

Óxidos Magnetorresistivos: Síntesis y Caracterización

Magnetoresistive Oxide: Synthesis and Characterization

Oscar Luis Arnache Olmos ¹, Doris Amalia Giratá Lozano ², Jeaneth Patricia Urquijo Morales ³, Medardo Pérez Guisao ⁴

RESUMEN

En este trabajo se reporta un estudio de la síntesis y caracterización de muestras en polvo y bloque de óxidos magnetorresistivos llamados Manganitas de la forma $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3-a}$ (LCMO) y sustituidas, el 10% de los iones de manganeso (Mn^{3+}) por iones de hierro (Fe^{3+}), $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-a}$ (LCMFO). Las muestras fueron elaboradas por medio de reacción en estado sólido. El análisis del proceso de la reacción se hizo a través de medidas de Análisis Termogravimétrico (ATG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD), en atmósfera de aire, con incremento de la temperatura de 10°C/min, desde 23°C hasta 900°C. Los parámetros de red y la estructura cristalina (ortorrómbica) de las muestras de LCMO y LCMFO fueron calculados de los ajustes de los datos experimentales de las medidas de difracción de rayos-X (DRX), usando el método Rietveld. La composición química y la morfología de las muestras fueron obtenidas por medidas de EDX-SEM, y el contenido de iones de manganeso (Mn^{3+} y Mn^{4+}) por medio de titulación iodométrica. Por último, las propiedades magnéticas de muestras de LCMO y LCMFO fueron analizadas con medidas de espectroscopia Mössbauer, a temperatura ambiente, y la temperatura de Curie, $T_c \sim 251K$, en LCMO se estimó las medidas de magnetometría SQUID.

PALABRAS CLAVE:

Magnetorresistencia Colosal, Manganitas, Espectroscopia Mössbauer, Espintrónica

1 Grupo GES (Grupo de Estado Sólido), Instituto de Física, Universidad de Antioquia;

2 Grupo GES;

3 Grupo LEM;

4 Laboratorio de Microscopía Avanzada, Universidad Nacional Sede Medellín. Correspondencia: oarnache@fisica.udea.edu.co.
(Recibido el 12 de diciembre de 2005 y aceptado el 31 de enero de 2006)

ABSTRACT

This paper shows the synthesis and characterization study of powder and bulk samples of magnetoresistive oxide, known as Manganites, like $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-a}$ (LCMO) and replaced with 10% of manganese ions (Mn^{3+}) by iron ions (Fe^{3+}), $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-a}$ (LCMFO). The samples were prepared by solid state reaction. The analysis of the reaction was done by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA) measurements, in air atmosphere with temperature increase of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ from 23°C to 900°C . The lattice parameter and crystalline structure of samples, were calculated from the fit of experimental data of XRD measurements diffraction, using Rietveld method. LCMO and LCMFO crystalline structure was orthorhombic. The chemical composition and morphology of the samples were obtained by EDX-SEM measurements. The manganese ions (Mn^{3+} y Mn^{4+}) content was determined by iodometric titration. Finally, the magnetic properties were analyzed by Mössbauer spectroscopy measurements at room temperature, and Curie temperature ($T_c \sim 251\text{K}$) was estimated in the sample by using magnetometry measurements by SQUID.

KEY WORDS:

Colossal Magnetoresistance, Manganites, Mössbauer Spectroscopy, Spintronic

INTRODUCCIÓN

Los óxidos magnetorresistivos constituyen una clase interesante de materiales que poseen un amplio rango de propiedades físicas como: ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferroelectricidad, ordenamiento de cargas, etc., pero en las últimas décadas, uno de ellos ha llamado la atención en la comunidad científica desde el punto de vista de la materia condensa-

da y sus posibles aplicaciones a desarrollos tecnológicos como válvulas de espín, sistema de almacenamiento magnético de información, sensores magnéticos y en el fortalecimiento de la *Espintrónica* o *Magnetoeléctrica*, nueva área en investigación aplicada con un gran crecimiento en los últimos años. A éste fenómeno se le conoce como *Magnetorresistencia Colossal* (MRC) y consiste en el cambio significativo de la resistencia eléctrica, cuando se aplica un campo magnético externo.

La MRC ha sido observada experimentalmente en algunos óxidos de manganeso, llamados *Manganitas*, su estructura cristalina es tipo *Perovskita* y formula general $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$, con $0 \leq x \leq 1$ donde *R* puede ser un elemento de tierra rara como: La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Y, etc., mientras que los sitios *A* son iones alcalino térreos divalentes como: Ca, Sr, Ba o Pb, (figura 1).

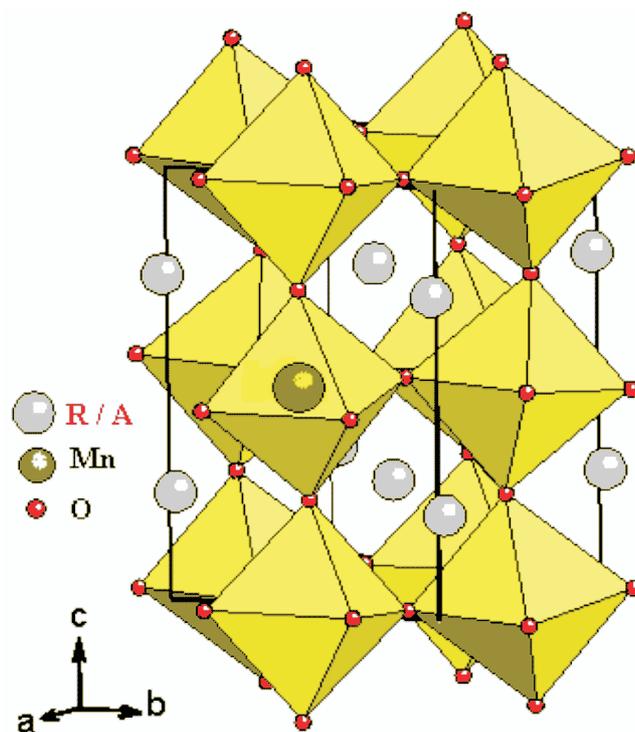


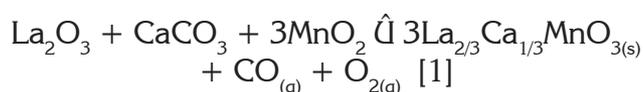
Figura 1. Estructura cristalina de las manganitas $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$, con $0 \leq x \leq 1$. Los círculos grises corresponden a los iones R o A, ubicados en los intersticios de la estructura, los verdes representan los iones de Mn, los cuales se encuentran en el centro de los octaedros, los círculos rojos localizados en las esquinas de los octaedros son iones de O.

A pesar de la gran cantidad de estudios de las propiedades físicas en diferentes muestras de esta familia en forma de cerámicos, monocristales, polvo y películas delgadas, son pocos los trabajos acerca de los procesos que intervienen en la formación del compuesto durante el proceso de síntesis, obtenidas por medio de los diferentes métodos de preparación (química, reacción en estado sólido, cerámicos y sol-gel) en forma de polvos y cerámicos ^(4,5).

En este trabajo se presenta un estudio de la síntesis y caracterización de muestras en polvo y bloque de manganitas de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-a}$ (LCMO) y $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-a}$ (LCMFO) elaboradas por medio de reacción en estado sólido. Finalmente, se busca entender el efecto en las propiedades de las manganitas al sustituir 10% de los iones de Mn^{3+} por iones de hierro (Fe^{3+}) en la manganita $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-a}$. Se ha escogido el Fe^{3+} como elemento dopante por que su radio iónico es parecido al del Mn, pero hay diferencia en sus momentos magnéticos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras en polvo y en forma de bloque de manganitas fueron fabricadas por medio de síntesis en estado sólido, usando como materiales precursores de alta pureza en polvo, La_2O_3 (99.5%), MnO_2 (90.0%), CaCO_3 (99.0%), para ambos sistemas LCMO y LCMFO, adicionando $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (99.0%) para obtener LCMFO. Para obtener la estequiometría requerida $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-a}$, se tiene en cuenta la siguiente reacción básica:



$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-a}$, se obtiene sustituyendo el 10% del MnO_2 por el equivalente en Fe del precursor $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Los precursores se mezclaron y se maceraron en un mortero de ágata,

durante 30 minutos. La mezcla fue calcinada bajo diferentes etapas en un horno programable Nychtec bajo atmósfera de aire. En la primera etapa de síntesis, la muestra se calienta a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 900°C durante 12 h, luego se macera y se lleva a una segunda etapa de recocido, la muestra se calcina hasta 1100°C durante 12h. En la última etapa, el compuesto final, en polvo, fue prensado a una presión de $5\text{ton}/\text{cm}^2$, durante 10 min, sin aglutinantes. Las pastillas obtenidas de 10mm de diámetro y 2mm de espesor, fueron sometidas a un tratamiento térmico hasta 1200°C durante 12h.

Con el fin de observar la reacción en la primera etapa de la síntesis, se utilizó 20.581 mg de muestra en polvo sin calcinar y se hicieron medidas de *Análisis Termogravimétrico* (ATG) y *Análisis Térmico Diferencial* (ATD), usando un termogravímetro Universal V2.5H TA Instruments, bajo una atmósfera de nitrógeno y aire con flujo constante de 100 ml/min, a partir de 25°C , con incremento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 900°C . Para determinar la composición química de las muestras en polvo y bloque, se hicieron medidas de EDX – SEM en un sistema JEOL – 1594LV EDX-SEM. Para estimar el contenido de iones de manganeso Mn^{3+} y Mn^{4+} presentes en la muestra, se hizo titulación yodométrica, disolviendo 0.497(6) g de LCMO en HCl concentrado en un reactor cerrado, la reacción causó desprendimiento de $\text{Cl}_{2(g)}$, el cual fue llevado a una solución de yoduro de potasio (KI) por medio de un flujo constante de $\text{N}_{2(g)}$. Luego se tituló con 10.7 mL de una solución patrón de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) usando como indicador una solución de almidón, hasta tornarse incoloro.

La caracterización cristalográfica de las fases presentes en las muestras en polvo, se hizo por medio de análisis de difracción de Rayos X, usando un equipo Bruker D8 Advance trabajando con radiación $\text{K}\alpha$ del Co con un filtro de Fe y detector PSD. Los difractogramas fueron tomados con pasos de 0.014 grados, tiempo de 1s/

paso en un rango desde 20 a 80 grados en 2 theta y ajustados usando el método de refinamiento *Rietveld* con el software *Maud*. Las medidas de momentos magnéticos (M) en función de la temperatura, M vs T, se hicieron en un magnetómetro SQUID de la Quantum Design tipo MPMS-7, con campo magnético aplicado de 400 Oe y enfriamiento sin campo magnético desde 300K hasta 20K. Las medidas de espectroscopia Mössbauer (MS) a temperatura ambiente (23°C), fueron tomadas en un espectrómetro Mössbauer con fuente de ^{57}Co embebida en una matriz de rodio, moviéndose con aceleración constante. El software *Recoil* se usó para encontrar el número de sitios en los ajustes de los espectros Mössbauer y *Normos-Distri*, para calcular los parámetros hiperfinos.

RESULTADOS

En la figura 2a, se presenta las medidas de ATG y ATD de la muestra en polvo de LCMO, sometida a tratamiento térmico siguiendo las condiciones de la primera etapa del proceso de síntesis. En esta figura se observan tres regiones de pérdida de masa desde 336°C hasta 705.32°C. En la primera región, desde que empieza el calentamiento de la muestra hasta 336°C, la pérdida de masa es del 3.4%, atribuida a la deshidratación de las moléculas de agua presentes en la muestra durante su preparación. En la segunda región, por encima de 495.57°C hasta 705.32°C, presentan pérdida de peso debidas a la deshidratación y descomposición del CaCO_3 ^(1,6).

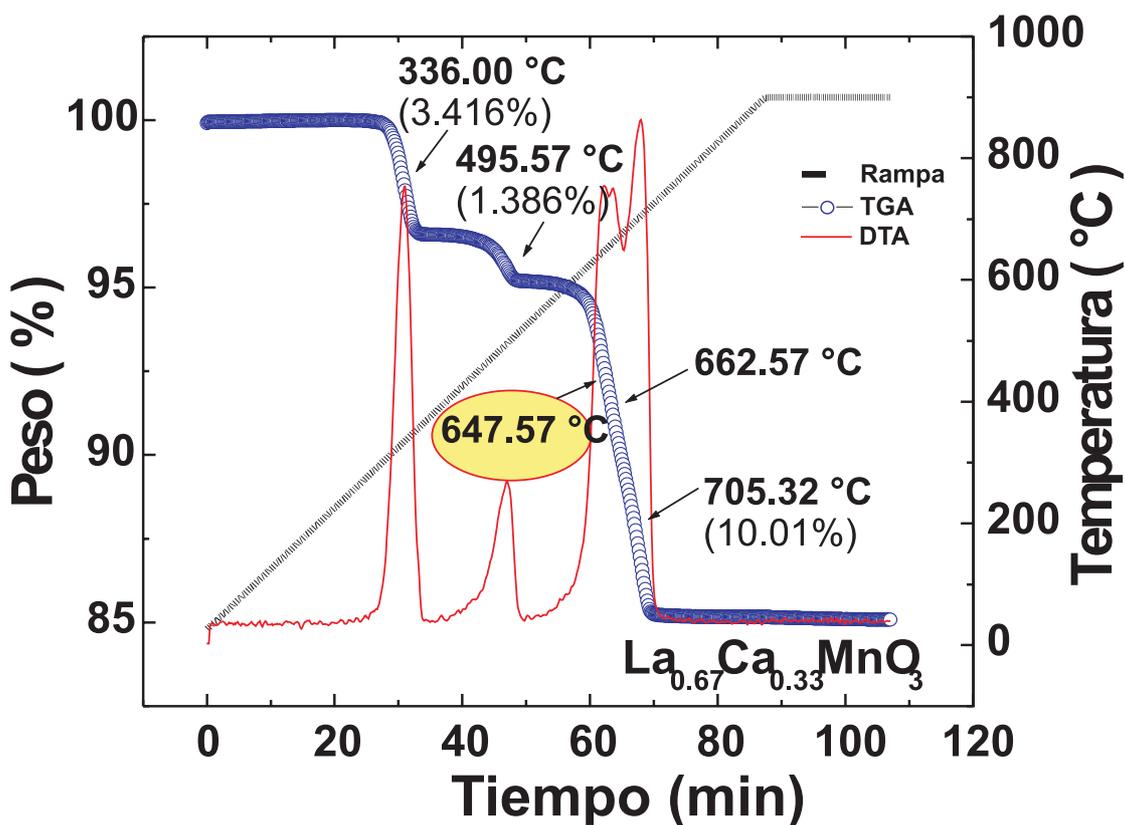


Figura 2a. Medidas de ATG y ATD en muestras de LCMO. La curva azul corresponde a la pérdida de peso en % (eje vertical izquierdo) en función de la temperatura (eje vertical derecho), ATD. La curva negra representa la rampa de calentamiento desde 23 – 900°C, con incremento de 10°C/min (eje horizontal). La curva roja es la derivada de la pérdida de peso (%), DTA, permite identificar los puntos de inflexión donde ocurre la pérdida de peso y el porcentaje. El ovalo amarillo indica la temperatura de descomposición del MnO_2 .

La descomposición del MnO_2 empieza a una temperatura de 647.57°C , como se observa en la curva de ATG y ATD (figura 2b), para este mismo compuesto bajo las mismas condiciones de la primera etapa de la síntesis. La descomposición del CaCO_3 en atmósfera de aire empieza

entre 662.77°C y 705.32°C ^(1,6). En la última fase se observó que por encima de 705.32°C no se notaron pérdidas de masa, la reacción permaneció constante al final de la medida. El peso final fue de 17.53 mg, que corresponde al 85 % del compuesto inicial.

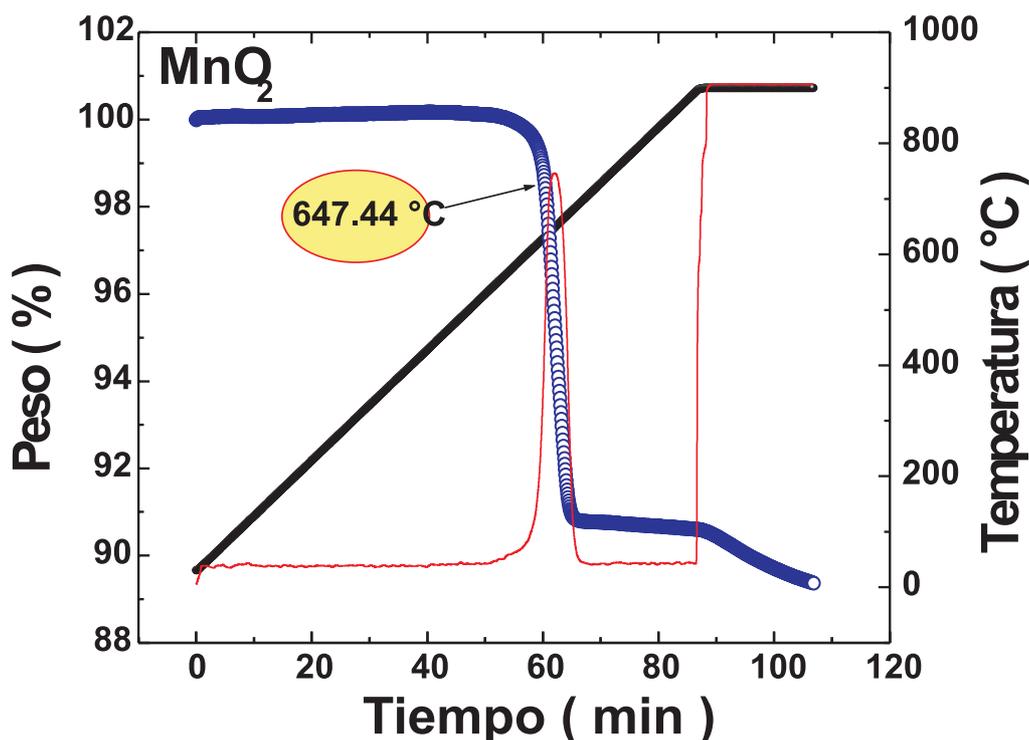


Figura 2b. Medidas de ATG y ATD en muestras de MnO_2 . La curva azul corresponde a la pérdida de peso en % (eje vertical izquierdo) en función de la temperatura (eje vertical derecho), ATD. La curva negra representa la rampa de calentamiento desde $23 - 900^\circ\text{C}$, con incremento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (eje horizontal). La curva roja es la derivada de la pérdida de peso (%), DTA, permite identificar los puntos de inflexión donde ocurre la pérdida de peso y el porcentaje. El ovalo amarillo indica la temperatura de descomposición del MnO_2 .

En la figura 3, se observan los datos experimentales y los ajustes de los difractogramas DRX de las muestras LCMO y LCMFO. En los ajustes de los difractogramas a través del método de refinamiento Rietveld, se asumió un grupo espacial $Pbnm:cab$ (62) y simetría *ortorrombica*, usando el software Maud, revelando los patrones característicos de la fase y estructura de la manganita $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. (ver parte superior de la figura 3). Los parámetros de red para las muestras fueron $a = 5.478(2) \text{ \AA}$, $b = 5.457(6) \text{ \AA}$ y $c = 7.711(2) \text{ \AA}$, este resultado está de acuerdo a los parámetros de la manganita $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ^(4,7).

En la parte inferior de la figura 3, se observa el ajuste de los datos experimentales de la muestra LCMFO, estos muestran la presencia de dos fases cristalográficas, una correspondiente al 75% de la fase $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-a}$, asumiéndose un grupo espacial $Pbnm:cab$ (62) y simetría *ortorrombica* con parámetros de red $a = 5.512(2) \text{ \AA}$, $b = 5.442(6) \text{ \AA}$ y $c = 7.814(3) \text{ \AA}$, mientras que la otra fase con el 25% corresponde a la manganita $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_{3-a}$ (picos señalados con flechas, en la Figura 3) con simetría *Monoclínica* y parámetros de red $a = 5.429(6) \text{ \AA}$, $b = 5.278(2) \text{ \AA}$ y $c = 8.036(6) \text{ \AA}$.

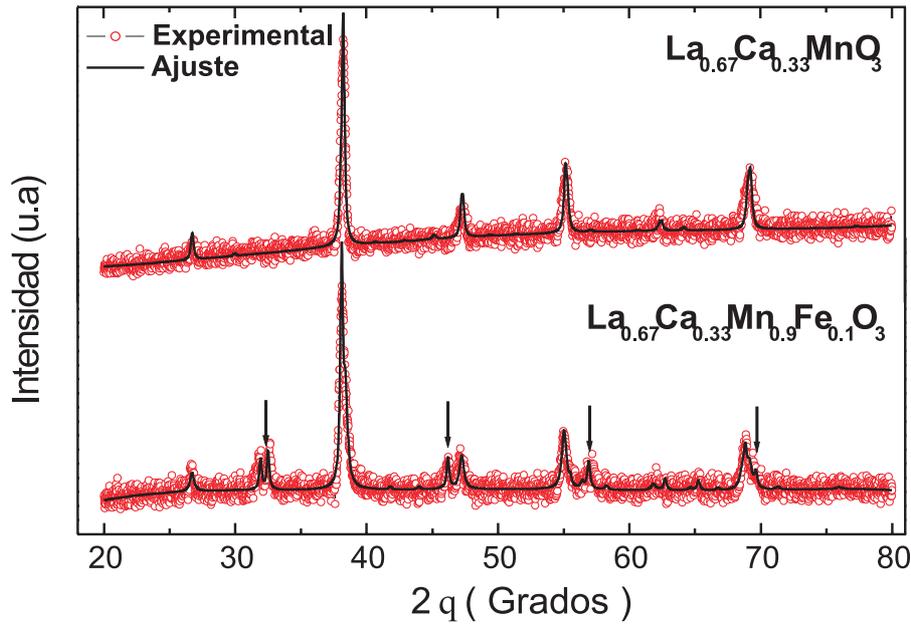


Figura 3. Medidas de difracción de rayos-X, DRX, de muestras LCMO (superior) y LCMFO (inferior). Los círculos rojos corresponden a los datos experimentales, las líneas negras continuas son los ajustes. Las flechas indican la presencia de la fase de la manganita $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$.

Las medidas EDX-SEM de la composición química de las muestras de LCMO y LCMFO son presentadas en las figuras 4a y 4b. Los resultados de la composición están resumidos en las tablas 1 y 2. Las morfologías de las muestras son presentadas en las figura 5a y 5b. Las medidas de momento magnético en función de la temperatura, de muestras en bloque de LCMO, son típicas de materiales ferromagnéticas como se observan en la

Figura 6. Por último, los espectros Mössbauer de las muestras LCMFO fueron tomados a 23°C en el régimen paramagnético, el espectro muestra un doblete como se observa en la figura 7. Los datos experimentales fueron ajustados usando un singlete y un doblete con los siguientes parámetros hiperfinos: desvío isomérico (d) de -0.090(60) mm/s y 0.388(37) mm/s, desvío cuadrupolar (D) de 0.305(54) mm/s.

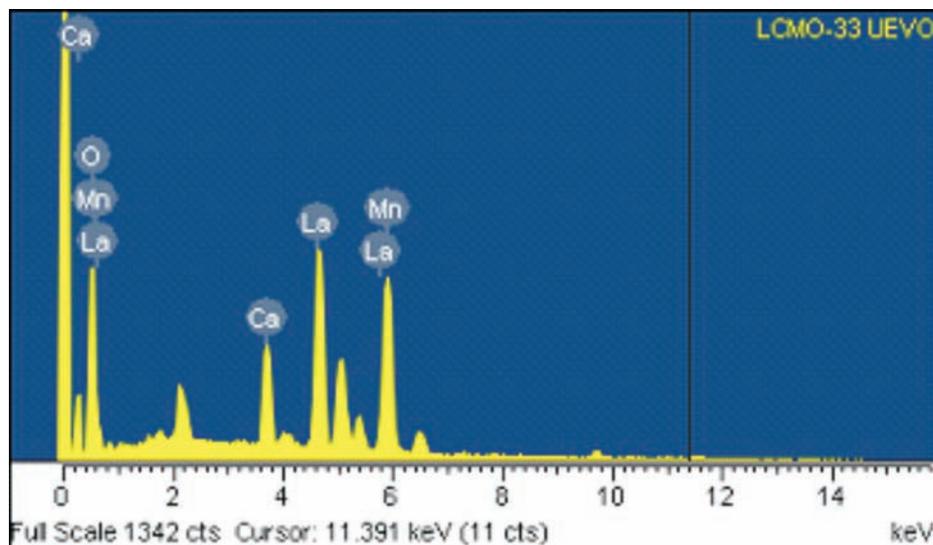


Figura 4a. Medida de Energía dispersada de rayos-X, EDX, en muestras de LCMO. Los diferentes picos corresponden a los elementos presentes en la muestra.

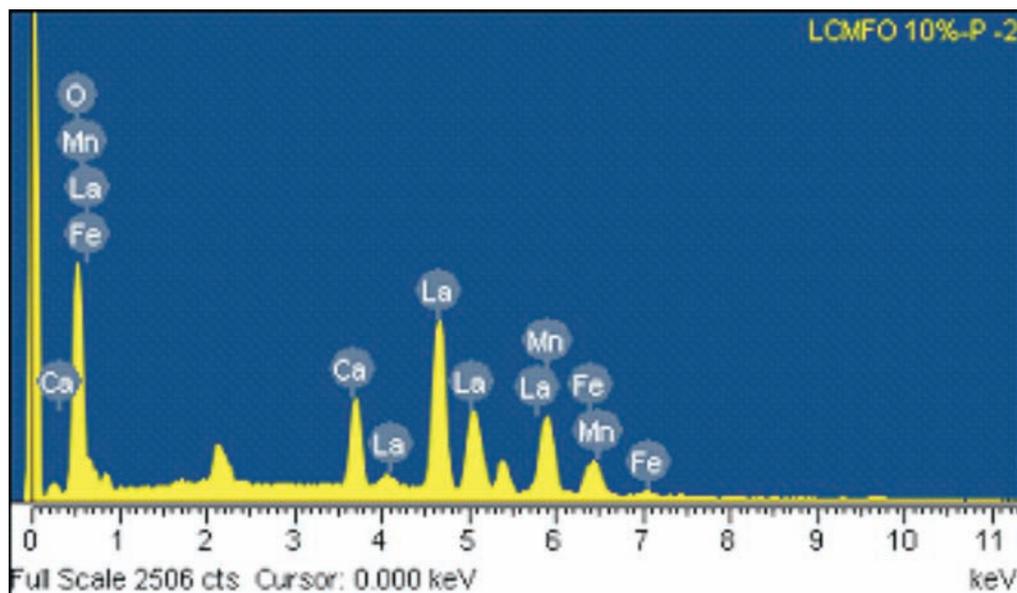


Figura 4b. Medida de Energía dispersada de rayos-X, EDX, en muestras de LCMFO. Los diferentes picos corresponden a los elementos presentes en la muestra.

Tabla 1. Medidas EDX-SEM de muestras en polvo de LCMO

Elementos	% Atómico	Composición
O _K	55.97	2.6
Ca _K	6.74	0.3
Mn _K	21.85	1.0
La _L	15.44	0.7
Total	100%	

Tabla 2. Medidas EDX-SEM de muestras en polvo de LCMFO

Elementos	% Atómico	Composición
O _K	64.31	3.6
Ca _K	6.99	0.4
Mn _K	16.19	0.9
Fe _K	1.84	0.1
La _L	10.6	0.6
Total	100%	

DISCUSIÓN

Con el fin de observar la reacción presente en la primera etapa de la síntesis de LCMO, las medidas de ATG y ATD de muestras en polvo, revelan que hay gran pérdida de masa del compuesto, atribuido a la evaporación de humedad absorbida por el compuesto y por los precursores, además, en esta primera etapa empieza la reacción para obtener LCMO. En las demás etapas se dan procesos de calcinación de compuestos residuales y de la estabilización del producto final. Los resultados de las medidas DRX, presentan una fase completa de las muestras de LCMO, mientras que para las muestras de LCMFO, se observó una fase adicional de $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_{3-a}$, posiblemente por la distribución inhomogénea de la mezcla en los portamuestras durante el proceso de síntesis, que generó gradientes de temperatura.

Los parámetros de red del LCMFO comparados con los de LCMO difieren un poco debido a los radios iónicos del Fe^{3+} (0.785Å) y del Mn^{3+} (0.67Å), pero la estructura cristalina mantiene su simetría ortorrómbica. En cuanto a la com-

posición química de las muestras, las medidas EDX revelaron la presencia de los elementos que hacen parte del compuesto, con un 4% de diferencia respecto a la estequiometría dada en la reacción de la ecuación 1. La cuantificación de oxígeno por medio de esta técnica no es sim-

ple, es por eso la diferencia de los valores estimados a (0.4 y -0.6) para el contenido de oxígeno. Las muestras en polvo y bloque tienen morfologías granular alargadas distribuidos en forma inhomogénea, como se observan en las medidas SEM (ver figuras 5a y 5b).

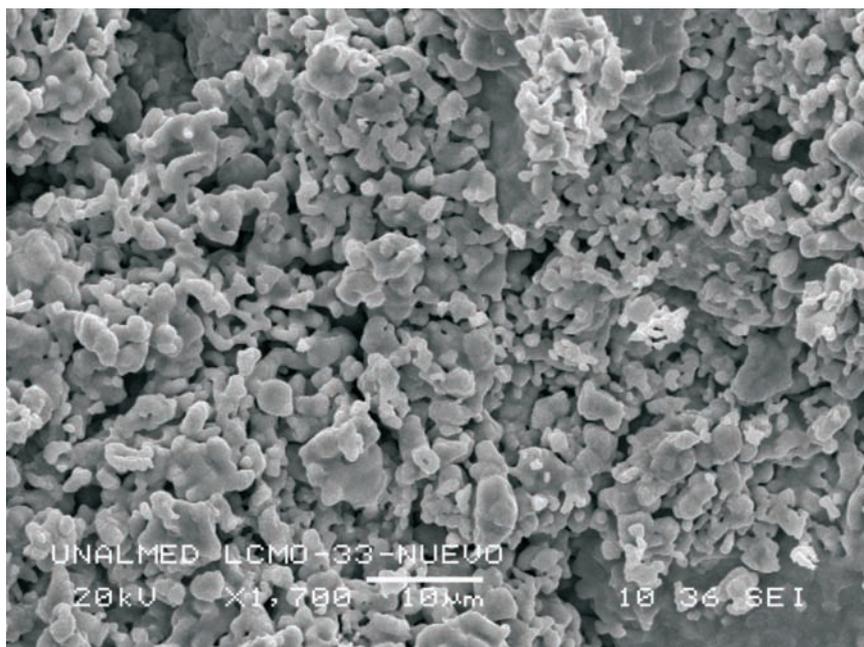


Figura 5a. Imagen tomada por medio de microscopía electrónica de barrido, SEM, sobre muestras en polvo de LCMO. Las medidas fueron realizadas en un área de 10mmx10mm.

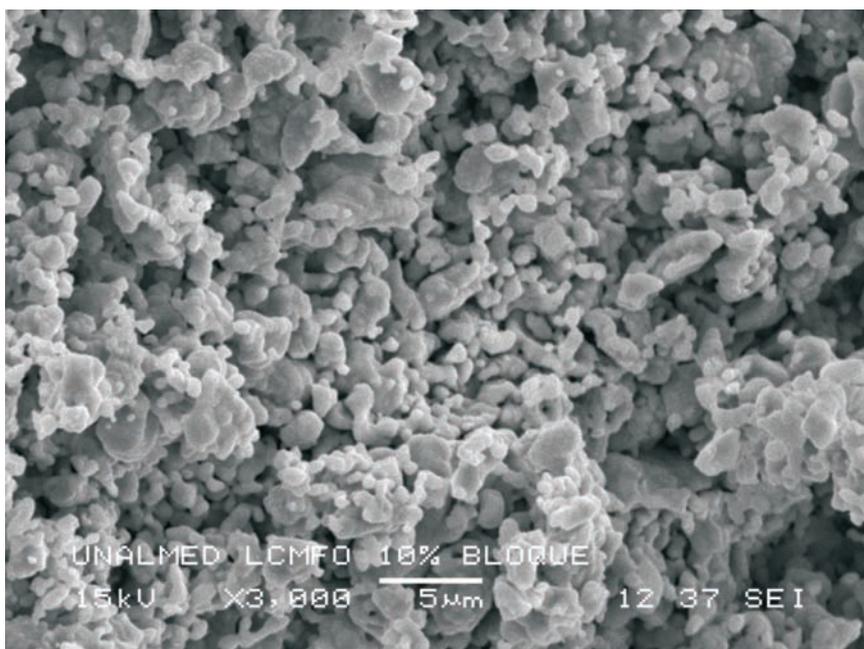


Figura 5b. Imagen tomada por medio de microscopía electrónica de barrido, SEM, sobre muestras en bloque de LCMFO. Las medidas fueron realizadas en un área de 5mmx5mm.

Como las propiedades físicas de las manganitas están relacionadas con las valencias del manganeso de acuerdo a la fórmula $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Ca}^{2+}_x[\text{Mn}^{3+}_x\text{Mn}^{4+}_{1-x}]\text{O}_3$, con $0 \leq x \leq 1$ [6], entonces se consideró importante determinar las cantidades de iones de Mn presentes en las muestras. En este trabajo se estimó el porcentaje de Mn^{4+} contenido en 0.497(6)g de LCMO por medio de titulación yodometrica, obteniéndose 0.0351(5)g de Mn^{4+} , equivalente al 27% de Mn^{4+} contenidos en las muestras de LCMO. Este resultado está dentro de los valores obtenidos en síntesis de manganitas a diferentes temperaturas de recocidos ⁽³⁾.

En cuanto a las propiedades magnéticas, la curva de momento magnético en la Figura 6, presenta un cambio en el comportamiento de la magnetización correspondiente a la transición de fase ferromagnética a paramagnética, cercana a $T_c \sim 251$ K. Este valor corresponde a los valores reportados en la literatura para el mismo compuesto en bloque ⁽⁴⁻⁵⁾. Los parámetros hiperfinos del ajuste del espectros Mössbauer, indican la presencia de un 20% de a-Fe y un 80% de Fe^{3+} , [2] Esto indica que en las muestras LCMFO el Fe^{3+} se ha incorporado en la estructura de la manganita, de acuerdo con los resultados arrojados por las medidas DRX y EDX.

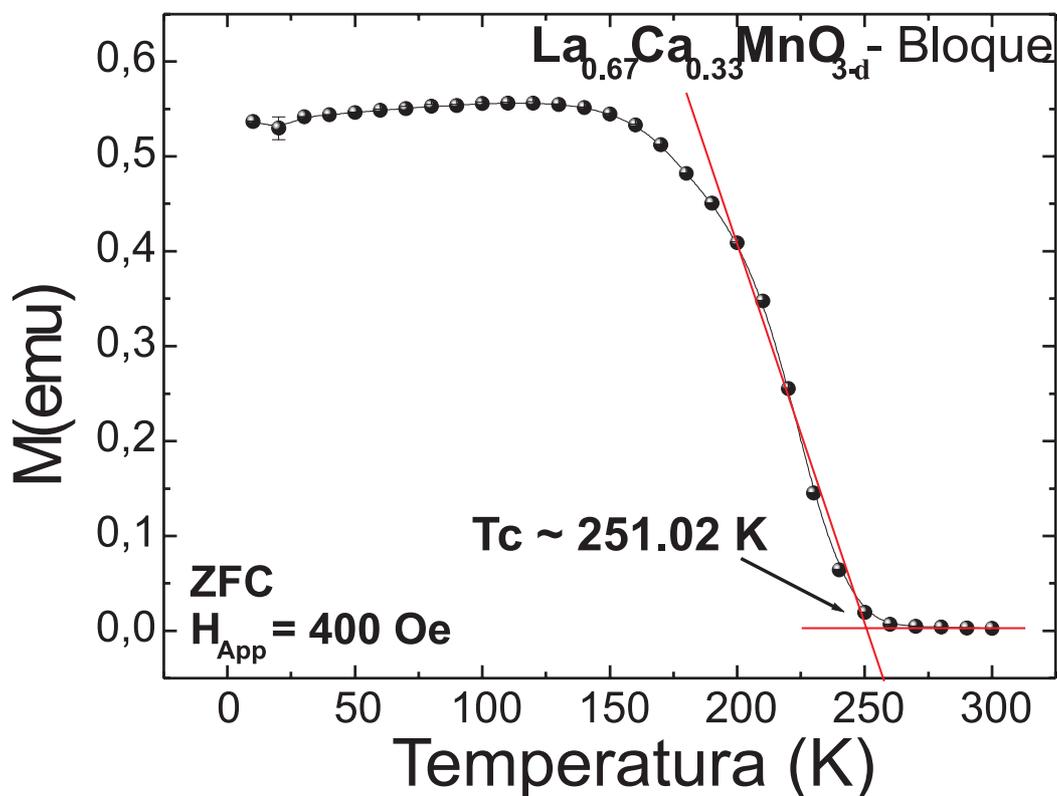


Figura 6. La curva con círculos negros son medida de momento magnético (M) en función de la temperatura, a ZFC (Zero field cooling) con campo aplicado de 400 Oe, sobre muestras en bloque de LCMO. Las líneas rojas son ayudas para estimar la temperatura de Curie.

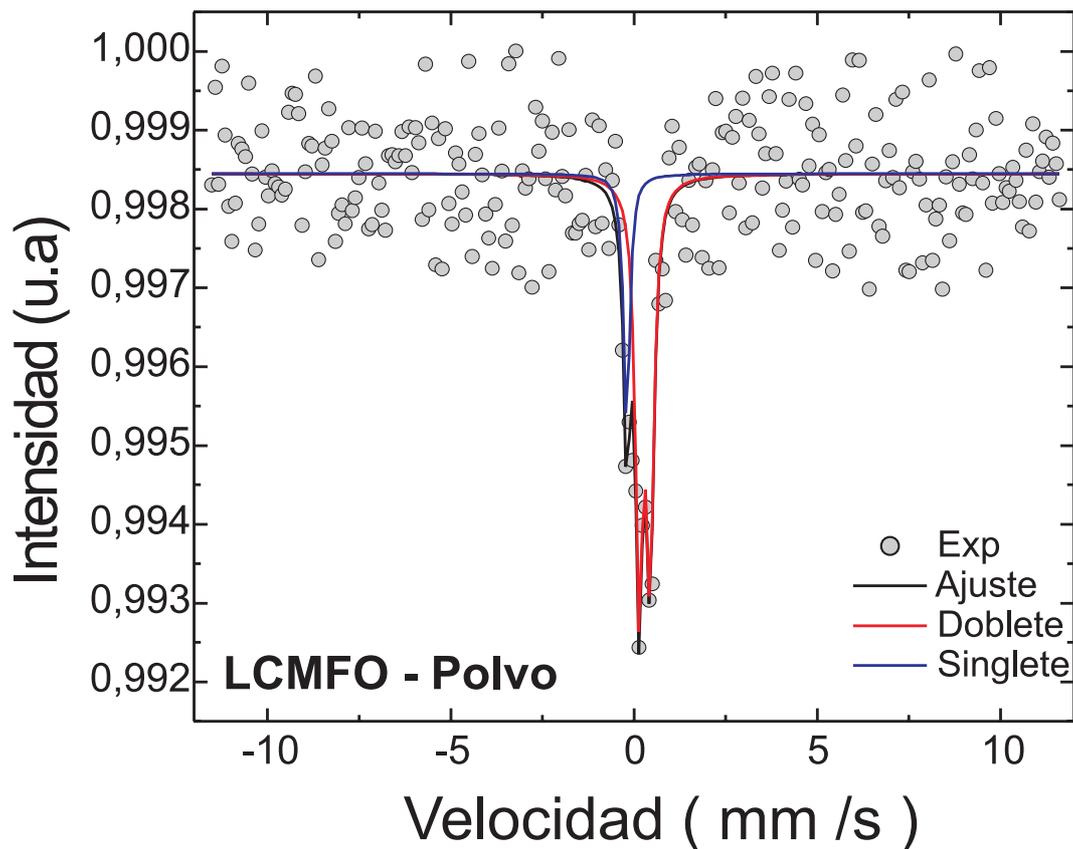


Figura 7. Espectro Mössbauer por transmisión de muestras en polvo de LCMFO. Los círculos grises representan los datos experimentales. La línea azul es el ajuste con un singlete, correspondiente a la presencia de α -Fe. La línea roja es un doblete que se relaciona con la presencia de Fe^{3+} . La línea negra es el ajuste final del espectro.

CONCLUSIONES

En este trabajo se fabricaron muestras de manganitas de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-a}$ de buena calidad y estequiometría por medio de reacción en estado sólido, al igual que muestras dopadas con el 10% de Fe en los sitios de Mn. Se observó que la formación del compuesto LCMO empieza en la primera fase de la síntesis, cuando empieza la descomposición del MnO_2 y del CaCO_3 . Los patrones característicos DRX de la fase y estructura, corresponden a las manganitas $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ en las muestras de LCMO, el 75% de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-a}$ y el 25% de $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_{3-a}$ en las muestras LCMFO. Los parámetros de red del LCMFO comparados con los de LCMO difieren un poco debido a que los radios iónicos del Fe^{3+} y del Mn^{3+} son diferen-

tes, pero la estructura cristalina mantiene su simetría.

Las concentraciones de iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} en el compuesto están dentro de los valores obtenidos en síntesis de manganitas a diferentes temperaturas de recocidos. Las muestras de LCMO presentan $T_c \sim 251$ K, correspondiente los valores reportados. La sustitución de los sitios de Mn^{3+} por Fe^{3+} fue comprobada por medio de los parámetros hiperfinos en las medidas de espectroscopia Mössbauer. Actualmente, se están realizando medidas de resistencia eléctrica con campo magnético aplicado y sin campo en función de la temperatura, con el fin de observar los cambios en la magnetorresistencia en las manganitas sustituidas por ^{57}Fe para diferentes concentraciones.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se desarrolló dentro del proyecto financiado por COLCIENCIAS, bajo el código 1115-05-17617. Uno de los autores, Oscar Arnache, agradece a COLCIENCIAS por el apoyo dado dentro del programa de doctorados nacionales 2005.

BIBLIOGRAFÍA

1. Slobodin BV, Surat LL, Vassiliev VG, Schveikin GP, Nossov AP. Chemistry of interactions in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO}(\text{MCO}_3)\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba, Cd}$ systems. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1998; 35(2): 111-115.
2. Murad Enver, Cashion John. Mössbauer Spectroscopy of Enviromental Materials and their industrial Utilization. Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers; 2004.
3. Jonker GH, van Santen JH. *Physica XVI.* 1950;3: 337-349.
4. Coey JMD, Viret M, Von Molnár S. Mixed-valence manganites. *Advanced in Physics.* 1999; 48(2): 167-293.
5. Salamon MB, Jaime M. The Physics of Manganites: Structural and Transport. *Rev. Modern Physics.* 2001; 73(3): 583-628.
6. Wesley W.M, Wendlandt. *Thermal Analysis.* 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; 1986.
7. Tokura Yoshinori. Colossal Mangetoresistive Oxide. Vol. 2 of *Advances in Condensed Matter Science.* Amsterdam: Gordon and Breach Science Publisher; 2000.