

pequeño, más seguro y de menor consumo energético que las válvulas de radio, las cuales perdieron su importancia. Los sistemas electrónicos a base de válvulas tenían un límite claro en el número de componentes (alrededor de unas 1000 válvulas como máximo.) Con los transistores soldados unos a otros en un circuito impreso podía incrementarse el número de elementos en diez veces. Aún así, para la industria emergente de los computadores, los circuitos impresos seguían constituyendo un obstáculo por la limitación en el número máximo de transistores que se podían emplear.

A principios de los años 50 surgió la idea de integrar en un mismo bloque transistores, resistores y condensadores, es decir, se "soñaba" con el *circuito integrado*. Los primeros que demostraron la posibilidad práctica del circuito integrado fueron los ingenieros norteamericanos Jack S. Kilby y Robert Noyce, que trabajaban independientemente en Dallas y en San Francisco, respectivamente. Kilby fue el primero en patentar el invento, y Noyce conoció este trabajo cuando él se proponía patentar el suyo.

El circuito integrado es más un invento de la tecnología que un descubrimiento de la Física. Sin embargo, es evidente que contiene muchas cuestiones de Física. Por ejemplo: ¿cuál es la razón por la que el aluminio y el oro, que forman parte de un circuito integrado, se adhieren de diferente manera al silicio?, ¿cómo conseguir capas tupidas de un espesor de pocos átomos?...

Es obvio que el desarrollo de los circuitos integrados conlleva enormes inversiones económicas en investigación en el área de la Física del Estado Sólido. Este hecho no solamente ha conducido al desarrollo de la tecnología de los semiconductores sino que ha permitido un espectacular avance en instrumentación. Ahora bien, la necesidad de hacer los elementos cada vez más pequeños presenta límites físicos y materiales y constituye nuevos problemas a resolver.

Aunque la noción de circuito integrado ya existía, tuvieron que pasar diez años desde la invención del transistor para que la tecnología implicada fuera capaz de materializarlos. Hoy, cuarenta años después, la tecnología del circuito integrado sigue estando en una fase dinámica de creciente desarrollo. Prueba de ello es que desde que en 1961 Texas Instruments fabricara un pequeño ordenador con varios cientos de circuitos integrados, del mismo poder de cálculo que uno de los convencionales basados en circuitos impresos, pero mucho más pequeño y menos pesado, hasta los actuales microprocesadores Pentium, las grandes compañías del sector no han parado de invertir en el desarrollo de técnicas y de materiales para hacer cada vez más pequeños (procesos de miniaturización) los circuitos integrados.

Tanto Kilby como Noyce son considerados como los inventores del circuito integrado. Kilby fue el que construyó el primer circuito. Noyce lo desarrolló para que posteriormente fuera fabricado utilizando silicio como semiconductor, dióxido de silicio como aislante y aluminio como elemento eléctrico conductor. Por ello, ambos han recibido numerosos premios y distinciones.

Robert Noyce murió en 1990. Se le considera uno de los padres del *Valle del Silicio*. Es el principal responsable del carácter de líder de su compañía en el desarrollo de la tecnología de la información utilizando como piedra angular el circuito integrado.

Jack S. Kilby ha continuado su carrera de inventor, contando en su haber más de sesenta patentes. Entre otras cosas es el coinventor de la calculadora de bolsillo, que constituyó una de las primeras aplicaciones del circuito integrado.

**Carmen Carreras Béjar**  
**Manuel Yuste Llandres**

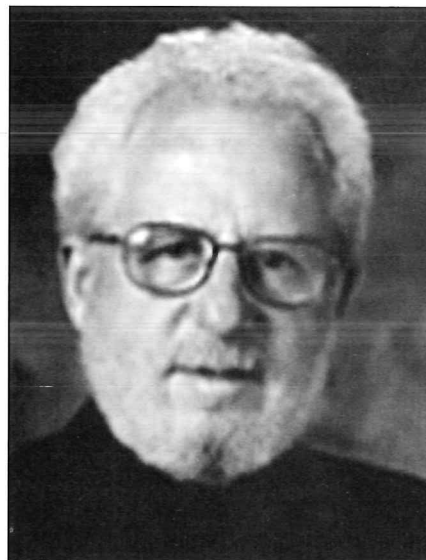
*Dpto. de Física de los Materiales*

## El Premio Nobel de Química 2000

### POLÍMEROS CONDUCTORES

El Premio Nobel de Química del año 2000 fue concedido a los científicos estadounidenses **Alan J. Heeger** y **Alan G. MacDiarmid** y al científico japonés Hideki Shirakawa por el descubrimiento y desarrollo de los *polímeros conductores* de electricidad.

El profesor Alan J. Heeger nació en 1936 en Sioux City (Iowa, USA). Se doctoró en Física en 1961 por la Universidad de Berkeley en California. En 1962 inicia su vida académica como Profesor Asistente



*Profesor Alan J. Heeger.*

en la Universidad de Pennsylvania y en 1982 es nombrado Director del Instituto de Polímeros y Sólidos Orgánicos de la Universidad de California en Santa Barbara. Posteriormente, en 1990, fundó la empresa Uniax Corporation que produce *polímeros conductores* y de la que fue Presidente hasta 1994. En 1996 fue nombrado Doctor *Honoris Causa* por la Universidad de Linköping (Suecia) y en 1998 por la Universidad Abo Akademic (Finlandia).

El profesor Alan G. MacDiarmid nació en 1927 en Masterton (Nueva Zelanda), pero es ciudadano de EE.UU. Profesor de Química en la Universidad de Pennsylvania desde



Profesor Alan G. MacDiarmid.

1955. Durante los últimos 20 años ha trabajado exclusivamente con polímeros conductores y, en particular, en la síntesis, dopado, conductividad, propiedades magnéticas y ópticas del poliacetileno y la polianilina. Ha recibido numerosos premios, tanto nacionales como internacionales. Entre ellos, en 1999, el Premio de la American Chemical Society en Química de los Materiales.



Profesor H. Shirakawa.

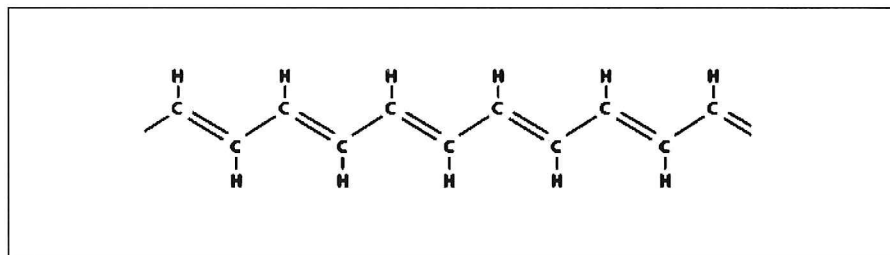
El profesor Hideki Shirakawa nació en 1936 en Tokio (Japón). Es profesor de Química en el Instituto de Ciencias de los Materiales, Universidad de Tsukuba, Japón. Ha dedicado toda su vida a la investigación y a la educación. Cuando se piensa en *polímeros*, lo primero que viene a la mente es un plástico

común, como puede ser el polietileno, tan usado en la vida diaria y, si se habla de un *polímero conductor* la imagen es, muy probablemente, la de ese mismo plástico pero envolviendo conductores tales como metales o partículas de carbón. Ahora, gracias a los trabajos de estos científicos se han cambiado estos conceptos. Los plásticos, bajo ciertas condiciones, pueden tener un comportamiento similar a un metal.

Una propiedad que diferencia a la mayoría de los polímeros de los metales, es su incapacidad de transportar la corriente eléctrica. De hecho estas propiedades aislantes son las buscadas en la mayoría de las aplicaciones comúnmente conocidas de los polímeros, como es el caso de los cables eléctricos protegidos por una camisa de polímero aislante.

cuando usando este método y, de manera fortuita, se inició el campo de los *polímeros conductores* gracias a un afortunado error. Uno de sus estudiantes confundió las concentraciones de sus reactivos y añadió en un recipiente una cantidad de catalizador mil veces mayor de lo correcto. El resultado fue una película con un inesperado color plateado.

El siguiente paso fue debido a una casualidad. En 1976, MacDiarmid acudió a Tokio para dar una conferencia sobre otro misterioso polímero plateado, en este caso un polímero inorgánico, cuya estructura monomérica era  $-(SN)_x-$  y en el que estaba trabajando con Heeger. Tuvo la suerte de encontrarse con Shirakawa durante una pausa para tomar café. Tras esa conversación, y de vuelta a su laboratorio, Heeger midió la conductividad eléctrica del plástico plateado de Shirakawa y comprobó, con



Poliacetileno.

El compuesto de partida de estas investigaciones fue el poliacetileno. Natta y colaboradores prepararon en 1958 poliacetileno polimerizando acetileno en hexano y usando como catalizador  $Et_3Al/Ti(OPr)_4$  (Et=etilo, Pr=propilo). Esperaban que el material resultante iba a ser altamente cristalino y con estructura regular, pero lo que obtuvieron fue un polvo negro, sensible al aire, infusible e insoluble. La polimerización de Ziegler-Natta se utilizó para polimerizar alkenos tales como etileno por inserción de una molécula insaturada entre el enlace carbono-titanio de la macromolécula en crecimiento. Esta polimerización depende, en gran manera, del catalizador elegido.

Fue a principios de los años 70 en el laboratorio del profesor Shirakawa,

gran asombro, que conducía la electricidad diez millones de veces más que un plástico normal. Descubrieron que con una oxidación parcial con yodo u otros reactivos, el poliacetileno se transformaba en un material conductor.

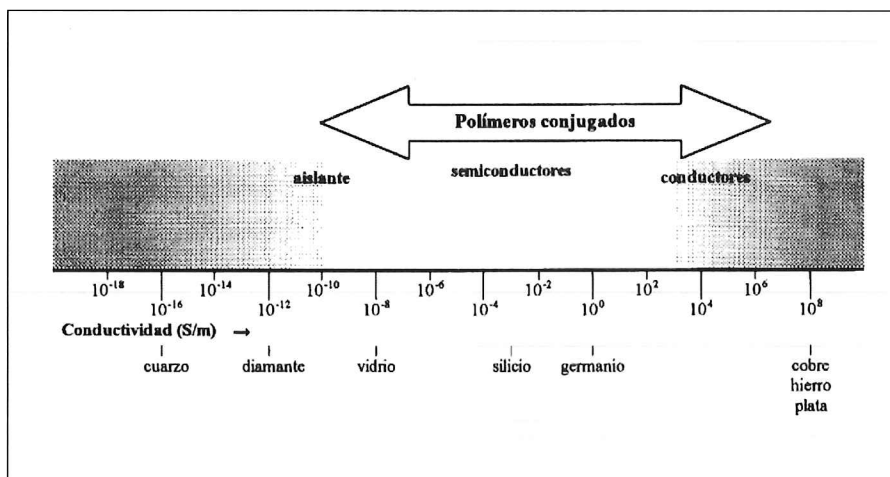
En el verano de 1977, Heeger, MacDiarmid, Shirakawa y colaboradores publicaron su descubrimiento en el artículo "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene  $(CH)_n$ ", en *The Journal of Chemical Society, Chemical Communications*. Este descubrimiento fue considerado como un gran avance y desde entonces la investigación en este campo ha crecido considerablemente y ha dado lugar a muy importantes aplicaciones.

En los últimos años se ha desarrollado esta nueva clase de *polímeros orgánicos* que tienen, en algunas condiciones, una marcada capacidad para conducir la corriente eléctrica. Estos compuestos combinan, en un único material, las propiedades de los polímeros tradicionales, es decir, sus buenas propiedades mecánicas, con algunas de las propiedades de los metales, como es la conductividad eléctrica.

El gran obstáculo que se presenta en el desarrollo de los polímeros conductores es la dificultad de entender cómo la corriente eléctrica pasa a través de ellos. Todos los polímeros conductores tienen una cosa en común: contienen, a lo largo de su cadena, un sistema de enlaces  $\pi$ -conjugados (alternancia de enlaces sencillos y dobles). Las investigaciones básicas en este campo están dirigidas a explicar la relación entre la estructura química de la *unidad monomérica* que se repite en el polímero y sus propiedades eléctricas. El conocimiento de esta relación permitirá diseñar, desde el punto de vista molecular, materiales con las propiedades mecánicas y eléctricas deseadas.

Al proceso utilizado para transformar un polímero no conductor en su forma conductora, por medio de una oxidación o una reducción, se le llama *dopado*. En la forma dopada, el esqueleto del polímero está cargado positiva o negativamente, y pequeños contraiones *dopantes*, tales como  $I_3^-$  o  $Na^+$ , actúan como simples compensadores de la carga eléctrica sin influir, directamente, sobre las propiedades eléctricas. En terminología química, un *polímero dopado* es una sal con iones cargados, uno de los cuales, la cadena polimérica, es un buen conductor de la corriente eléctrica. Mediante la aplicación de un potencial eléctrico los polímeros conductores pueden ser *dopados* y *desdopados*, puesto que lo que se origina es una difusión de los iones hacia dentro o hacia fuera de la estructura polimérica.

También se han estudiado otros polímeros, como son el *polipirrol*, el *politiofeno*, la *polianilina*, etc. En



1979, A. F. Díaz encontró que el polipirrol, que únicamente se conocía en forma de un polvo negro difícil de trabajar, podía ser obtenido, en forma de película flexible y bastante manejable, por oxidación electroquímica del pirrol en presencia de acetonitrilo. Posteriormente, y de forma similar, se pudo preparar, también electroquímicamente, el *politiofeno*. El polipirrol y el politiofeno se sintetizan directamente en la forma dopada y son estables en contacto con el aire, algo que no ocurría con el poliacetileno.

¿Qué es lo que ocurre exactamente en una película de poliacetileno para que se lleve a cabo ese cambio tan notable en la conductividad? El poliacetileno, que en su forma original es un semiconductor, una vez *dopado*, es tan buen conductor como lo pueden ser, por ejemplo, el cobre o la plata. Las propiedades eléctricas de cualquier material vienen determinadas por su estructura electrónica. La teoría que explica, más razonablemente, la estructura electrónica de los materiales es la *Teoría de Bandas*.

Cuando el tema de estudio es el de las moléculas poliméricas, se debe distinguir entre el comportamiento de los electrones de los enlaces  $\sigma$  y los de los enlaces  $\pi$ . Los electrones que ocupan los enlaces  $\sigma$  son fijos o inmóviles y forman enlaces covalentes entre los átomos de carbono de la cadena. Los electrones  $\pi$ , en un sistema de dobles enlaces conjugados, pueden moverse rápidamente a lo largo de la cadena

molecular. La conductividad de un material plástico estará, por lo tanto, limitado por el hecho de que los electrones deben "saltar" desde una molécula a otra molécula próxima.

Los polímeros conductores tienen la peculiaridad de conducir la corriente eléctrica sin necesidad de tener sus bandas de energía parcialmente llenas o parcialmente vacías. Por este motivo su conductividad eléctrica no podría ser explicada mediante la *Teoría de Bandas*. Para poder explicar este fenómeno de debe acudir a conceptos de la Física de Estado Sólido.

Cuando un electrón de la parte más alta de la *banda de valencia* de un polímero conductor, como puede ser el poliacetileno o el polipirrol, pasa a otro estado energético, se crea un vacío (agujero o radical catiónico) que no está totalmente *deslocalizado*, como se esperaría atendiendo sólo a las explicaciones de la teoría de bandas. En estos compuestos se produce una deslocalización parcial, pero entre las diversas unidades monoméricas, lo que origina una deformación estructural. El nivel energético asociado a este radical catiónico, representa un *orbital enlazante desestabilizado* y, por ese motivo, tiene una energía más alta que la energía correspondiente a la *banda de valencia*. En otras palabras, el nivel de energía se sitúa en la *banda prohibida*. Este aumento de energía es similar al aumento energético que tiene lugar cuando se produce un tránsito de un electrón desde un orbital molecular

Polímeros conductores			
1	2	3	4
8		5	12
6	7	11	13
9	10	15	14

lleno. El juego que se muestra en la figura puede servir para explicar un modelo sencillo de polímero dopado. Las piezas no pueden moverse, a menos que exista un hueco vacío o "agujero". En el polímero cada pieza es un electrón que pasa a un "agujero" que está vacante y, que a su vez, deja un nuevo lugar disponible. Esto crea un movimiento a lo largo de la molécula, es decir, se produce una *corriente eléctrica*. Al radical catiónico que está parcialmente deslocalizado sobre un segmento de polímero se le denomina *polarón*.

En el caso de que se retire un segundo electrón de un polímero oxidado que contenga ya un *polarón*, pueden suceder dos cosas:

- que el electrón provenga de un segmento diferente de cadena polimérica, con lo que se creará un nuevo *polarón*,
- que lo haga sobre un primer *polarón*. En este caso lo que se origina es un *dicación*, llamado por los físicos *bipolarón*.

Niveles bajos de dopado producirán *polarones*, mientras que, niveles de dopado altos darán lugar a *bipolarones*.

Si bien se piensa que la conducción por *polarones* o *bipolarones* es el mecanismo dominante en el transporte de carga en los polímeros, se debe señalar que todo lo anteriormente dicho, está desarrollado para estructuras ideales. Pero las estructuras de la mayoría de los polímeros conductores, tanto en sus formas dopadas como no dopadas, no son conocidas y los datos que se

tienen indican que, al menos ciertos polímeros, tienen un gran número de "defectos" respecto a las estructuras ideales. De muchos otros polímeros tampoco se conoce el grado de polimerización, así como la homogeneidad del dopado. Es decir, que un mayor conocimiento sobre sus estructuras, conducirá a un mejor entendimiento de los fenómenos eléctricos de estos materiales, que todavía hoy día permanecen en el misterio.

Los plásticos conductores constituyen, actualmente, un área de investigación muy activa, y la industria los emplea ya para muchas aplicaciones: pantallas de ordenador que amortiguan las radiaciones, películas fotográficas sin electricidad estática, ventanas inteligentes que filtran a voluntad la luz solar aprovechando la propiedad electrocrómica de estos materiales, células solares, diodos emisores de luz (LED), músculos artificiales basados en que las películas poliméricas aumentan su volumen durante la oxidación, mientras que lo disminuyen cuando se reducen. También para microrrobótica y en las pantallas de los teléfonos móviles, de televisores de pequeño formato y ordenadores portátiles. Además, almacenan cargas, siendo adecuados para pilas y baterías completamente orgánicas y biodegradables. En el futuro, y gracias en parte a los plásticos conductores, podrán construirse componentes electrónicos formados por moléculas individuales que aumentarán de forma extraordinaria la velocidad de los ordenadores.

Estos polímeros sienten la presencia de los compuestos químicos ambientales modificando sus propiedades; sirviendo por ello para construir sensores para nuestros edificios, automóviles, electrodomésticos, etc. Una aplicación es la nariz electrónica capaz de diferenciar, por ejemplo, vinos o aceites, detectar el estado de los alimentos, etc.

Por todo esto, el trabajo de estos tres investigadores, a los que la Academia Sueca ha galardonado con el Nobel de Química del año

2000, nos ha abierto las puertas a un mundo de posibilidades científicas y tecnológicas, asombrosas, que en el futuro nos puede ayudar a mejorar la calidad de vida.

## BIBLIOGRAFÍA

- Chandrasekhar, P., *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A practical approach*, Kluwer Academic, Boston (1999).
- Feast, W. J., Tsibouclis, J., Pouter, K.L., Gronendaal, L. y Meijer, E.W. *Polymer* **37**, 5017 (1996).
- Heinze, J., *Top. Curr. Chem.*, **1**, 152 (1990).
- Kanatzidis, M. G., *Chemical and Engineering*, **3**, 36 (1990).
- Otero, T. F., Cantero, I. y Villanueva, S., *Los polímeros conductores como materiales blandos, húmedos, multifuncionales y biomiméticos*. Comunicación en el XIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. Oaxaca, México (2000).
- Otero, T. F., *Plásticos que conducen la electricidad, Premio Nobel 2000*, El País, 18 de octubre (2000).
- Scrosati, B. (ed.), *Applications of Electroactive Polymers*, Chapman and Hall, London (1993).
- Skotheim, T. A. (ed.), *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, Inc Nueva York (1986).
- *The Nobel Prize in Chemistry 2000*. The Royal Swedish Academy of Sciences, [www.nobel.se/announcement/2000/chemen.html](http://www.nobel.se/announcement/2000/chemen.html)

M.<sup>a</sup> Cruz Izquierdo Sañudo  
M.<sup>a</sup> Ángeles de la Plaza Pérez  
Dpto. de Ciencias y Técnicas  
Fisicoquímicas