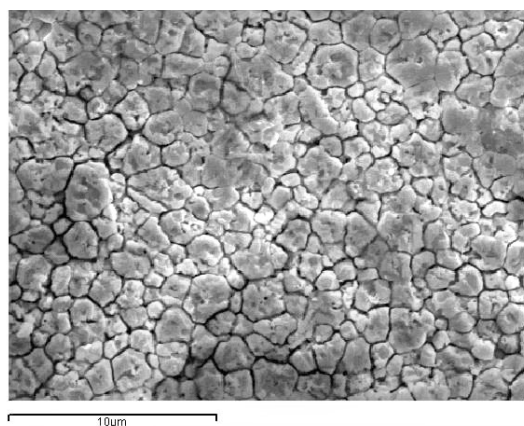
(d) 1% Cr



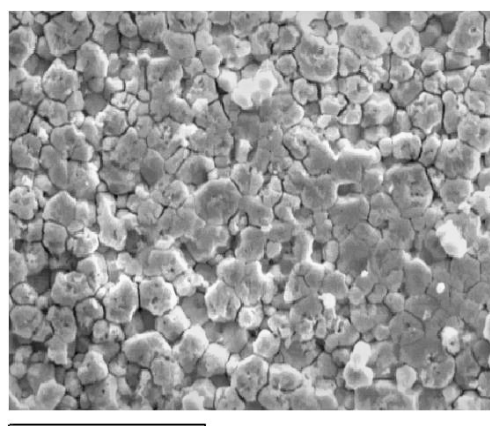
(e) 1.5% Cr



(f) 2% Cr



(g) 2.5% Cr



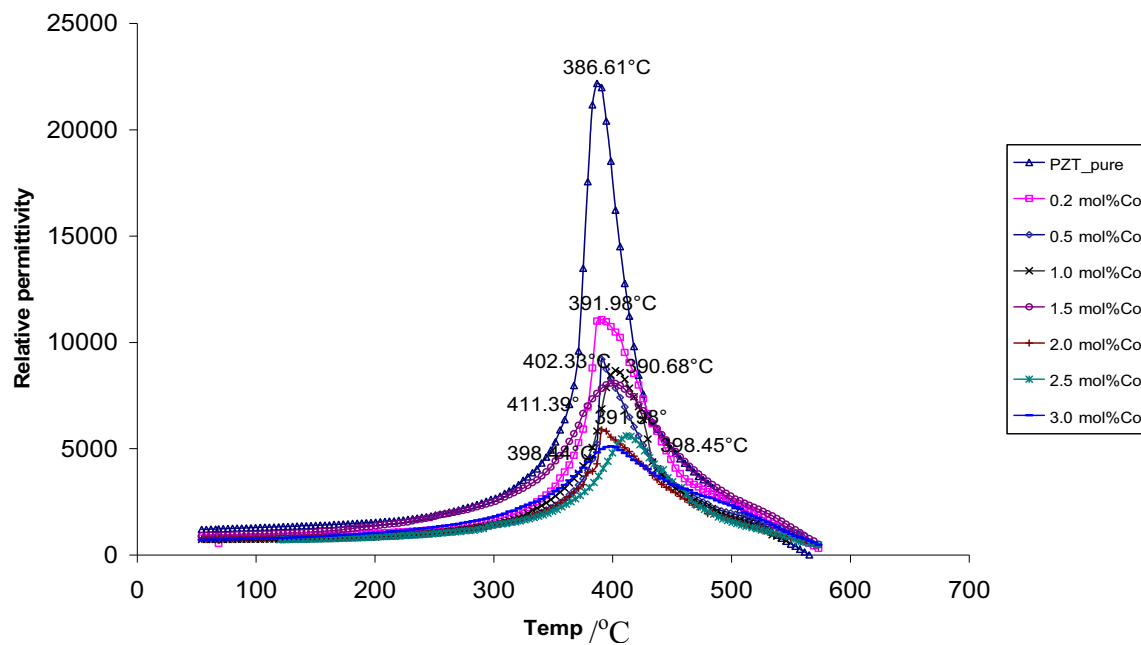
(h) 3% Cr

รูปที่ 4.8 (a) - (h) ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก PZT โด๊ปด้วย Cr หลังจากการซินเทอ์ที่อุณหภูมิ 1200°C

4.5 ผลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT โดปด้วย Co

การวัดสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่สนามไฟฟ้าความเข้มต่ำของเซรามิก PZT โดปด้วย Co โดยทั่วไปสมบัติทางไดอิเล็กทริก ได้แก่ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก รวมถึงค่าความสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะเปลี่ยนตามอุณหภูมิที่ให้แก่ชิ้นงานตัวอย่าง โดยการหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สามารถคำนวณได้จากค่าความจุไฟฟ้า ในการทดลองนี้หาค่าความจุไฟฟ้าของชิ้นงานตัวอย่างโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อน (Impedance Analyzer) โดยใช้เครื่องคอมพิวเตอร์บันทึกข้อมูลที่ได้จากการต่อเชื่อมกับเครื่องวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนและเทอร์โมคัปเปิลที่ต่ออยู่กับชิ้นงานที่อยู่ในเตาเผา ในระหว่างการวัด อุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ และบันทึกค่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทุก ๆ 3°C เริ่มต้นจาก 50°C ถึง 450°C หลังจากนั้นจึงนำค่าความจุไฟฟ้ามาคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกหรือค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ดังที่ได้อธิบายในบทที่ 3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของชิ้นงาน PZT โดปด้วย Co ความเข้มข้นต่าง ๆ และอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานเซรามิก PZT แสดงในรูปที่ 4.9 อุณหภูมิที่ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์มีค่าสูงสุดก็คืออุณหภูมิคูรี (T_c) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจาก Cubic ซึ่งมีสมบัติเป็น Paraelectric เป็น Tetragonal ซึ่งมีสมบัติเป็น Ferroelectric เป็นอุณหภูมิที่บอกได้ถึงอุณหภูมิที่สารเฟียโซอิเล็กทริกยังสามารถแสดงปรากฏการณ์เฟียโซอิเล็กทริกได้อยู่

จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงาน PZT ซึ่งโดปด้วย Co พบว่าเซรามิก PZT ที่ไม่มีการโดปด้วย Co จะมีอุณหภูมิคูรีต่ำกว่าเซรามิก PZT ที่โดปด้วย Co และเมื่อปริมาณตัวโดป Co ลงไปมากขึ้นอุณหภูมิคูรีเพิ่มเล็กน้อยด้วย อุณหภูมิคูรีของเซรามิก PZT แสดงดังตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิ ของ PZT โด๊ปด้วย Co

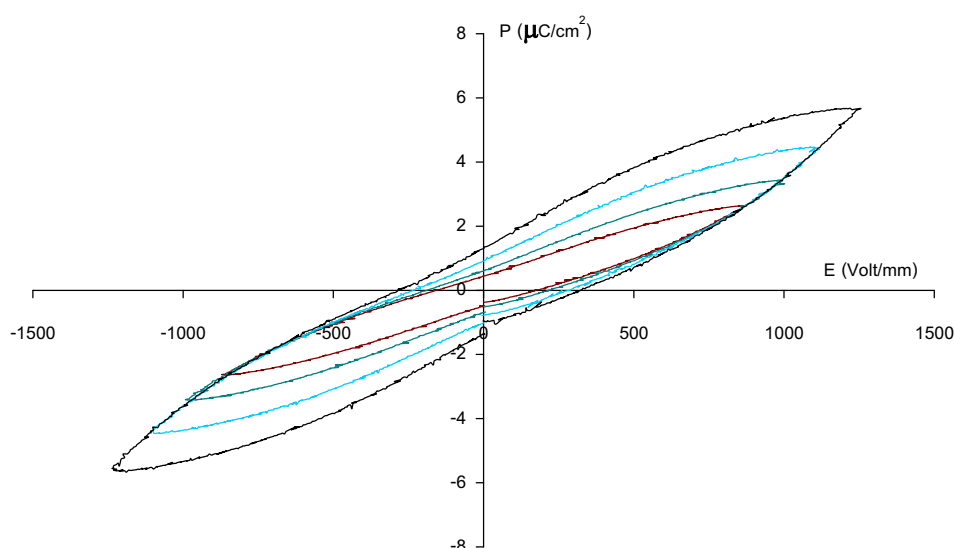
ตารางที่ 4.3 แสดงค่าอุณหภูมิจุดคูรีของเซรามิก PZT

ตัวอย่างชิ้นงาน	อุณหภูมิจุดคูรี (°C)
PZT บริสุทธิ์	386.81
PZT 0.2 mol% Co	391.98
PZT 0.5 mol% Co	402.33
PZT 1.0 mol% Co	390.68
PZT 1.5 mol% Co	411.39
PZT 2.0 mol% Co	391.98
PZT 2.5 mol% Co	398.45
PZT 3.0 mol% Co	398.44

4.6 ผลของตัวโคป Co ต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้าความเข้มสูง

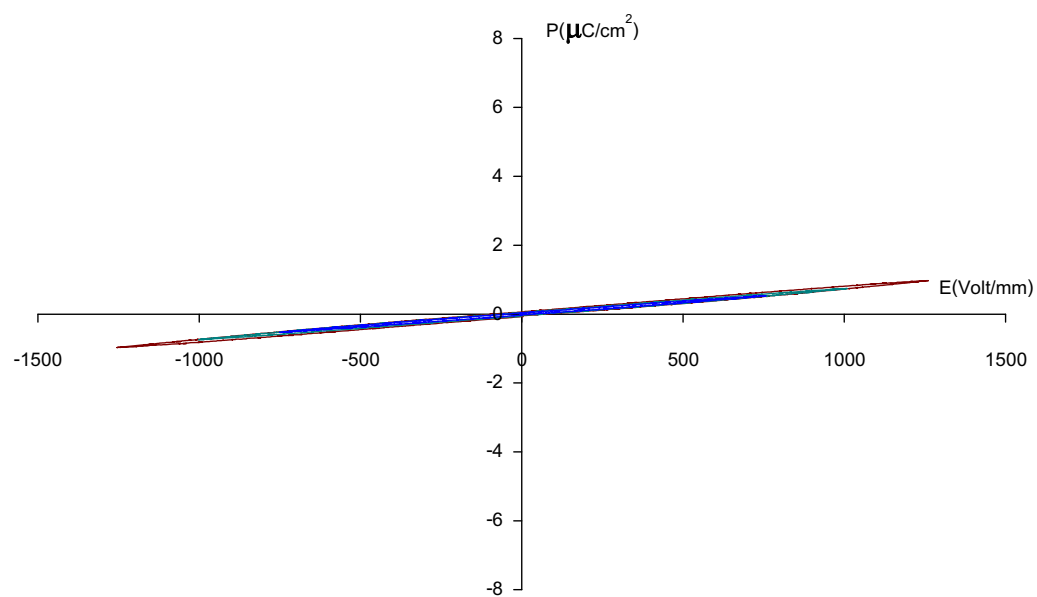
4.6.1 ผลของการวัดวงฮิสเทอรีซิส (P-E loops)

จากการหาค่าการโพลาไรเซชันที่ได้จากการให้ค่าสนามไฟฟ้าเข้าไปซึ่งนำมาเขียนได้เป็นกราฟวง P-E ดังรูปที่ 4.11 (a) ถึง (h) โดยทั่วไปการหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของวัสดุคำนวณได้จากความชันของวง P-E ดังสมการที่ 11 หัวข้อ 3.7 บทที่ 3 อัตราการการเปลี่ยนแปลงความชันของวง P-E เมื่อเพิ่มค่าสนามไฟฟ้าสามารถบอกได้ถึงความเป็นเพียโซอิเล็กทริกแบบอ่อน (soft) หรือแข็ง (hard) หากอัตราการเปลี่ยนแปลงความชันของชันงานหนึ่งเมื่อให้ค่าสนามไฟฟ้าเข้าไปค่าหนึ่ง มีค่าสูงกว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงความชันของวง P-E ของอีกชันงานหนึ่งเมื่อให้ค่าสนามไฟฟ้าเท่ากัน แสดงว่าชันงานแรกมีแนวโน้มที่จะมีความเป็นเพียโซอิเล็กทริกแบบอ่อน นั่นคือการทำให้ทิศทางโพลาไรเซชันของชันงานแรกเป็นทางเดียวกันสามารถทำได้ง่ายกว่าชันงานที่ 2 นั้นเอง ในทางกลับกันเมื่อมีการให้ค่าสนามไฟฟ้าที่มีขนาดเดียวกับข้างต้นเข้าไปพบว่ายังไม่เกิดการโพลาไรเซชันของสารขึ้น หรืออาจจะเกิดการโพลาไรเซชันขึ้นเพียงเล็กน้อยหรือต้องใช้ค่าสนามไฟฟ้ามากขึ้นเพื่อให้เกิดการโพลาไรเซชันของสาร นั้นแสดงว่าสารตัวนั้นมีแนวโน้มที่จะเป็นเพียโซอิเล็กทริกแบบแข็ง

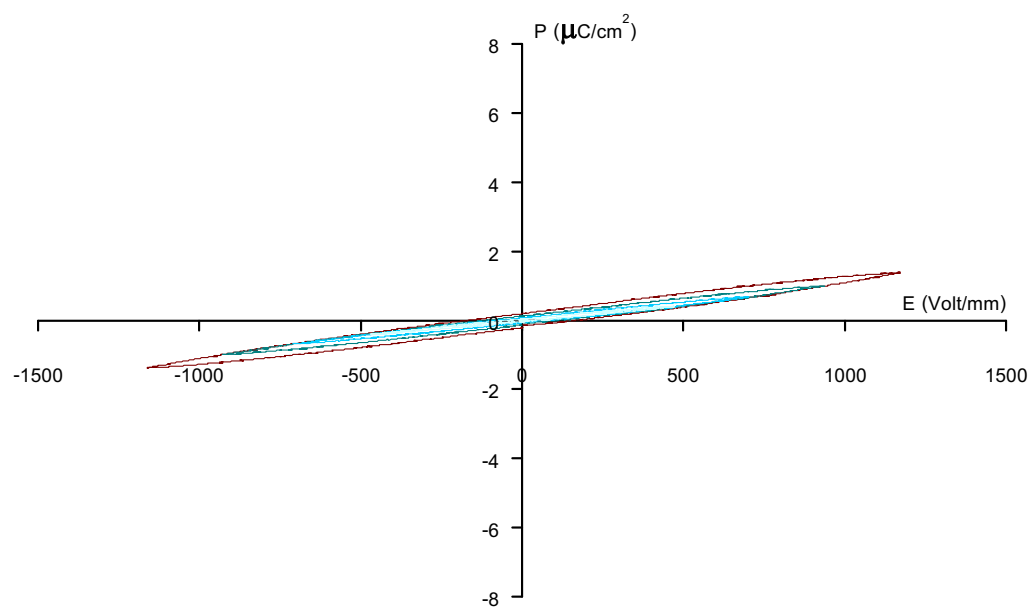


(a) กราฟวง P-E ของ PZT บริสุทธิ์

รูปที่ 4.11 (a) (มีต่อในหน้าถัดไป)

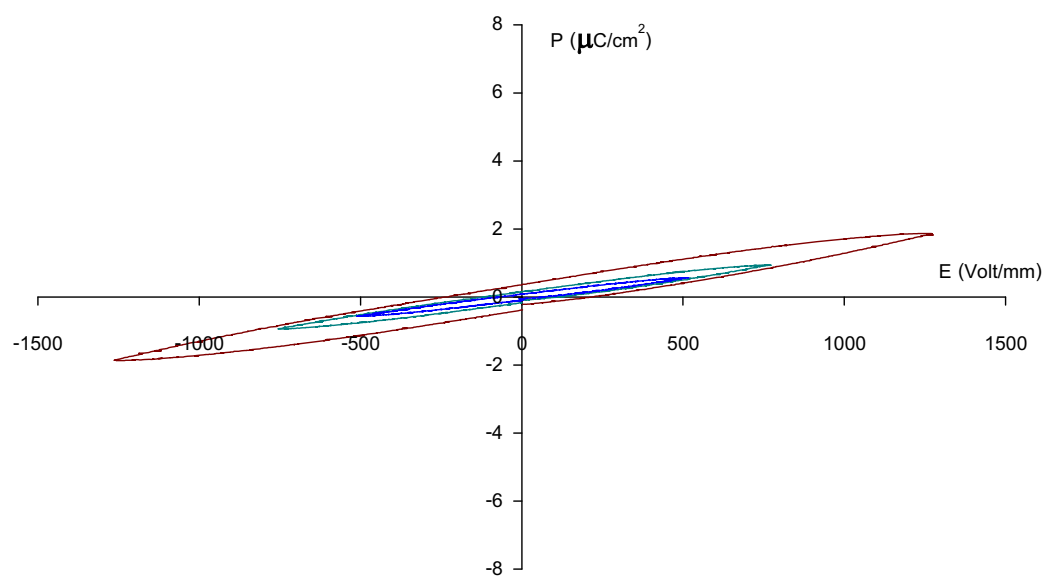


(b) กราฟวง P-E ของ PZT 0.2 mol% Co

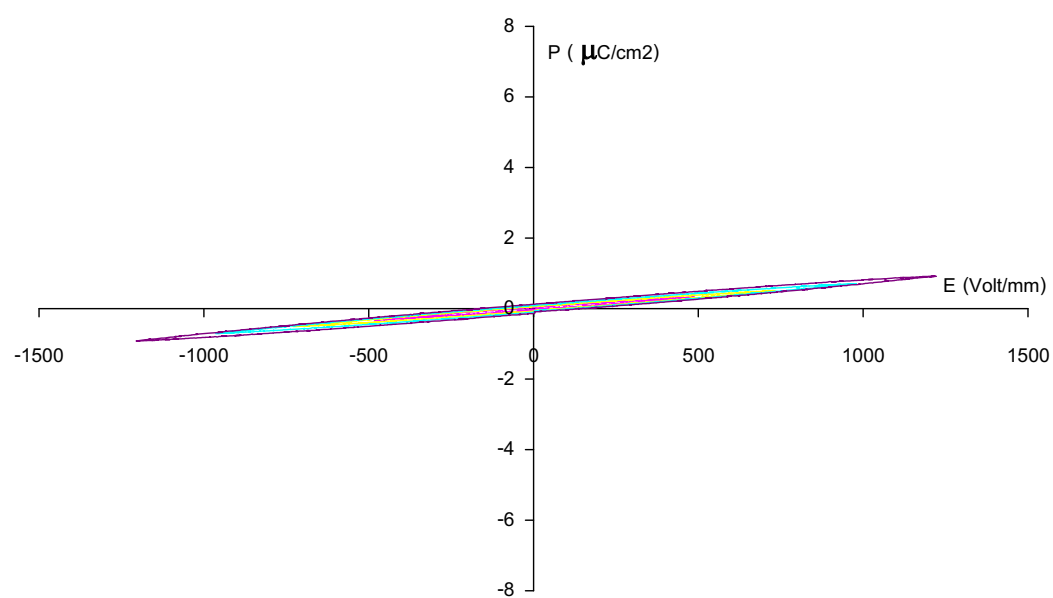


(c) กราฟวง P-E ของ PZT 0.5 mol% Co

รูปที่ 4.11 (b) และ (c) (มีต่อในหน้าถัดไป)

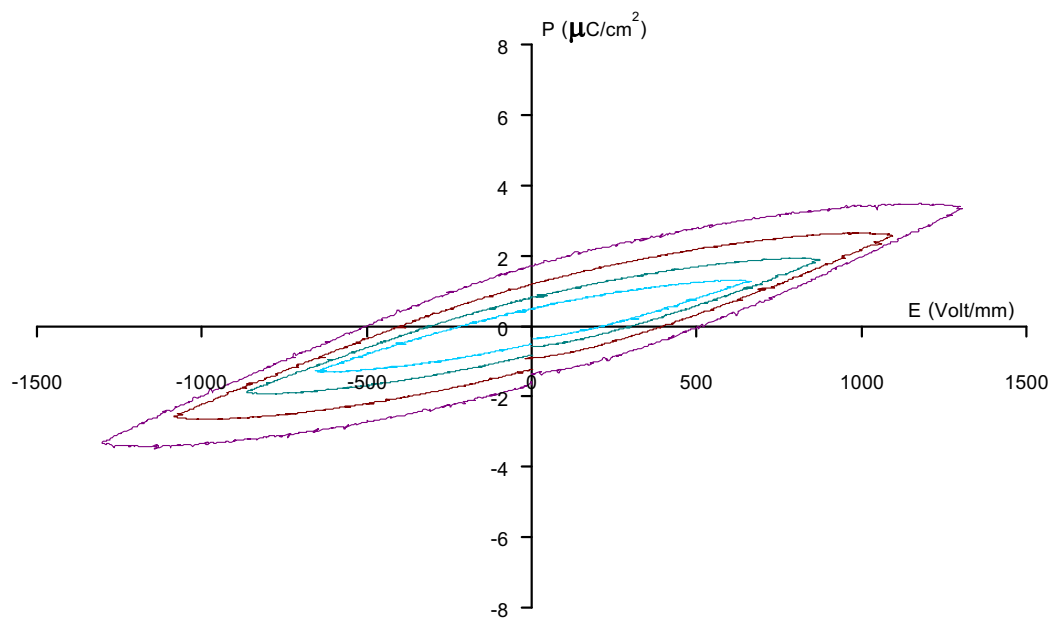


(d) กราฟวง P-E ของ PZT 1.0 mol% Co

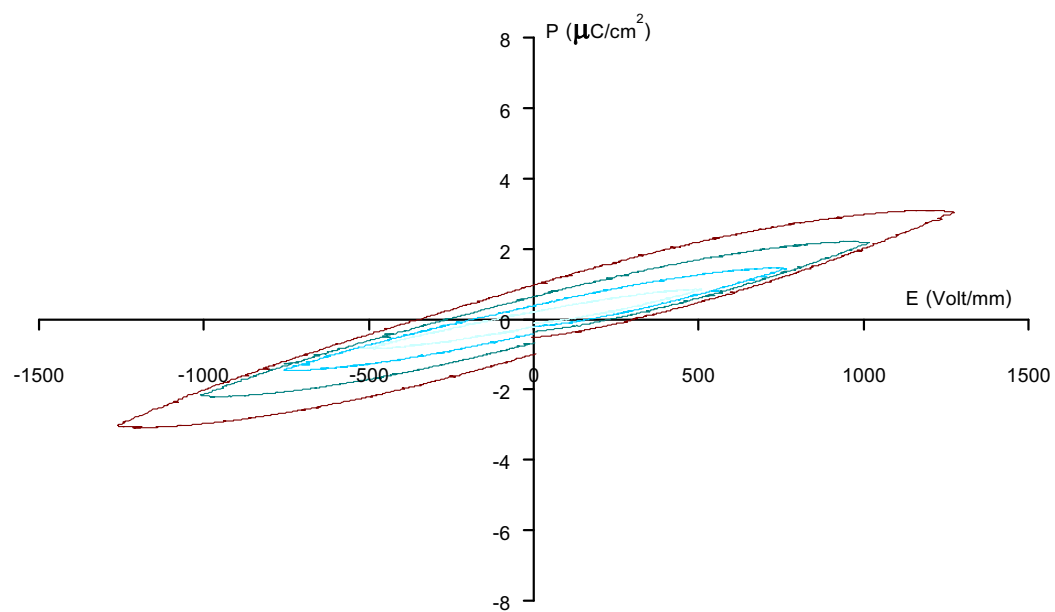


(e) กราฟวง P-E ของ PZT 1.5 mol% Co

รูปที่ 4.11 (d) และ (e) (มีต่อในหน้าถัดไป)

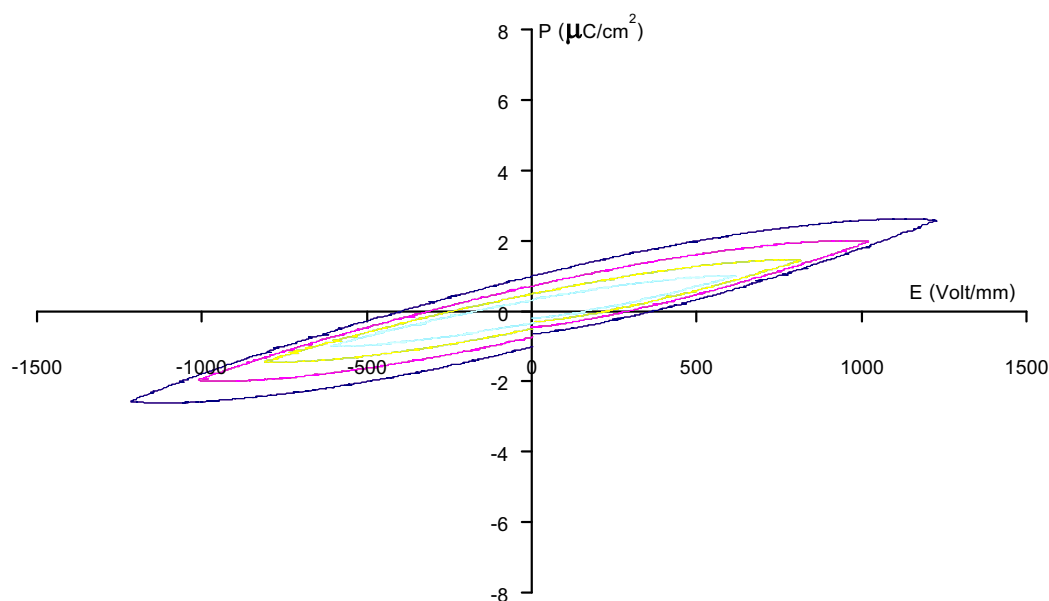


(f) กราฟวง P-E ของ PZT 2.0 mol% Co



(g) กราฟวง P-E ของ PZT 2.5 mol% Co

รูปที่ 4.11 (f) และ (g) (มีต่อในหน้าถัดไป)



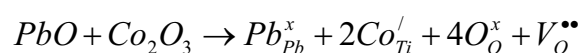
(h) กราฟวง P-E ของ PZT 3.0 mol% Co

รูปที่ 4.11 (a) - (h) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสนามไฟฟ้าและค่าการโพลาไรเซชัน

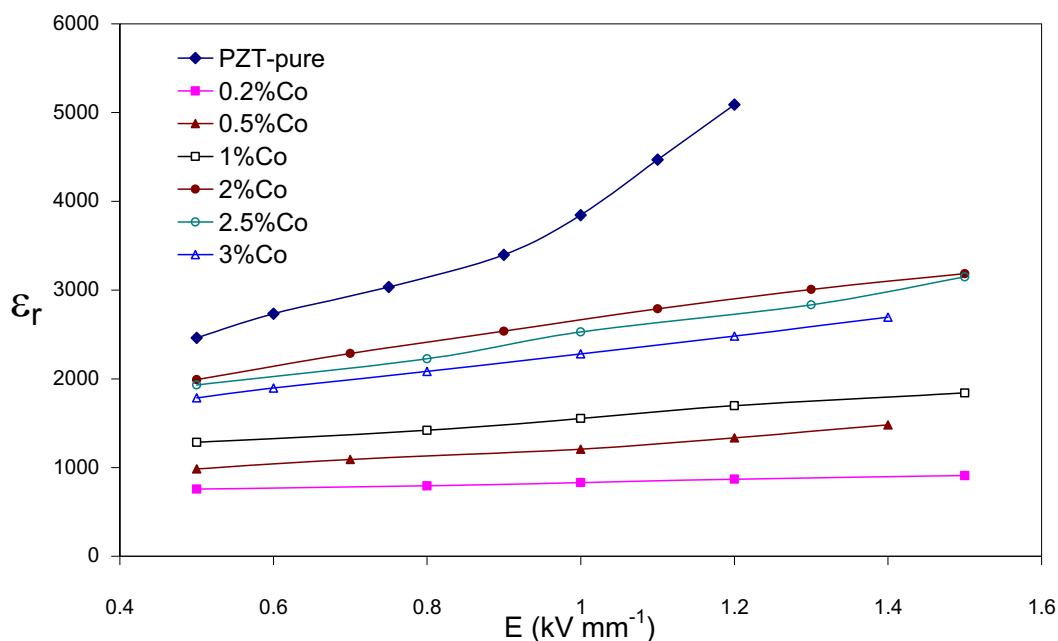
จากกราฟวง P-E ของ PZT ที่โด๊ปด้วย Co ในปริมาณ 0.2 mol% ถึง 1.5 mol% มีวง P-E ที่แคบกว่าวง P-E ของ PZT บริสุทธิ์ นั่นคือตัวโด๊ป Co ทำให้ PZT มีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบแข็งมากขึ้น คือทำให้มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ลดลง และจากขนาดของวง P-E บอกได้ว่าการเติมตัวโด๊ป Co ทำให้เซรามิก PZT มีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ลดลง เนื่องจากค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกนี้สามารถคำนวณได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟของวง P-E อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์มากขึ้น ตั้งแต่ 2 mol% พบว่าขนาดของวง P-E จะกว้างขึ้น และมีลักษณะวง P-E ที่มนเล็กน้อย นั่นอาจเป็นเพราะวัสดุมีค่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นก็ได้

4.6.2 ผลของการเติมตัวโคป Co ต่อการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้าความเข้มสูง

จากการวัดวง P-E ของเซรามิก PZT ที่โคปด้วย Co ในปริมาณต่าง ๆ เมื่อนำความชันของวง P-E มาคำนวณค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และเขียนกราฟระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และสนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นได้ ดังรูปที่ 4.12 จากกราฟระหว่าง ϵ_r กับสนามไฟฟ้า (E) พบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PZT ที่โคปด้วย โคบอลต์มีค่าต่ำกว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PZT บริสุทธิ์ การลดลงของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์แสดง ความเป็น PZT แบบแข็ง (hard PZT) สำหรับเซรามิก PZT ที่โคปด้วย Co 0.2 mol% มีค่าสภาพยอม สัมพัทธ์ต่ำสุดแสดงว่าเป็น PZT แบบแข็งมากที่สุด แต่เมื่อเติมตัวโคป Co มากขึ้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์มี ค่ามากขึ้นจาก Co 0.5 ถึง 2 mol% แสดงให้เห็นความเป็น PZT แบบอ่อน (soft PZT) มากขึ้น แต่เมื่อเติมตัว โคปมากขึ้นถึง 3 mol% สภาพยอมสัมพัทธ์กลับลดต่ำลง ผลกระทบที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเติมตัวโคปหลาย วาเลนซ์อย่าง Co นี้ คล้ายกับผลกระทบที่เกิดจากการเติมตัวโคปหลายวาเลนซ์อื่นเช่น Mn และ Ce ตามที่ มีรายงานวิจัยตีพิมพ์แล้ว[17,18] ซึ่งในงานวิจัยได้กล่าวถึงเหตุที่ทำให้เกิดผลกระทบเช่นนี้ก็คือ Mn และ Ce อาจจะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของไอออนบวก A ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ อย่างไรก็ตามโดยรวม แล้วการเติมโคบอลต์ใน PZT ทำให้เซรามิกมีสมบัติเป็น PZT แบบแข็งมากขึ้น ผลกระทบที่เกิดขึ้นนี้น่าจะ เนื่องจากการที่ Co^{3+} เข้าแทนที่ในตำแหน่งไอออนบวก B ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์เพื่อชดเชยความไม่ สมมาตรของประจุไฟฟ้า โดยการทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจน(V^{**}) ดังสมการด้านล่าง



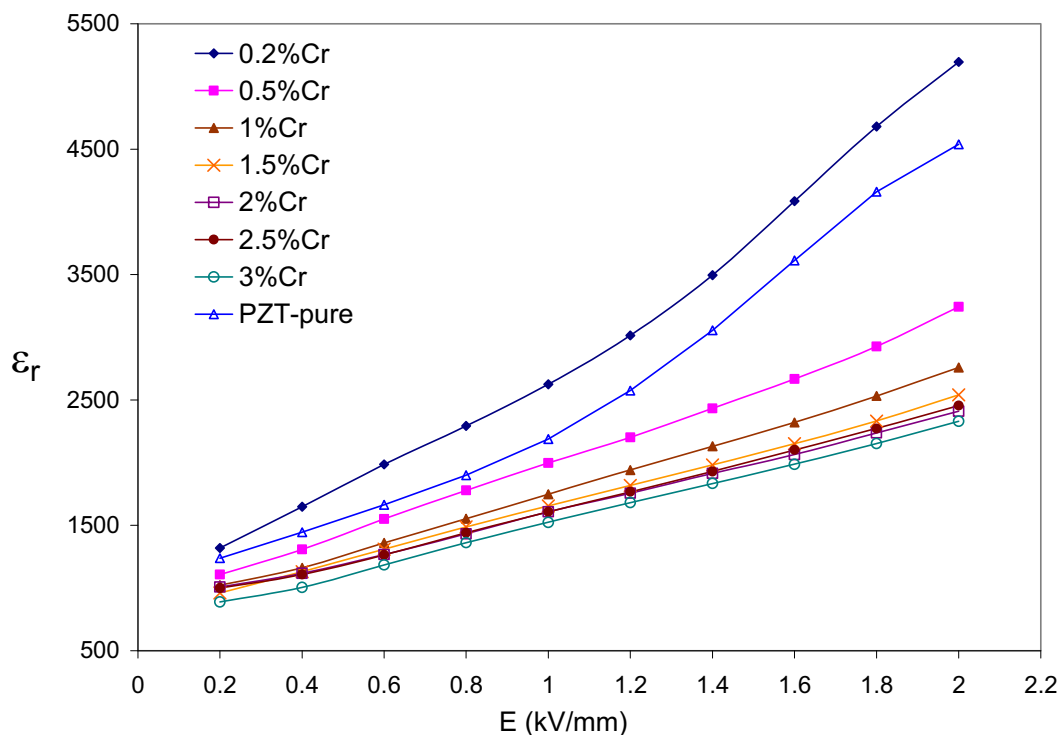
การเกิดช่องว่างของออกซิเจนเป็นตัวที่ขัดขวางการเกิดโพลาริเซชัน



รูปที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) และ สนามไฟฟ้า (E) ของเซรามิก PZT ที่โดปด้วย Co

4.6.3 ผลของการเติมตัวโดป Cr ต่อการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZT ภายใต้สนามไฟฟ้าความเข้มสูง

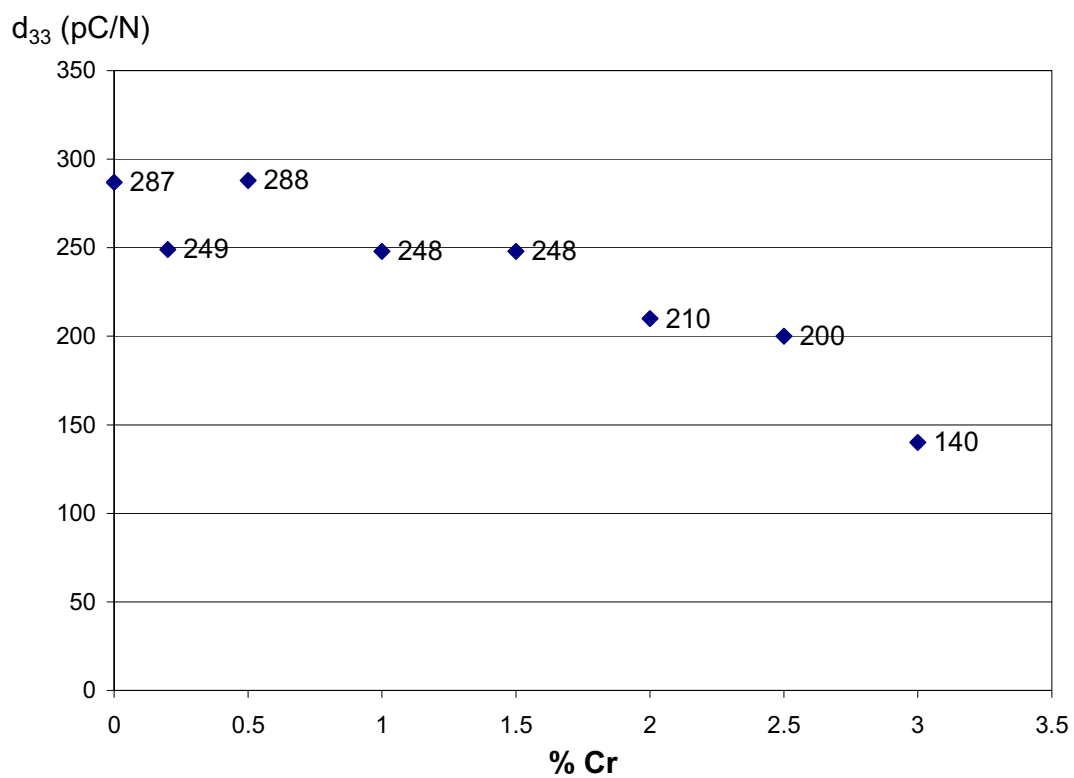
จากการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZT โดปด้วย Cr เมื่อให้สนามไฟฟ้าในช่วง 0.2 ถึง 2 kV/mm สามารถเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า ϵ_r และสนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นได้ดังรูปที่ 4.13 ซึ่งพบว่า การเติม 0.2% Cr ทำให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZT เพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเมื่อเติม Cr ในปริมาณมากขึ้นเป็น 0.5% ถึง 3% พบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ลดลงตามลำดับ นอกจากนั้นเพิ่มค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อให้สนามไฟฟ้าความเข้มสูงขึ้น มีอัตราการเปลี่ยนแปลงน้อยลง นั่นคือปริมาณตัวโดป Cr สูงขึ้นทำให้เซรามิกมีสมบัติเป็น PZT แบบแข็งมากขึ้น



รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) และ สนามไฟฟ้า (E) ของเซรามิก PZT ที่โด๊ปด้วย Cr

4.7 ผลของตัวโด๊ป Cr ต่อค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient, d_{33})

ค่าที่แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่วัดได้อีกค่าหนึ่งคือ ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณโครเมียม ค่า d_{33} มีค่าลดลง ซึ่งตามปกติแล้ว ค่า d_{33} ที่มีค่าน้อยกว่า 300 จะแสดงสมบัติเป็น PZT แบบแข็ง และจากการทดลอง ค่า d_{33} ที่ได้มีค่าน้อยกว่า 300 ทุกค่า ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณโครเมียม จึงแสดงสมบัติเป็น PZT แบบแข็งมากขึ้น ผลของปริมาณโครเมียมต่อค่า d_{33} แสดงในรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 ผลกระทบของปริมาณตัวโดป Cr ต่อค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง (Conclusions)

5.1 โครงสร้างเฟสของผงและเซรามิก PZT

จากผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารตั้งต้นสามารถทำปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิการแคลไซน์ให้ได้เฟส PZT อย่างเดียวที่อุณหภูมิ 800°C ซึ่งมีอุณหภูมิแคลไซน์ใกล้เคียงกับ PZT ที่ไม่มีการเติมตัวโดป และสามารถเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C ซึ่งทำให้ได้ความหนาแน่นของชิ้นงานสูงสุดคือ มากกว่า 95% ความหนาแน่นทางทฤษฎี โดยเฟส PZT บริสุทธิ์มีโครงสร้างเตตระโกนัล เมื่อเติมตัวโดป Co และ Cr ทำให้เกิดเฟสรอมโบอีตรัลขึ้น นั่นคือตัวโดป Co และ Cr ทำให้ MPB เลื่อนไปทางฝั่งของเฟสรอมโบอีตรัล

5.2 ผลของตัวโดป Co และ Cr ต่อโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZT

การเติม Co และ Cr ให้ผลต่อโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZT ในทางเดียวกัน คือเมื่อเติมตัวโดปในปริมาณสูงขึ้นจะทำให้เกรนมีขนาดเล็กลง โดย Co และ Cr ทำหน้าที่เป็นสารยับยั้งการโตของเกรน ในเซรามิก PZT ที่เติมตัวโดป Co 3 mol% พบเฟสทุติยภูมิซึ่งเป็นเฟสที่มีองค์ประกอบของโคบอลต์มาก และอยู่ที่ขอบเกรน นั่นคือ Co ไม่สามารถละลายเข้าไปในโครงสร้างของ PZT ได้ ส่วนเซรามิก PZT ที่เติม Cr ไม่พบเฟสทุติยภูมิ

5.3 สมบัติทางไฟฟ้า

จากการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของชิ้นงานตัวอย่างเทียบกับอุณหภูมิ พบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิกที่เติมโคบอลต์มีค่าต่ำลงเมื่อปริมาณของโคบอลต์มากขึ้น ส่วนอุณหภูมิคูรี (T_c) เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย

การวัดวง P-E และจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และสนามไฟฟ้าของเซรามิกที่เติม Co และ Cr โดยรวมแล้วพบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์มีค่าต่ำลงเมื่อมีปริมาณของตัวโดปมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก PZT ที่โดปด้วย

Cr คือมีค่า d_{33} ลดลงเมื่อเติมตัวโดป Cr มากขึ้น (หมายเหตุ : ไม่สามารถวัดค่า d_{33} ของเซรามิก PZT ที่โดปด้วย Co เนื่องจากไม่สามารถทำการโพลลิงได้ อาจเป็นเพราะการที่วัสดุมีค่าการนำไฟฟ้าสูง จึงไม่สามารถให้ค่าสนามไฟฟ้าได้สูงพอที่จะทำการโพลลิง ก่อนการนำไปวัดค่า d_{33} ได้)

บทที่ 6 งานวิจัยในอนาคต (Future works)

- ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับสถานะออกซิเดชันของตัวโด้ปหลายวาเลนซ์เพื่อตรวจสอบให้แน่นอนว่าตัวโด้ปที่ใส่เข้าไปในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของ PZT มาสถานะออกซิเดชันเท่าใด
- ศึกษาตำแหน่งการเข้าแทนที่ของตัวโด้ปในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ โดยใช้เทคนิค EXAFS (Extended X-ray Absorption Spectroscopy) โดยประยุกต์ใช้แสงซินโครตรอน
- ศึกษาวิจัยผลกระทบของตัวโด้ปอื่น ๆ ต่อสมบัติของเซรามิก PZT

เอกสารอ้างอิง

- 1 J.T. Rezat, What is Ferroelectricity, Available at <http://www.ikm.uni-karlsruhe.de>, (2007).
- 2 A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics*. (Chapman&Hall, London, (1991)).
- 3 M.J. Hoffmann, M. Hammer, A. Endriss, and D.C. Lupascu, Correlation between Microstructure, Strain Behavior, and Acoustic Emission of Soft PZT Ceramics, *Acta Materialia* 49, 1301-1310 (2001).
- 4 S.L. Swartz, Topics in Electroceramics, *IEEE Transactions on Electrical Insulation* 25 (5), 935 (1990).
- 5 B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. (Academic Press Inc. Ltd., London, (1971)).
- 6 A.P. Barranco, F.C. Pinar, P. Martinez, and E.T. Garcia, Effects of MnO₂ Additives on the Properties of PbZrO₃-PbTiO₃-PbCu_{1/4}Nb_{3/4}O₃ Ferroelectric Ceramic System, *Journal of the European Ceramic Society* 21, 523-529 (2001).
- 7 C. Bedoya, Ch. Muller, J.L. Baudour, V. Madigou, M. Anne, and M. Roubin, Sr-doped PbZr_{1-x} - Ti_xO₃ ceramic, *Materials Science and Engineering* 75, 43-45 (2000).
- 8 S.Y. Chu, Doping Effects on the Dielectric Properties of Low Temperature Sintered Lead-based Ceramics, *Materials Research Bulletin* 35, 1067-1076 (2000).
- 9 Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*. (Elsevier Science Publishing Company, Inc., (1991)).
- 10 L. Pdungsap, N. Udomkan, S. Boonyuen, and P. Winotai (2005), Optimized Conditions for Fabrication of La-dopant in PZT Ceramics, *Sensors and Actuators* 122, 250-256 (2005).
- 11 R. Rai, S. Sharma, N.C. Soni, and R.N.P. Choudhary, Investigation of Structural and Dielectric Properties of (La, Fe)-doped PZT Ceramics, *Physica* 32, 252-256 (2006).
- 12 H.R. Rukmini, R.N.P. Choudhary, and V.V. Rao, Effect of Doping pairs (La, Na) on Structural and Electrical Properties of PZT Ceramics, *Materials Chemistry and Physics* 55, 108-114 (1998).
- 13 A. Hizebry, H.EL. Attaoui, M. Saadaoui, J. Chevalier, and G. Fantozzi (2007), Effect of Nb and K doping on the crack propagation behaviour of lead zirconate titanate ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 27, 557-560 (2007).

- 14 R.W. Whatmore, O. Molter, and C.P. Shaw, Electrical Properties of Sb and Cr-doped $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 23, 721-728 (2003).
- 15 L.P. Bykov, M.D. Glinchuk, V.V. Laguta, Y.L. Maximenko, L. Jastrabik, V.A. Trepakov, V. Dimza, and M. Hrabovsky, Investigation of Chromium Impurities Charge State and Chemical Bonds in PLZT Ceramic, *Journal of Physical Chemistry Solids* 56 (7), 919-923 (1995).
- 16 J.C. Wurst and J.A. Nelson, Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics, *Journal of The American Ceramic Society-Discussions and Notes*, 109 (1972).
- 17 D. Jin, P. Hing, and C.Q. Sun, Growth dynamics and electric properties of $\text{PbTi}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$ ceramics doped with cerium oxide, *Journal of Physics D: Applied Physics* 33, 744-752 (2000).
- 18 L.X. He and C.E. Li, Effects of Addition of MnO on Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate, *Journal of Materials Science* 35, 2477-2480 (2000).