



**UAEM** | Universidad Autónoma  
del Estado de México

Facultad de Ingeniería

Facultad de Ingeniería.

Programa educativo: Ingeniería en Electrónica

# ***MONOGRAFÍA POLÍMEROS CONDUCTORES***

***Unidad de Aprendizaje:***

***Física de Semiconductores***

Clave: L41115

Elaboro:

Dra en C. Laura Luz Valero Conzuelo

2016



[www.uaemex.mx](http://www.uaemex.mx)



## FICHA DE IDENTIFICACIÓN DEL MATERIAL DIDÁCTICO

- Espacio Académico.- Facultad de Ingeniería
- Tipo de material.- Monografía
- Título del material: Polímeros Conductores.
- Plan de Estudios al que se vincula: Ingeniería en Electrónica
- Unidad de Aprendizaje.- Física de Semiconductores
- Clave: L41115
- Ingeniería en Electrónica.
- Alumnos del cuarto semestre de la Licenciatura de Ingeniería en Electrónica.
- Horas teóricas: 3    Práctica 1    Créditos 7
- Periodos primavera y Otoño (semestre escolar A y B).





## Presentación

- La electrónica es un punto clave en los avances tecnológicos, por lo que dentro del programa de estudios de ingeniería en electrónica se debe proporcionar al alumnos conocimientos cognitivos de los materiales semiconductores; ya que el diseño y producción de nuevos componentes y circuitos integrados, ya que han hecho posible que esta tecnología se encuentre en casi todas las actividades humanas y también sea parte importante de las actividades económicas de casi todos los países del mundo.
- El presente material sirve como apoyo a la unidad de aprendizaje de Física de Semiconductores, en la Unidad V, Tema 5.8 Polímeros Conductores
- En este material se presenta una revisión exhaustiva de Polímeros conductores y sus aplicaciones, con el propósito de que el alumna aprenda y conozca tecnología e información científica difundida en los últimos años sobre polímeros conductores

Tema 5.1 Dispositivos semiconductores: el diodo

Tema 5.2 El transistor de unión bipolar

Tema 5.3 El transistor de efecto decampo

Tema 5.4 Manufactura y fabricación de dispositivos semiconductores.

Tema 5.5. Semiconductores orgánicos

Tema 5.6 Diodo orgánico emisor de luz (OLED)

Tema 5.7 Manufactura y fabricación de dispositivos semiconductores orgánicos

Tema 5.8 Polímeros conductores.

Tema 5.9 Supercapacitores

Tema 5.10 Perspectivas de la Ingeniería molecular en la rama de los semiconductores





### **Sugerencias para el manejo de este material.**

- Se recomienda al profesor antes de abordar este tema dar una revisión de los siguientes conceptos: Semiconductores orgánicos, mecanismos de conducción en los semiconductores orgánicos, conceptos básicos de polímeros.
- El presente material cuenta con una serie de diapositivas que dan seguimiento en orden para una asimilación por parte del alumno, se incluyen algunas referencias sobre el estado del arte del tema, el profesor puede dejar al alumno de tarea el revisar estos artículos para reforzar el tema.
- Se recomienda que el profesor deje como trabajo extra-clase de investigación la complementación de algunos temas que se presentan en este material, como el estado del arte y desarrollos actuales, tendencias, etc.
- La evaluación de estos temas deberán incluir: parte de teoría y así mismo que el alumno de un planteamiento de posibles aplicaciones en un futuro próximo, argumentando científicamente su propuesta.





## INDICE

<b>INDICE.....</b>	<b>5</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>6</b>
<b>I ANTECEDENTES.....</b>	<b>8</b>
<b>1.1 La Corriente Eléctrica.....</b>	<b>8</b>
<b>1.2 La Ley De Ohm.....</b>	<b>9</b>
<b>1.3 Clasificación de materiales.....</b>	<b>10</b>
<b>II SEMICONDUCTORES.....</b>	<b>11</b>
<b>III SEMICONDUCTORES ORGANICOS.....</b>	<b>13</b>
<b>3.1 Antecedentes históricos.....</b>	<b>13</b>
<b>3.2 Conductividad en Semiconductores Orgánicos.....</b>	<b>14</b>
<b>3.3 Polímeros Electroconductores.....</b>	<b>15</b>
<b>3.4 Mecanismo de oxidación-reducción.....</b>	<b>17</b>
<b>3.5 Dopaje en polímeros conductores.....</b>	<b>18</b>
<b>3.6 Mecanismo de conducción.....</b>	<b>18</b>
<b>IV APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES.....</b>	<b>25</b>
<b>V ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>26</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>30</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>31</b>





## INTRODUCCIÓN

Los grandes avances tecnológicos conducen a la búsqueda de nuevas perspectivas del conocimiento. La atención mostrada a la mecánica cuántica, la ingeniería molecular y las aplicaciones a nivel de nanotecnología, coadyuva a la búsqueda de nuevos materiales con propiedades dinámicas, cada vez más versátiles y de aplicaciones diversas. Es por ello que como siendo un tema innovador, como apoyo al estudiante se presenta esta monografía, donde se presenta una extensa investigación en el campo de polímeros con potencialidades de conducción eléctrica y como son aplicados.

Sus propiedades intrínsecamente conductoras los convierten en materiales potencialmente interesantes para aplicaciones de nano y microtecnología en: biomedicina, robótica, elementos almacenadores de energía, ventanas inteligentes, microelectrónica, etc.

Uno de los tópicos de sumo fue la búsqueda de reconocer la potencialidad que tienen estos materiales poliméricos de cambiar su electroconductividad de aislantes a conductores dependiendo, del estado de reducción o oxidación, en que se encuentren.

Los órganos naturales de un ser vivo, como por ejemplo, los que transforman la energía química en otro tipo de energía son materiales





blandos, húmedos (capaces de retener grandes cantidades de agua), salinos (con contenidos elevados de iones) y reactivos (de composición variable). Procesos similares son los que presentan los polímeros conductores cuando se trabajan en medio electroquímico.

Sin embargo, los desarrollos tecnológicos actuales que tratan de reproducir funciones similares a las realizadas por los órganos de los seres vivos emplean materiales secos, duros y de composición constante. Por lo tanto, es necesario desarrollar tecnologías capaces de reproducir motores moleculares y músculos artificiales que reproduzcan movimientos suaves y silenciosos que, como los músculos naturales, integren impulsos eléctricos y un medio acuoso, donde la energía química se transforme en energía mecánica y calor<sup>1-3</sup>.

La actuación de un músculo natural involucra un medio acuoso, el impulso eléctrico que envía el cerebro al músculo a través del sistema nervioso, la liberación de calcio dentro del sarcomero, reacciones químicas, cambios conformacionales a lo largo de la cadena polimérica<sup>4</sup>.





## I ANTECEDENTES:

### 1.1 La Corriente Eléctrica

La corriente eléctrica es un tipo de, La corriente eléctrica se puede describir como un flujo de electrones que atraviesa un material. Para generarla, es necesario una fuente de energía externa y un material conductor.

En los materiales encontramos que ofrecen una resistencia eléctrica, esto que significa; que no permiten el paso de los electrones y esto se debe a la distancia que hay entre los átomos y los electrones. Porque cuantos menos electrones existan en la última capa y entre más alejados estén del núcleo, menor es la fuerza de atracción que existe entre el átomo y el electrón entonces si se aplica una f.e.m. a el átomo el electrón más alejado se desprende del átomo y se genera de esta forma los electrones libres que pasan con facilidad de un átomo a otro. Estos electrones libres se mueven en una misma dirección conforme salta de un átomo a otro. Como se puede observar en la Figura 3.

Los electrones siguen una dirección del polo negativo al polo positivo de la fuente de suministro.

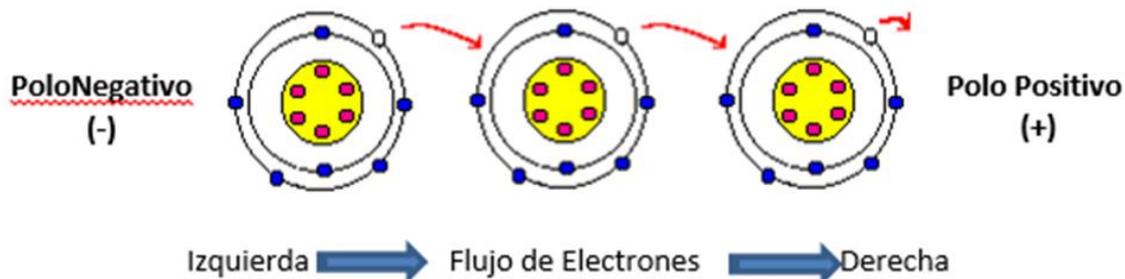


Figura 1 **Movimiento y Dirección de Electrones**





## 1.2 La Ley De Ohm

George Simon Ohm estableció la relación voltaje-corriente para la resistencia. Como resultado de su trabajo la unidad de resistencia lleva su nombre.

*La ley de Ohm establece que el voltaje a través de una resistencia es directamente proporcional a la corriente que fluye a lo largo de esta. La resistencia, medida en ohms, es la constante de proporcionalidad entre el voltaje y la corriente.*

*La relación matemática de la Ley de Ohm la cual se ilustra en la ecuación 1*

$$V = IR$$

*Ecuación 1*

*Donde V es el voltaje (voltios, V), I es la corriente (ampers, A) y R es la resistencia en (ohms,  $\Omega$ ) presentada al flujo de corriente.*

Al mismo tiempo la resistencia de un resistor está limitada por las características del tamaño, forma y propiedades de los materiales utilizados; ahora bien la resistividad o la conductividad permiten comparar materiales. Con la Ecuación 4 se puede saber el comportamiento de los materiales.

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{\sigma A}$$

*Ecuación 2*

*Donde:*

*l es la longitud (cm) del resistor*

*A es el área transversal (cm<sup>2</sup>) del resistor*

*$\rho$  es la resistividad eléctrica (ohm · cm)*

*$\sigma$  es el recíproco de  $\rho$  es la conductividad eléctrica (ohm<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>)<sup>1</sup>*





### 1.3 Clasificación de materiales

Las Clasificaciones de acuerdo a su conductividad eléctrica los podemos clasificar en:

1. Superconductores
2. Conductores
3. Semiconductores
4. Aislantes

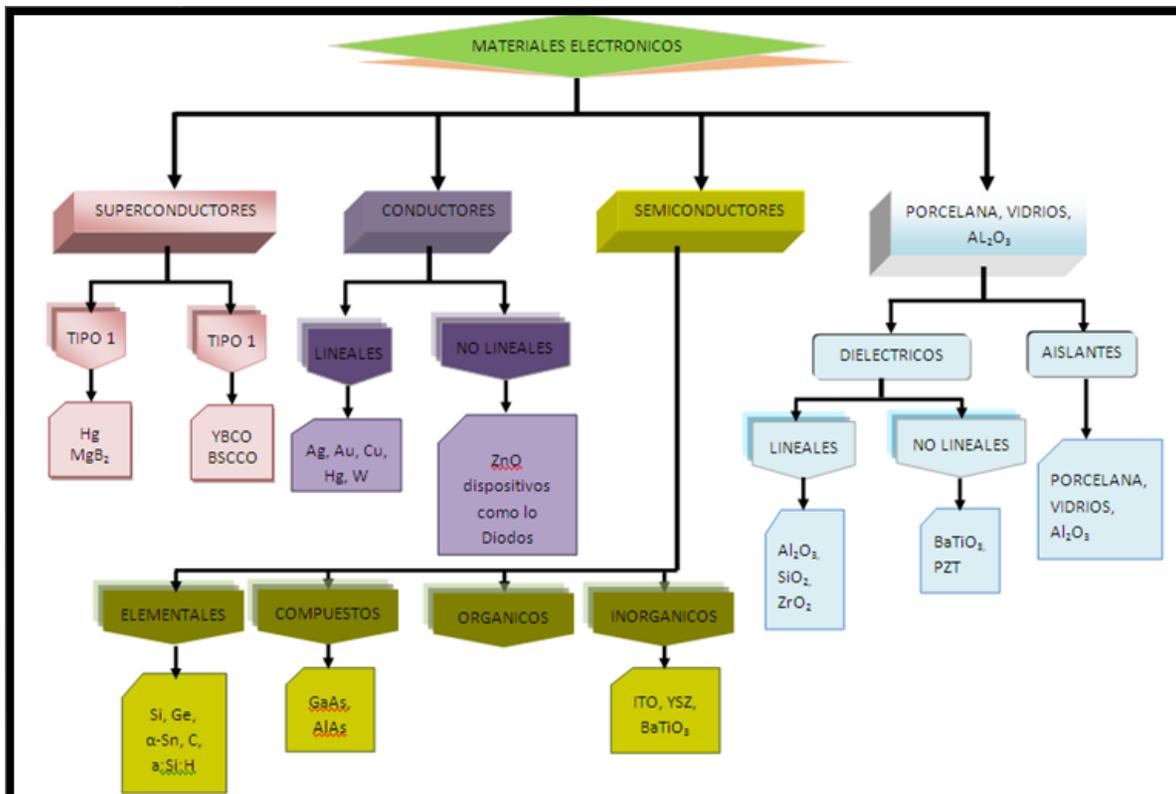


Figura 2 Clasificación de los materiales





## II SEMICONDUCTORES

La importancia de los semiconductores trasciende al hecho que se observó que facilitan el paso de la energía o se oponen a ella dependiendo la polarización que se le dé al semiconductor.

El propósito de cualquier dispositivo semiconductor es controlar el flujo de electrones, y esto se debe a que en su estructura interatómica los materiales semiconductores tienen niveles de energía llenos y vacíos, y que al aplicar una f.e.m. ocasionan que los electrones que se encuentran más alejados salten para convertirse en electrones libres y así formar una corriente eléctrica considerable, en otras palabras es disponer de una energía suficiente para romper un enlace covalente y que un electrón pueda pasar de la banda de valencia a la banda de conducción.

En los semiconductores típicos de Germanio Y Silicio, se describe diagramas de niveles energéticos.

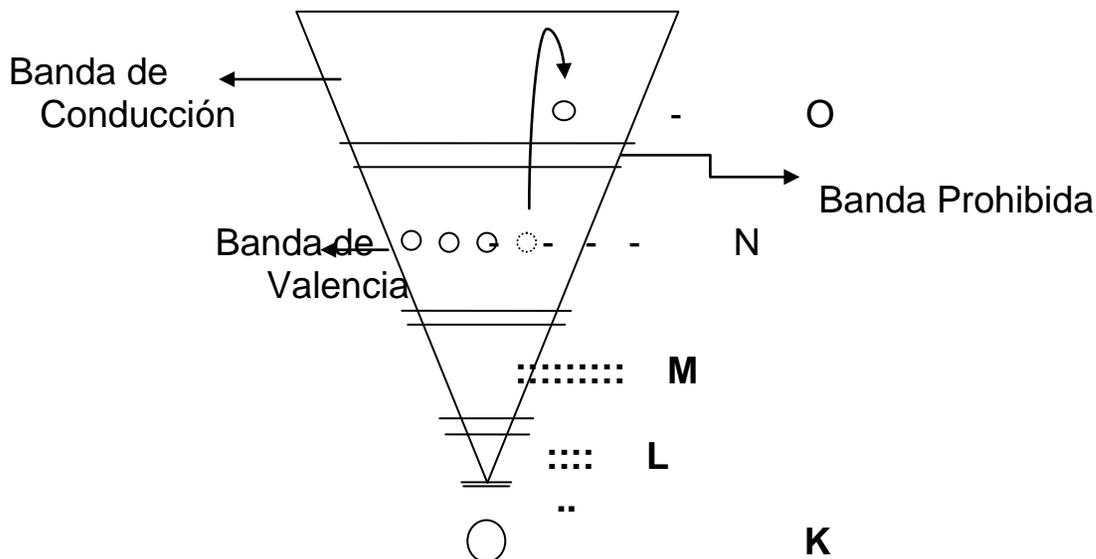


Figura 3 Diagrama de Niveles Energéticos





La última Banda de Energía donde se lleva a cabo el Enlace Covalente se conoce como Banda de Valencia.

El enlace covalente del germanio se lleva a cabo en la banda (N). *El hecho que compartan electrones los átomos adjuntos, provoca que cada átomo actúe como si tuviera ocho electrones en su órbita externa, como resultado de esto el sustrato cristalino se comporta muy estable desde el punto de vista eléctrico, actúa como un Aislante.* Y cuando se realizan enlaces covalentes entre varios átomos se forma un cristal; si mantenemos a 0°centígrados el cristal será un aislante absoluto mejor conocido como Cristal de Germanio Intrínseco.

### Semiconductores Intrínsecos

Se consideran materiales intrínsecos a los elementos que son puros, esto quiere decir que están formados solo por un conjunto de átomos del mismo elemento y su temperatura es de 0° C por ello los electrones de valencia se encuentran fuertemente ligados a los enlaces covalentes, originando que se comporte como un aislante.

### Semiconductores Extrínsecos

Para que un cristal de Ge Intrínseco se convierta en un Semiconductor Extrínseco es necesario agregarle impurezas a dicho cristal esto es aplicar pequeñas cantidades de otros minerales. En este caso la palabra Extrínseco significa Impuro.

Existen dos tipos de impurezas usadas para contaminar y se les denominan Trivalentes y Pentavalentes. Las Trivalentes tienen tres electrones en su capa de valencia.





## III SEMICONDUCTORES ORGANICOS

Los Compuesto orgánicos bajo la forma de cristal o polímero muestran propiedades similares a los semiconductores inorgánicos: bandas electrónicas que pueden estar completas o parcialmente llenas o vacías, los electrones pueden ser promovidos por un estímulo eléctrico, por calor o por la adición de impurezas que facilitan que las cargas se muevan libremente en las bandas.

### 3.1 Antecedentes históricos

Los polímeros y los compuestos orgánicos habían sido considerados por mucho tiempo como materiales aislantes y son usados ampliamente en la industria eléctrica como tal.

Hasta que en 1978 Hideko Shirakawa en colaboración con Alan Heeger y Alan MacDiarmi, demostraron que cuando se trataba químicamente un polímero conjugado con halógenos, se pasaba de un material aislante a conductor, con un aumento drástico en el valor de la conductividad; publicando su descubrimiento en el artículo "Synthesis of electrically conducting organic polymers" con esta aportación se galardonaron en el año 2000 con el Premio Nobel.





### 3.2 Conductividad en Semiconductores Orgánicos

En los semiconductores orgánicos, su principio de funcionamiento de recombinación es similar a la teoría de bandas en semiconductores inorgánicos <sup>5</sup>.

En la Figura 4 se muestran las semejanzas.

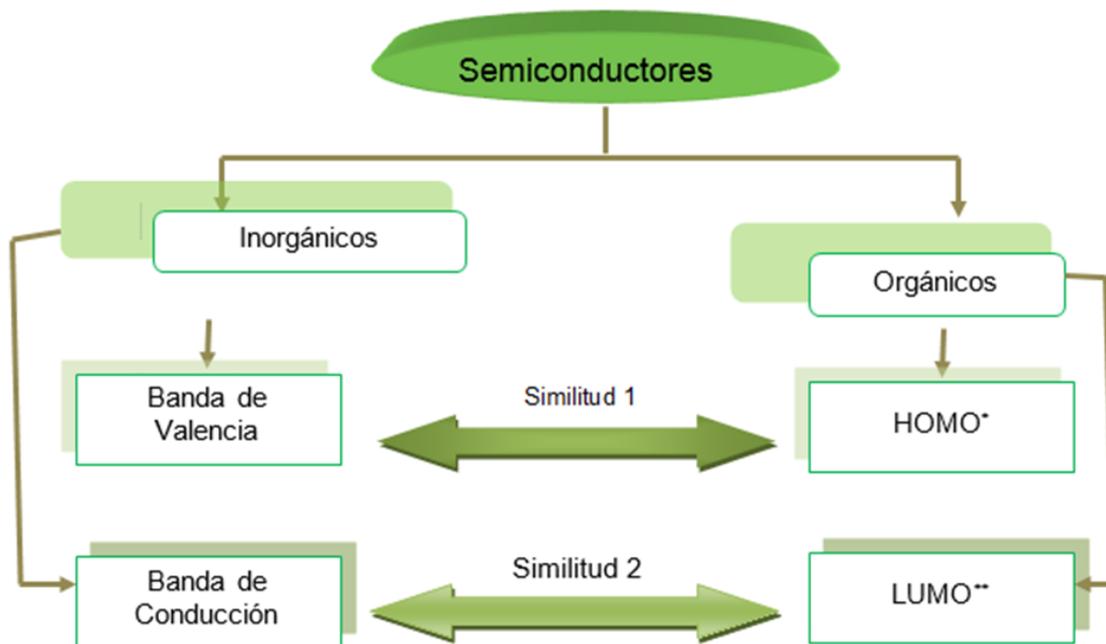


Figura 4. Teoría de bandas en Semiconductores de Ge y Si comparada con Semiconductores orgánicos

Por su acrónimo en inglés

\* Highest occupied molecular orbital

\*\* Lowest Unoccupied Molecular orbital

HOMO cumple con el papel de ser el nivel energético de transporte de huecos (la banda llena de más alta energía), mientras





que el LUMO se considera como el nivel energético de transporte de electrones en el polímero orgánico (la banda vacía más cercana).

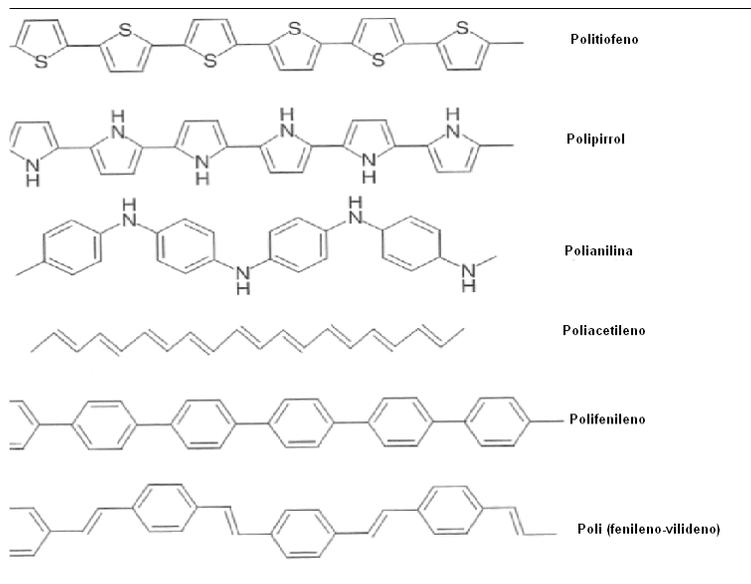
La diferencia energética entre estas dos bandas se denomina *band gap* o gap energético ( $E_g$ ).

Los cristales formados por moléculas orgánicas contienen uniones conjugadas  $\pi$ , o incluso los polímeros que contengan uniones conjugadas  $\pi$ , los electrones pueden moverse libremente en los recubrimientos de nubes de electrones  $\pi$ , lo que permite la conducción de electricidad.

Se pueden dopar los materiales orgánicos con sales inorgánicas para aumentar su conductividad

### 3.3 Polímeros Electroconductores

Los polímeros intrínsecamente conductores, también conocidos como polímeros electroactivos (EAPs) o metales sintéticos<sup>6-8</sup> tienen una estructura tipo conjugada extendida, esto es, los átomos de carbono en la cadena están unidos entre si por una sucesión de enlaces simples (sencillos) y dobles alternados tal y como se observa en la figura 5.





*Figura 5 Estructura química de varios polímeros conjugados*

Durante la oxidación/reducción de polímeros conductores se rompe el balance electrónico, propiciando cambios de estados redox (reducción-oxidación) mediante la inyección de electrones (reducción) o extracción de electrones (oxidación). Si se aumenta la cantidad de portadores de carga se habla de “dopado” del material y la conductividad cambia en varios órdenes de magnitud. Los polímeros conductores investigados con mayor énfasis son: polianilina (PANI), el politiofeno (PT) y el polipirrol (pPy) <sup>8-12</sup>.

La Academia de Ciencias sueca otorgó el premio Nobel de Química del año 2000 a los investigadores A. Heeger, A. McDiarmid y H. Shirakawa. El premio se otorgó a estos tres investigadores por su contribución al descubrimiento y desarrollo de polímeros orgánicos conductores.

Estos investigadores han contribuido al diseño y síntesis de una familia de polímeros conductores de la electricidad, por los cuales es posible aumentar su conductividad en varios órdenes de magnitud, lo que abre la puerta al desarrollo de nuevos dispositivos tecnológicos <sup>13-20</sup>.

Estos trabajos han conducido a importantes investigaciones en la síntesis y caracterización de estos polímeros conductores, frecuentemente denominados como materiales inteligentes, debido a sus altas posibilidades de aplicación en diferentes áreas del conocimiento.

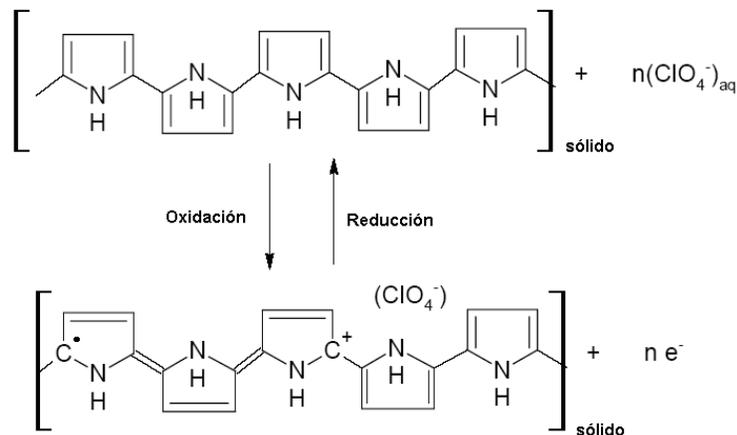
Estos materiales exhiben propiedades dinámicas pero adicionalmente responden a estímulos como es el proceso de foto-oxidación que sufren por la luz natural y artificial. Por lo tanto, el estudio de polímeros electro-activos involucra la identificación de sistemas moleculares cuyas propiedades químicas y eléctricas puedan ser manipuladas y controladas. La modificación en la síntesis de estos materiales incide en su comportamiento y aplicación.





### 3.4 Mecanismo de oxidación-reducción

Los polímeros electro-conductores como el polipirrol tienen una estructura de dobles enlaces conjugados, una serie alternada de enlaces sencillos (sigma, fijos) y dobles enlaces ( $\pi$ , algo móviles)<sup>21,22</sup>, formando una nube electrónica a un lado y al otro del plano en el que está situado el sistema alternante de enlaces. Estos materiales podrían ser semiconductores, pero, sin embargo, esa disponibilidad electrónica no es suficiente para que la macromolécula adquiera la propiedad de conducción eléctrica. La conductividad se debe principalmente a la incorporación, a determinada molaridad (concentración), de otros elementos químicos (dopado), siendo también necesaria la presencia de dobles enlaces conjugados que permitan el paso de un flujo de electrones. En otras palabras, dopar al polímero significa modificarlo quitándole electrones (oxidación) o insertándole electrones (reducción). En la figura.6 se ilustra como ejemplo, y de manera breve, el mecanismo de oxidación/reducción del polipirrol en presencia de perclorato de litio.





*Figura 6 Mecanismo de oxidación-reducción del pirrol*

### 3.5 Dopaje en polímeros conductores

El dopaje se puede definir como la contaminación atómica con átomos diferentes a los de la estructura original alterando así el perfil energético de las bandas de conducción captando (conductividad tipo  $p$ ) o cediendo electrones ( $e^-$ ) (conductividad tipo  $n$ ). Una vez dopado el polímero y convertido en polímero conductor se produce un cambio en las posiciones de los átomos debido a la introducción de carga.

La conductividad va aumentando con la oxidación y de esta manera se obtienen valores en un intervalo entre  $10^{-8}$  hasta  $10^3$  S/cm. Con esta variación, se logran cambios significativos en el material en sus propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas, químicas, térmicas, etc. En el límite inferior de  $10^{-8}$  S/cm el material se comporta como semiconductor, y en el límite superior se comportan como conductor.

### 3.6 Mecanismo de conducción

La conducción eléctrica de los metales se basa en el movimiento de electrones en la banda de conducción. Esta se debe a que tienen una banda de valencia llena y una banda de conducción parcialmente llena permitiendo con facilidad el salto de los electrones entre niveles llenos y vacíos en la banda. La conductividad de los PC depende de la técnica de síntesis, el agente dopante y las características del medio en que se polimeriza (tipo de sustrato, temperatura, medio de la disolución, luminosidad, etc.)<sup>14,23-25</sup>.

En la figura 7 se dan los valores de conductividad eléctrica (en S/cm) de distintos materiales<sup>26-30</sup>.



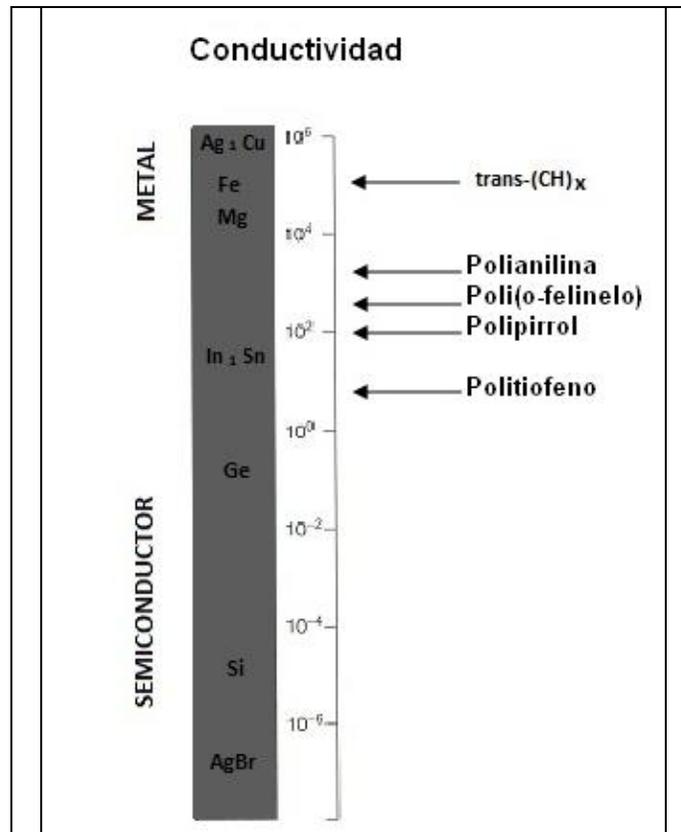


Figura. 7 Conductividad de algunos metales y polímeros dopados<sup>27</sup>.

En semiconductores convencionales se denomina agente dopante al donador/aceptor que se introduce dentro de la red atómica resultando en un cambio en la ocupación del estado electrónico en el sólido como un resultado de la ionización del dopante. La estructura de la banda y la densidad son esencialmente intercambiables por la introducción del agente dopante.

El dopado de un polímero conductor, involucra la introducción de una gran cantidad de un donador o un aceptor, llegando a ser aproximadamente de hasta un 33% de su peso, con el resultado de un material diferente al material sin dopar. El nivel del dopado puede ser reversiblemente controlado para obtener conductividades entre un estado aislante (no dopado) a uno altamente conductor (totalmente dopado). El proceso de dopado perturba la extensión de la cadena, provocando cambios conformacionales importantes<sup>29,14,30-32</sup>.





El dopado involucra más que estados de oxidación y reducción, remueve electrones y produce una carga positiva en el polímero y es denominado “dopado p”. Similarmente la reducción produce carga negativa en la cadena polimérica y se le denomina “dopado n”.

Las reacciones de oxidación y reducción pueden ser inducidas por especies químicas o de manera electroquímica, conectando el polímero a un electrodo donde una fuente de voltaje externa provee un potencial para controlar la reacción de oxidación o de reducción del polímero, este proceso se da sumergiendo el polímero en una solución y pasando una corriente que provoca la reacción.

La teoría que explica de manera más razonable la estructura electrónica de un material es la teoría de bandas. La mecánica cuántica estipula que el electrón de un átomo solo puede tener niveles cuantizados de energía. Cuando los átomos están cercanos, los niveles de energía se describen por la banda de valencia y de conducción, (ver figura.8)

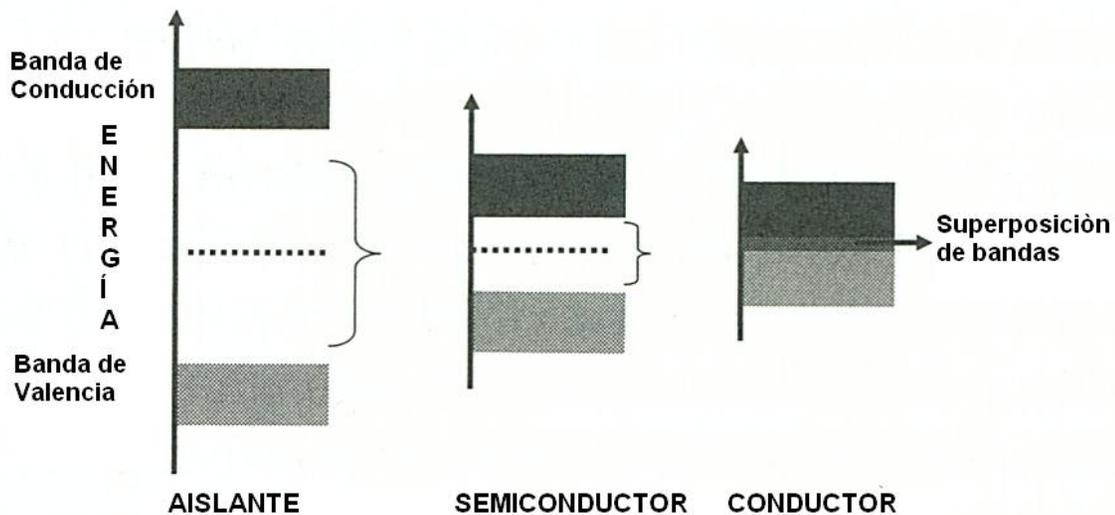


Figura .8 Bandas de energía en un sólido.





Cuando las bandas están completamente vacías o llenas el material se comporta como un aislante, a temperatura ambiente los electrones se excitan y brincan de la banda de valencia a la banda de conducción y aumenta la conductividad, si la brecha entre una banda y otra es ancha se requiere aumentar la temperatura para excitar los electrones, ya que en este caso se comportaría como un aislante, si ambas bandas se superponen entonces el material se comporta como un conductor.

Para explicar los fenómenos electrónicos en los polímeros conductores se utilizan conceptos tales como son los solitones, polarones (radical-catión), bipolarones (dicatión), que ha sido propuestos por los físicos dedicados a estudiar la teoría de física de estado sólido.

En la figura 9 se muestra la formación de polarones y bipolarones en la formación de cadenas tipo  $\pi$ -conjugadas de polipirrol. Al remover un electrón de la cadena conjugada del polipirrol resulta la formación de un radical catión. En física del estado sólido un radical catión que está parcialmente deslocalizado sobre un segmento del polímero es denominado un polarón, que tiene un spin de  $\frac{1}{2}$ . El radical y el catión son acoplados uno al otro por resonancia de la carga y del radical. La presencia de un polarón induce la creación de una unión tipo quinoidea seguida de una unión aromática. La distorsión de la red tiene un consumo energético el cuál limita la formación de anillos tipo quinonas, que puedan ligar los radicales y cationes. En el caso del polipirrol se ha establecido que esta distorsión se da cada cuatro anillos de pirrol <sup>14,27,33,34</sup>.



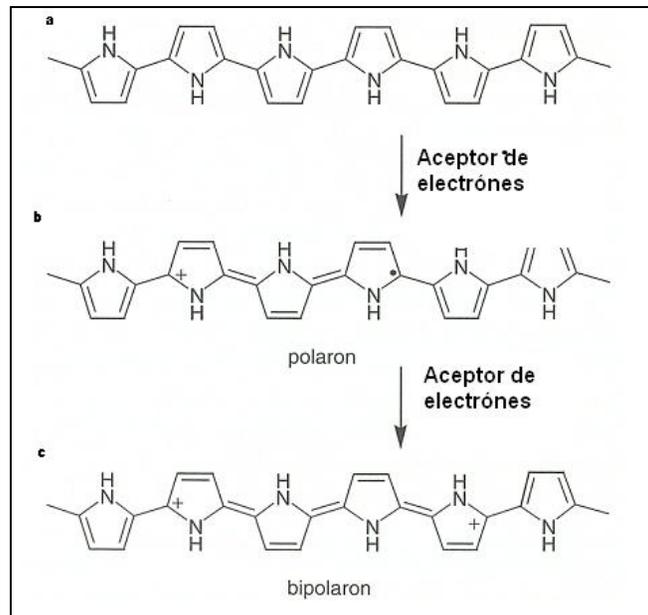


Figura 9 Formación de polarones y bipolarones en la cadena  $\pi$ -conjugada del polipirrol

La subsecuente pérdida de otro electrón puede resultar en dos posibilidades: la formación de otro polarón independiente o que de un polarón ya existente se forme un dicación, separando el dominio de la unión quinoidea de la secuencia de uniones aromáticas en la cadena polimérica, denominándola bipolarones, reemplazando los polarones con bipolarones.

En la figura 10 se muestra la estructura de bandas sobre el dopado del polipirrol. En el estado de no-dopado la brecha entre la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB) es de 3.2eV. La presencia de un polarón crea un nuevo estado electrónico en la banda con un estado de energía menor, siendo ocupado por un electrón desapareado. El nivel de un polarón es aproximadamente 0.5eV (considerada desde los límites de la VB y CB). La energía de unión del bipolarón es 0.12eV (diferencia entre la energía de ionización de 0.49eV menos la energía  $\pi + \sigma$  de 0.37 eV necesitada para cambiar su geometría). La geometría de relajación en el bipolarón es mayor que en el polarón, la geometría en el bipolarón es mayormente de forma quinoidea comparada al polarón<sup>27</sup>, tal que el nivel electrónico



vacío en la banda del bipolarón es aproximadamente 0.75eV desde las terminales de las bandas. La energía de unión del bipolarón es de 0.69eV, significando que un bipolarón está favorecido sobre dos polarones (esta evolución está soportada por la resonancia del spin de un electrón medida sobre un polipirrol dopado-oxidado<sup>27,34</sup>). En dopados pequeños, la señal de resonancia del spin del electrón crece, de acuerdo al hecho de que se forma un polarón con spin  $\frac{1}{2}$ . En estados de dopado intermedios la señal de resonancia del spin del electrón se satura y luego decrece, siendo consistente con la recombinación de polarones para formar bipolarones. A altos dopados, realizando muestreo de ciclados electroquímicos, no se observa señal de resonancia del spin del electrón aunque el sistema es altamente conductor, indicando que el acarreo de cargas tiene un menor spin.

La estructura de bandas en una cadena polimérica de pPy, para un nivel de dopado de 33 % moles, la cual es usualmente asignada al crecimiento electroquímico de la película polimérica, se muestra en la figura 10.

Con un proceso de dopado continuo, la sobreposición de las bandas CB y VB entre los estados de los bipolarones forma dos bandas continuas de bipolarón aproximadamente de 0.4eV en la brecha. La brecha entre las bandas se incrementa de 3.2eV en el estado neutro a 3.6eV en el estado de alto dopado. Esto se debe a que los bipolarones formados están en la brecha entre las terminales de la banda de valencia y conducción. Para un polímero altamente dopado, es esperado que las bandas superiores e inferiores de los bipolarones se fusionen con la banda de conducción y de valencia respectivamente para producir bandas parcialmente llenas y alcanzar una conductividad similar a los metales.



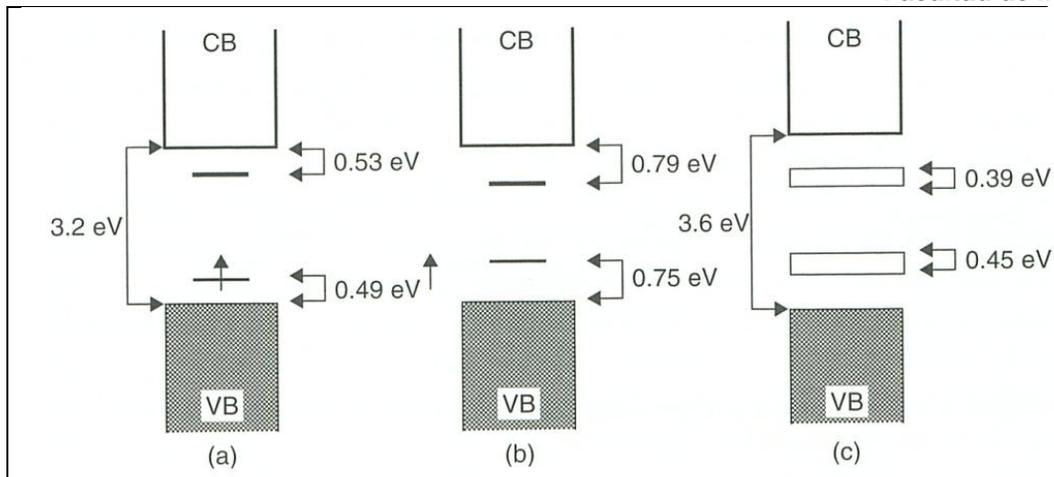


Figura 10 Evolución de la estructura de bandas del polipirrol de acuerdo al nivel de dopado 1) bajo nivel de dopado, formación del polarón, b) nivel medio de dopado, formación del bipolarón, c) alto nivel de dopado, formación de bandas de bipolarón<sup>35,36</sup>.

En el dopado de ICPs, las formas de conductividad electrónica típicamente aportan cargas (polarones o bipolarones) a lo largo de la cadena polimérica, estas cargas son balanceadas por la incorporación de aniones. Los aniones pueden ser muy variados e incluyen grupos químicos como el  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , ó polielectrólitos como el poliestireno sulfonato, al igual que amino-ácidos y biopolímeros, incluidas las proteínas y el ADN, La adición de los dopantes es una herramienta poderosa para cambiar las propiedades del ICPs resultante, dando una gran variedad de materiales poliméricos aplicables a diferentes usos.

### Conductividad en algunos polímeros dopados

Se ha encontrado que la conductividad en los polímeros conductores está relacionada con el proceso de dopado. En la tabla I se dan los valores de conductividad máxima de diferentes polímeros con diferentes materiales dopantes<sup>31</sup>.





*Tabla 1 Conductividad eléctrica de algunos polímeros conductores dopados con diferentes moléculas*

<b>Polímero</b>	<b>Material Dopante</b>	<b>Conductividad aproximada (S/cm)</b>
Poliacetileno	I,Br,II,Na,AsF	10000
Polipirrol	BF <sup>-</sup> ,ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , tosilato	500-7500
Politiofeno	BF <sup>-</sup> ,ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , tosilato, FeCl <sup>-</sup>	1000
Poli(3-alquitiofeno)	BF <sup>-</sup> ,ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , FeCl <sup>-</sup>	1000-10000
Polifenil-sulfuro	AsF	500
Polifenilenvinileno	AsF	10000
Politienilenvinileno	AsF	2700
Polifenileno	AsF,Li,K	1000
Polisotianafteno	BF <sup>-</sup> ,ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	50
Polifurano	BF <sup>-</sup> ,ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	100
Polianilina	HCl	200

## **IV APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES.**

Para enfatizar la aplicación de PC en biomedicina o medicina molecular, brevemente se introduce el trabajo de Wallace et al quienes han comparado el desempeño de PC dopados con biomoléculas y con no biodopantes, con el fin de utilizarlos como biomateriales. Con el propósito de analizar la biocompatibilidad de los PC dopados con una matriz extracelular comparándolas con PC dopados con moléculas no biológicas, han caracterizado la superficie de PC mediante AFM. Así mismo, han evaluado los parámetros de morfología de las películas con diferentes dopantes, reportando que la rugosidad osciló entre 5 y 32nm con un módulo de Young de 30 a 100MPa y una elongación del 1.6 a 4.7%.





Se encontró que, independientemente de si el dopante es biológico, las propiedades mecánicas tienden a presentarse con las películas que tienen una baja rugosidad, ya que el módulo de Young baja y aumenta el esfuerzo, o viceversa. En comparación con estudios anteriormente realizados para apoyar el crecimiento de las células del músculo esquelético, se reporta la correlación: entre diferentes sustratos de polipirrol y el crecimiento de células. Además reportan las ventajas químicas obtenidas por el uso biodopantes y las propiedades mecánicas resultantes del polímero. También recomiendan que se deben reconsiderar nuevas investigaciones de aplicaciones como biomateriales para aplicaciones de ingeniería de tejidos <sup>32</sup>.

## V ESTADO DEL ARTE

A continuación se mencionan los resultados de algunas investigaciones relevantes con polímeros electroconductores, remarcando las aplicaciones más importantes:

Kaneto *et al* reportaron la posibilidad de una aplicación como sensores de tensiones en edificios, puentes y todo tipo de sensores de posicionamiento, en las que se pueda tener una información instantánea de las condiciones mecánicas, por ejemplo, poder responder a avisos de terremotos u oscilaciones provocadas por el viento con sistemas de compensación instantáneos <sup>33-36</sup>.

Yang Fang *et al* reportaron y validaron dispositivos tricapa de polipirrol, formado por dos músculos artificiales funcionando en solución acuosa, los cuáles producen movimientos longitudinales lineales y describieron hasta en un 60% la longitud del dispositivo. Del mismo modo, propusieron un modelo electroquimiomecánico escalable para los actuadores conjugados tricapa, que se pueden utilizar para predecir funcionamientos cuasi estáticos y dinámicos del movimiento del actuador bajo cierta entrada dada del voltaje <sup>37</sup>.





Por otro lado, Hara *et al* reportaron actuadores de película Py/TFSI, de espesores entre 15 y 60 $\mu\text{m}$ , alcanzando conductividades entre 60-

140S/cm<sup>38,39</sup>. Roemer *et al* reportaron las ventajas de microactuadores poliméricos de polianilina y polipirrol aplicados a tecnología microestructural y electroquímica, enfatizando como una de sus principales ventajas los bajos potenciales de operación cercanos a un voltio. Asimismo, enfatizaron la ventaja de un mayor incremento de volumen en comparación con los materiales piezoeléctricos<sup>40</sup>.

Yamato *et al* reportan actuadores tubulares lineales de pPy, sintetizados sobre un pequeño rodillo de resina acrílica recubierta por una capa delgada de oro en una solución 0.5M Py y 0.25M DBS con una corriente de difusión de 1mA/cm<sup>2</sup> durante 1500 s. En este sistema, se logró una elongación en estado reducido del 7%, la cual fue dos veces mayor que la alcanzada con películas rectangulares indicando que son los cationes los que juegan el papel de dopantes en lugar de los grandes aniones<sup>41</sup>.

Smela *et al* reportan resultados de síntesis bicapa sobre sustratos de lámina Kapton 25 $\mu\text{m}$  (HN-100 Dupont) con recubrimiento de oro, a concentraciones menores a 0.1M de pPy y estudiaron el efecto de la concentración del monómero y del electrolito sobre la actuación de películas bicapa, encontrando que disminuyendo la concentración del pPy y aumentando la concentración del electrolito se beneficia la relación movimiento a carga, haciendo el actuador más eficiente<sup>42</sup>.

S. Pruneanu *et al* reportan el comportamiento redox de películas pPy dopadas con aniones de perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) o por aniones de p-tolueno sulfónico ( $\text{TsO}^-$ ) estudiadas por voltamperometría cíclica, encontrando los parámetros cinéticos por medio de las ecuaciones de Tafel<sup>43</sup> y observaron por difracción de Rayos X una organización molecular anisotrópica para el pPy/ $\text{TsO}^-$ , en contraste con una estructura isotrópica del pPy/ $\text{ClO}_4^-$ <sup>44</sup>.





Wallace *et al* compararon polimerizaciones químicas y electroquímicas de pPy con di- etilhexil sulfosucinato (DEHS), encontrando deformaciones del 2.5% y 30% respectivamente, con conductividades

de 7S/cm para las películas sintetizadas químicamente y 75S/cm para las electroquímicamente generadas, estas respuestas se atribuyeron a una estructura molecular más abierta, facilitando la difusión iónica con una más alta conductividad y mejor transferencia de carga. Los módulos encontrados fueron de 2.3GPa para las químicas y 0.6GPa para las electroquímicas<sup>45,46</sup>.

Onoda presenta la innovación en actuadores con bi-morfología, omitiendo en la diseño del actuador el uso de la cinta adhesiva polimérica no conductora, sustituyéndola por una capa de polímero de pPy. Lo anterior se basó en el hecho de que el PC tiene una estructura anisotrópica dentro de su misma organización estructural<sup>47-49</sup>.

Vázquez Arenas *et al* sintetizaron películas de pPy dopadas con  $\text{ClO}_4^-$ , caracterizadas mecánicamente y obteniendo su módulo de Young in situ a diferentes potenciales de -0.6 a 0.8V. Luego, las muestras fueron sometidas a diferentes estiramientos y se registraron las variaciones de longitud, respondiendo de acuerdo al modelo lineal ESCR. También se reportan las variaciones de fuerza-longitud como una función de la carga consumida<sup>36,50-52</sup>.

Marc Christophersena caracteriza y modela bicapas de pPy/DBS//Au y reporta la respuesta de la curvatura de la bicapa como una función de la relación pPy/DBS y el espesor de la capa soporte de Au (5:1). Se determinó su módulo de Young encontrando una variación exponencial a la elongación del 20% en la superficie la cual disminuye al 3% en la capa soporte de Au. El módulo de Young fue constante entre 0.08 y 0.20GPa en estado oxidado. Con esta información, se pueden diseñar micro-actuadores para alcanzar un radio de curvatura específico<sup>53</sup>.

Gaoyi Hana *et al* reportan la respuesta de un actuador tricapa pPy/Au/pPyBS comparado a un actuador bicapa pPy, donde reportan





que el Au provee un buen soporte conductivo. Se alcanzaron movimientos tipo combamiento hasta  $260^\circ$  en las tricapas, comparadas con las bicapas pPy/BS que fue 5 veces menor <sup>54</sup>.

Pei e Ingnas estudiaron también la actuación en bicapas de PC/Au, con pPy y PANI dopadas con diferentes aniones, obteniendo mejores desempeños para bicapas de pPy/DBS. Se reportan cambios de volumen de 0.3 a 4%, cuando se usa una capa altamente conductora y recomiendan ensamblar un metal al actuador para crear un buen contacto eléctrico con la película de PC <sup>55,56</sup>.

Otero *et al* reportaron una tricapa de pPy/ $\text{ClO}_4$ //cinta adhesiva no conductora// pPy/ $\text{ClO}_4$ , donde una película de pPy se conecta como electrodo de trabajo (EW) y la otra como contraelectrodo (CE), de tal manera que una película se oxida y expande, mientras la otra se reduce y contrae. Las dos capas activas mueven la tricapa en la misma dirección, resultando el combamiento del actuador. Si se hace una variación colocando una película polimerizada con grandes aniones inmóviles y la otra con pequeños aniones móviles se logra que las 2 películas se muevan en el mismo sentido (contracción o expansión) originando una elongación en lugar de un combamiento <sup>57-59</sup>.

K. P. Vidanapathirana y colaboradores han caracterizado en medio acuoso y no acuoso por VC y EQCM películas de pPy preparadas con NaDBS, para estudiar el efecto del disolvente en el movimiento del ión durante el proceso redox. En este estudio se encontró que ciclando en medio acuoso existe transporte de aniones y cationes en el proceso redox, sin embargo cuando el ciclado es en propileno carbonato solo se da el movimiento de aniones <sup>58-61</sup>.

Otero *et al* reportan las caracterizaciones de películas delgadas de pPy/ $\text{ClO}_4$  mediante el módulo de Young, de acuerdo al modelo de relajación conformacional (ESCR) encontraron variaciones lineales de longitud y fuerza como una función de la carga consumida <sup>50</sup>.





## CONCLUSIONES

Hoy en día existe un gran interés por el diseño de sistemas robóticos artificiales inspirados en sistemas biológicos. El desarrollo de dichos sistemas se centra en todos los aspectos de los mismos, desde la búsqueda de nuevos materiales que imiten el funcionamiento de los materiales de los que están compuestos los seres vivos y simplifique el diseño de los robots hasta el desarrollo de los componentes individuales o la totalidad de los robots imitando el comportamiento de los seres vivos.

Las diversas aplicaciones de polímeros conductores, su caracterización como actuadores electroquimiomecánicos, dispositivos liberadores de fármacos, músculos artificiales, nervios artificiales, etc. Conlleva como propósito el diseñar nuevas aplicaciones, quizás como motores poliméricos a partir de materiales blandos, húmedos, con contenido iónico que imiten el comportamiento de los músculos naturales de los seres vivos, como es el caso de los polímeros electroconductores.

Existe un creciente esfuerzo en investigación para el diseño de nuevos materiales blandos que imiten el comportamiento de los actuadores biológicos con altas potencialidades para ser aplicados como dispositivos actuadores/sensores en el desarrollo de nuevos robots zoomórficos o antropomórficos.

Así mismo para el diseño de nuevos dispositivos semiconductores como son los Diodos orgánicos, OLED que están revolucionando los diseños en telefonía móvil y pantallas flexibles.





### ***Bibliografía***

1. M. Alan G, Synthetic metals: a novel rule for organic polymers, Synth. Met. 125, 11-22, 2002.
2. L. Stryer, J.M. Berg, J.L. Tymoczko, Biochemistry 4 th ed. W. H. Freeman & Company; 1995.
3. L. Valero, J. Arias-Padilla, J. Cauich-Rodriguez, M. Smit, T.F. Otero, Sensing and tactile artificial muscles from reactive materials, Sensors 10, 1-39, 2010.
4. David Irwin, Análisis Básicos de Circuitos en Ingeniería Ed. Prentice-Hall Hispanoamericana,S.A, 2012.
- 5.- A. Gelmi, M.J. Higgins, G.G. Wallace, Physical surface and electromechanical properties of doped polypyrrole biomaterials, Biomaterials 31, 1974-1983, 2010.
6. Y. Bar-Cohen, Q.M. Zhang, Electroactive polymer actuators and sensors, Mrs Bulletin 33, 173-181, 2008.
7. Y. Bar-Cohen, K.J. Kim, H.R. Choi, J.D.W. Madden, Electroactive polymer materials,preface of the Special Issue of The Journal of Smart Materials and Structures on Electroactive Polymer Materials, Smart Materials & Structures 16, 2007.
8. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, Chem. Soc. Rev. 29, 283-293, 2000.
9. W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. Macdiarmid, Polyaniline, A Novel Conducting Polymer - Morphology and Chemistry of Its Oxidation and Reduction in Aqueous-Electrolytes, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I 82, 2385-1986.





10. D.C. Trivedi en Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Nalwa, H. S., Ed.; John Wiley & Sons, Chichester, 1997, 505-572.
11. J. Rodriguez, H.J. Grande, T.F. Otero en Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Nalwa, H. S., Ed.; John Wiley & Sons, Chichester, 1997, 415-468.
12. R.W. Gumbs en Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Nalwa, H. S., Ed.; John Wiley & Sons, Chichester, 1997, 469-504.
13. T.F. Otero, M.T. Cortes, A sensing muscle, Sensors and Actuators B: Chemical 96, 152-156, 2003.
14. T.F. Otero, H. Grande Handbook of Conducting Polymers, T. Skotheim, J. Reynolds. CRC Press, 2006, 541-624.
15. T.F. Otero en Modern aspects of electrochemistry, Bockris, J. O'M., White, R. E., and Conway, B. E., Ed.; Kluwer Academic/Plenum Publ, New York, 1999, 307-434.
16. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch)X, Journal of the Chemical Society-Chemical Communications.578-580, 1977.
17. T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, Preparation of thermostable and electric-conducting poly (2,5 - thienylene), Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition 18, 9-12, 1980.
18. W. Gopel, A gas sensor with porous films of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ : an analysis of the response, Sensors Actuators B 22, 227-232, 1994.
19. D. Zhou, G.M. Spinks, G.G. Wallace, C. Tiyapiboonchaiya, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, J. Sun, Solid state actuators





based on polypyrrole and polymer-in-ionic liquid electrolytes, *Electrochim. Acta* 48, 2355-2359, 2003.

20. W. Göpel, H.J., J.N. Zemel, Controlled signal transduction across interfaces of "intelligent" molecular systems, *Biosensors and Bioelectronics* 10, 35-39, 1995.
21. Y. Bar-Cohen, S. Leary, M. Shahinpoor, J.O. Harrison, J. Smith, Electro-Active Polymer (EAP) actuators for planetary applications, *Proceedings of SPIE's EAPAD Conference* 3669, 57-63, 1999.
22. Y. Fang, X.O. Tan, Y.T. Shen, N. Xi, G. Alici, A scalable model for trilayer conjugated polymer actuators and its experimental validation, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* 28, 421-428, 2008.
23. T.F. Otero, E. Angulo, J. Rodriguez, C. Santamaria, Electrochemomechanical Properties from A Bilayer - Polypyrrole Nonconducting and Flexible Material Artificial Muscle, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 341, 369-375, 1992.
24. Dyer John.R., *Applications of absorption Spectroscopy of organic compounds*, Prentice Hall INC, Englewood Cliffs, N.J.1965.
25. T. Fernandez-Otero, *Materiales inteligentes Realidad y perspectivas de futuro en domotica, Medio ambiente*2002.
26. T.F. Otero en *Handbook of conducting polymers*, Skotheim, T. A., Elsenhaumer, R. L., and Reynolds, J. R., Ed.; Marcel Dekker Inc., New York, 1998, 1015-1028.
27. M.S. Freund, B. Deore John Wiley & Sons Ltd., 2007,
28. G. Sonmez, I. Schwendeman, P. Schottland, K.W. Zong, J.R. Reynolds, N-substituted poly(3,4-propylenedioxyppyrrrole)s: High gap and low redox potential switching electroactive





and electrochromic polymers, *Macromolecules* 36, 639-647, 2003.

29. Y. Sahin, A. Aydin, Y.A. Udum, K. Pekmez, A. Yildiz, Electrochemical synthesis of sulfonated polypyrrole in FSO<sub>3</sub>H/acetonitrile solution, *J. Appl. Polym. Sci.* 93, 526-533, 2004.
30. M.S. Freund, B. Deore Self-Doped Conducting Polymers, John Wiley & Sons, Chichester, 2007,
31. W. Göpel, H.J., J.N. Zemel, Controlled signal transduction across interfaces of "intelligent" molecular systems, *Biosensors and Bioelectronics* 10, 35-39, 1995.
32. T.F. Otero, I. Boyano, Comparative study of conducting polymers by the ESCR model, *Journal of Physical Chemistry B* 107, 6730-6738, 2003.
33. P.G. Pickup, Poly-(3-Methylpyrrole-4-Carboxylic Acid) - An Electronically Conducting Ion-Exchange Polymer, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 225, 273-280, 1987.
34. C. Masalles, S. Borros, C. Vinas, F. Teixidor, Are low-coordinating anions of interest as doping agents in organic conducting polymers? *Advanced Materials* 12, 1199-1202, 2000.
35. J.L. Bredas, G.B. Street, Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers, *Acc. Chem. Res.* 18, 309-315, 1985.
36. J.L. Bredas, J.C. Scott, K. Yakushi, G.B. Street, Polarons and Bipolarons in Polypyrrole - Evolution of the Band-Structure and Optical-Spectrum Upon Doping, *Physical Review B* 30, 1023-1025, 1984.
37. Y. Fang, X.O. Tan, Y.T. Shen, N. Xi, G. Alici, A scalable model for trilayer conjugated polymer actuators and its experimental validation, *Materials Science & Engineering*





C-Biomimetic and Supramolecular Systems 28, 421-428,  
2008.

38. S. Hara, T. Zama, W. Takashima, K. Kaneto, TFSI-doped polypyrrole actuator with 26% strain, *J. Mater. Chem.* 14, 1516-1517, 2004.
39. T.F. Otero, Reactive conducting polymers as actuating sensors and tactile muscles, *Bioinspiration & Biomimetics* 3, 1-9, 2008.
40. M. Roemer, T. Kurzenknabe, E. Oesterschulze, N. Nicoloso, Microactuators based on conducting polymers, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 373, 754-757, 2002.
41. K. Yamato, K. Kaneto, Tubular linear actuators using conducting polymer, polypyrrole, *Anal. Chim. Acta* 568, 133-137, 2006.
42. S. Maw, E. Smela, K. Yoshida, R.B. Stein, Effects of monomer and electrolyte concentrations on actuation of PPy(DBS) bilayers, *Synth. Met.* 155, 18-26, 2005.
43. J.M. Pernaut, J.R. Reynolds, Use of conducting electroactive polymers for drug delivery and sensing of bioactive molecules. A redox chemistry approach, *Journal of Physical Chemistry B* 104, 4080-4090, 2000.
44. S. Pruneanu, W. Graupner, L. Oniciu, M. Brie, R. Turcu, Electrochemical and X-ray diffraction studies on polypyrrole films, *Mater. Chem. Phys.* 46, 55-60, 1996.
45. G.G. Wallace, Performance enhancing electrolytes: The impact of ionic liquids on artificial muscle development, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 226, 168-2003.
46. G.G. Wallace, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, P.R. Teasdale en *Conductive electroactive polymers: Intelligent materials*





systems Assembly of polypyrroles, CRC Press, Boca Raton, 2003, 51-88.

47. M. Onoda, Y. Kato, H. Shonaka, K. Tada, Artificial muscle using conducting polymers, *Electrical Engineering in Japan* 149, 7-13, 2004.
48. M. Onoda, H. Shonaka, K. Tada, Bending behaviour of polypyrrole films with anisotropy for artificial muscles, *Journal of Physics D-Applied Physics* 39, 2596-2599, 2006.
49. M. Onoda, H. Shonaka, K. Tada, A self-organized bending-beam electrochemical actuator, *Current Applied Physics* 5, 194-201, 2005.
50. T.F.Otero, J.J.López Cascalesa, G.Vázquez Arenas, Mechanical characterization of free-standing polypyrrole film, *Materials Science and Engineering: C* 27, 18-22, 2007.
51. K. Kaneto, H. Suematsu, K. Yamato, Training effect and fatigue in polypyrrole-based artificial muscles, *Bioinspiration & Biomimetics* 3, 2008.
52. M. Onoda, H. Shonaka, K. Tada, A self-organized bending-beam electrochemical actuator, *Current Applied Physics* 5, 194-201, 2005.
53. M. Christophersen, B. Shapiro, E. Smela, Characterization and modeling of PPy bilayer microactuators - Part 1. Curvature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 115, 596-609, 2006.
54. G.Y. Han, G.Q. Shi, High-response tri-layer electrochemical actuators based on conducting polymer films, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 569, 169-174, 2004.
55. Q.B. Pei, O. Inganäs, Conjugated Polymers and the Bending Cantilever Method - *Electrical Muscles and Smart Devices*, *Advanced Materials* 4, 277-278, 1992.





56. Q. Pei, O. Inganäs, Electrochemical muscles: Bending strips built from conjugated polymers, *Synth. Met.* 57, 3718-3723, 1993.
57. Cortes Maria Teresa, Artificial muscles base on conducting polymers no. 041.119-126, 2003.
58. T.W. Lewis, L.A.P. Kane-Maguire, A.S. Hutchison, G.M. Spinks, G.G. Wallace, Development of an all-polymer, axial force electrochemical actuator, *Synth. Met.* 102, 1317-1318, 1999.
59. T.F. Otero, J. Rodriguez, C. Santamaria, ES 2 062 930, 1992.
60. K.P. Vidanapathirana, M.A. Careem, S. Skaarup, K. West, Ion movement in polypyrrole/dodecylbenzenesulphonate films in aqueous and non-aqueous electrolytes, *Solid State Ionics* 154, 331-335, 2002.
61. K.P. Vidanapathirana, M.A. Careem, S. Skaarup, K. West, Force exerted by polypyrrole/dodecylbenzenesulphonate artificial muscles, *Solid State Ionics: Trends in the New Millennium, Proceedings* 831-838, 2002

