

Propiedades Dieléctricas de Materiales Compuestos de Ba Ti O₃ en una Matriz Polimérica

L. Ramajo, M.M. Reboredo, M.S. Castro

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)
(CONICET – Universidad Nacional de Mar del Plata)
Av. Juan. B. Justo 4302 (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.
e-mail: mcastro@fi.mdp.edu.ar

RESUMO

En este trabajo se analiza el comportamiento dieléctrico de materiales compuestos (resina epoxi - titanato de bario) en función de la cantidad de titanato de bario agregado. El material compuesto se obtuvo, previa mezcla de ambos componentes, por colada y posterior curado a 100°C. Los resultados del análisis dieléctrico mostraron que los materiales poseían altas constantes dieléctricas a pesar de las altas porosidades observadas durante el análisis microestructural de las muestras mediante Microscopía Óptica. El comportamiento dieléctrico pudo ser representado mediante el modelo de Liechtneker.

Palabras Clave Materiales Compuestos, BaTiO₃, epoxi, dieléctricos

ABSTRACT

The dielectric behaviour of composite materials (epoxy resin – barium titanate) was analysed as a function of ceramics content. Epoxy and Nb₂O₅-doped BaTiO₃ were chosen because of their good dielectric properties. The ceramic was milled in isopropilic medium using a planetary mill with ZrO₂ balls for 90 min to obtain better dispersion during the mixing. The composites were made mixing both components and pouring into suitable glass moulds. After that, the system was cured at 100°C during 2 hours. Dielectric measurements were performed from 1 KHz to 1 MHz. Density was measured by the Arquimedes method and microstructure was characterised by Optical Microscopy. Particles size distributions were determined and lattice parameters were characterised by X-Ray Diffraction, while the resin was characterized by differential calorimeter analysis (DSC). It was observed that the transition temperature (T_g) of pure epoxy was 100°C. Nevertheless their big porosity (≈10%), it was found that resultant materials had high dielectric (up to constants ≈20ε₀) and a strong dependence with the filler concentration. Microstructural analyses showed a good dispersion of ceramic particles in composites, but with small trails of agglomerations. Electrical relaxation generated by resin dominions was detected in the composite influenced by temperature (principally near T_g) and frequency through Debye-type process. Many models were used to describe the material behaviour, however it only could be fitted through Liechtneker.

Keywords Composites, BaTiO₃, epoxy, dielectrics.

1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales capaces de satisfacer los requerimientos eléctricos, de confiabilidad y de procesamiento, constituye uno de los mayores retos cuando se intenta incorporar capacitores sobre un circuito integrado [1]. La utilización de materiales compuestos polímero-cerámico en el desarrollo de capacitores incorporados permite reducir el tamaño del sustrato, los costos de manufactura y mejorar la funcionalidad de los módulos con múltiples integrados [2].

Los compuestos polímero - cerámico poseen un gran interés en la producción de capacitores incorporados debido a que estos materiales combinan la procesabilidad de los polímeros con el alto valor de constante dieléctrica de los cerámicos. Las propiedades de los dispositivos pueden ser modificadas cuando se varían las fracciones de los constituyentes. De este modo, se logran materiales con constantes dieléctricas relativas entre 25 y 170 combinando una matriz polimérica de constante dieléctrica relativa aproximadamente igual a 6 con partículas de BaTiO₃ que posee una constante dieléctrica relativa de alrededor de 6000 para un tamaño de grano de aproximadamente 1µm [3] y de 1500-2000 para granos de mayor tamaño [4-5].

Las propiedades dieléctricas están fuertemente influenciadas por la fase cerámica (contenido, tamaño y distribución de las partículas), y por ello es muy importante estudiar cómo las técnicas de procesamiento afectan el comportamiento dieléctrico del compuesto final. El objetivo del presente trabajo es analizar la influencia del porcentaje y la distribución de las partículas de BaTiO₃ dopado con Nb₂O₅ en una matriz polimérica (resina epoxi) sobre las propiedades finales de los materiales compuestos.

2 MODELOS TEÓRICOS

Diferentes modelos teóricos son empleados para predecir el comportamiento de la permitividad del compuesto con diferentes concentraciones de cargas cerámicas. A continuación, se describen sus consideraciones más importantes:

2.1 Modelos Serie y Paralelo

Los modelos serie y paralelo representan casos extremos donde capas de dieléctrico se alternan en forma perpendicular o paralela al campo eléctrico (ver Figura 1). El modelo serie (ecuación (1)) considera que las dos fases se encuentran perpendiculares, mientras que el segundo tiene en cuenta que las fases se hallan en paralelo a las líneas de campo (ecuación (2)). La permitividad teórica para cada caso se calculó mediante [7]:

$$1/\epsilon_c = (1-V)/\epsilon_M + V/\epsilon_p \quad (1)$$

$$\epsilon_c = (1-V) \cdot \epsilon_M + V \cdot \epsilon_p \quad (2)$$

donde V es la fracción volumétrica de partículas, ϵ_c la permitividad del material compuesto, ϵ_M la permitividad de la matriz y ϵ_p la del BaTiO₃.

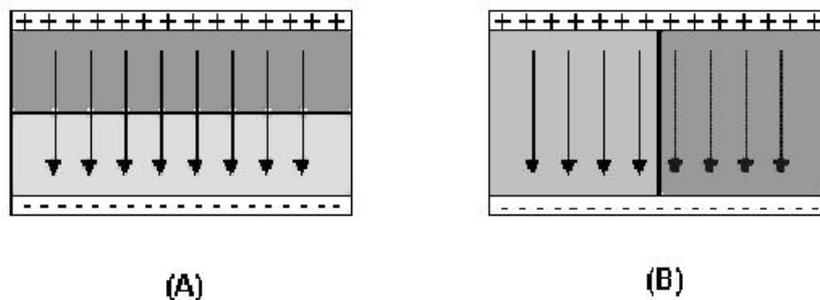


Figura 1. Esquemas de los modelo serie (A) y paralelo (B).

2.2 Modelo de Maxwell

Este modelo toma en consideración la existencia de partículas esféricas dispersas aleatoriamente en una matriz continua, sin que exista entre ellas una interacción. Se verifica en sistemas muy diluidos donde las líneas de flujo del campo eléctrico de las partículas no interfieren entre sí. El valor de permitividad según Maxwell se representa por [7]:

$$\epsilon_c = \epsilon_M \left\{ 1 + 3 \cdot V \cdot (\epsilon_p - \epsilon_M) / [\epsilon_p + 2 \cdot \epsilon_M - V \cdot (\epsilon_p - \epsilon_M)] \right\} \quad (3)$$

2.3 Modelo de Rayleigh

Se basa en la relación de Maxwell en la que el material es considerado como una mezcla de partículas esféricas que no interactúan entre si. Rayleigh mejora esta hipótesis considerando las interacciones de las partículas a través de un arreglo regular de partículas, obteniendo [8]:

$$\epsilon_c = \epsilon_M [1 + 3V(\epsilon_p - \epsilon_M) / (2\epsilon_M + \epsilon_p)] \quad (4)$$

2.4 Modelo de Bruggeman

Bruggeman consideró al compuesto como pequeñas partículas esféricas en un medio homogéneo. Inicialmente calcula la permitividad para un medio homogéneo con una pequeña cantidad de relleno y luego recalcula para un sistema con cada vez mayor cantidad de carga. En este caso la permitividad se puede determinar a través de [8]:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_M / (1 - V)^3 \quad (5)$$

2.5 Modelo de Lichtnecker

Se basa en resultados experimentales y derivaciones teóricas para predecir el comportamiento dieléctrico de un sistema caótico. Considera al material como una mezcla aleatoria de partículas aproximadamente esféricas. En forma general los valores de permitividad de compuestos se representan por la ecuación (6).

$$\varepsilon_c^n = \sum_{i=1}^m (v_i \cdot \varepsilon_i^n) \quad (6)$$

En la práctica la expresión más generalizada es en forma de una ley logarítmica (ecuación (7)), para compuestos de dos componentes queda expresado de la siguiente manera [8]:

$$\log \varepsilon_c = V_1 \cdot \log \varepsilon_M + V_2 \cdot \log \varepsilon_p \quad (7)$$

donde V_1 y V_2 son las fracciones volumétricas de la matriz y el cerámico, respectivamente. Para sistemas poco diluidos se ha desarrollado un modelo de Lichtnecker que tiene en cuenta la distribución de las cargas en la matriz, a través de un parámetro empírico k [9]:

$$\log \varepsilon_c = \log \varepsilon_M + V_2(1-k) \cdot \log(\varepsilon_p / \varepsilon_M) \quad (8)$$

donde k es una constante experimental sujeta a la composición del material.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras se prepararon a partir de titanato de bario comercial (TAM Ceramics Inc.), con el agregado de 0,60% mol de Nb_2O_5 (Fluka A.G.) de grado analítico. Las materias primas fueron mezcladas en isopropanol mediante agitación a 6000 rpm durante 5 minutos. Luego se evaporó el alcohol en estufa a 65°C hasta lograr peso constante. Una fracción del polvo fue prensada uniaxialmente en forma de discos de 1 cm de diámetro y 0,12 cm de espesor aplicando una presión de 20 MPa, con el fin de obtener pastillas del cerámico puro. El resto del polvo y las pastillas fueron sinterizadas a 1350°C durante 3 horas, aplicando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de $3^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Posteriormente los polvos fueron molidos a fin de modificar la granulometría de las partículas introducidas en los compuestos. La molienda se realizó en un molino planetario con bolas de circonia (Fritsch, Pulverisette 7) durante 1:30 horas. Los tamaños de partículas fueron determinados mediante un equipo Micromeritics.

Los parámetros de red del cerámico fueron medidos por Rayos X (Philips PW 1050/25), a temperatura ambiente con radiación $\text{CuK}\alpha$, empleando una tensión de 40KV y una corriente de 30mA. El análisis cuantitativo de la distorsión de la red se realizó considerando los picos correspondientes a $2\theta \approx 38,9^\circ$ (plano (111)) y $2\theta \approx 45,41^\circ$ (plano (200)). A partir de estas señales y utilizando la ley de Bragg se determinaron los valores de d correspondientes. Posteriormente, con las ecuaciones para el sistema tetragonal se hallaron los parámetros de tetragonalidad (c y a) para cada muestra.

Las partículas cerámicas fueron mezcladas con la matriz epoxi D.E.R. 325 (Dow Chemical) junto al agente de curado D.E.H. 24 (Dow Chemical) a diferentes porcentajes. La determinación de la temperatura de reacción y la temperatura de transición vítrea (T_g) de la resina curada (después de reaccionar), se realizó por medio de un análisis calorimétrico de la resina sin el agregado de partículas, utilizando un analizador térmico o "*Differential Scanning Calorimeter (DSC)*" (Shimadzu DSC-50), bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 200°C . La calorimetría diferencial dinámica permite medir (mediante termocuplas introducidas en el material y una referencia inerte)

no sólo las temperaturas a las que ocurren las reacciones, sino también cuantificar la cantidad de energía involucrada en la transición.

El material compuesto se obtuvo por colada y posterior curado a 100°C durante 2 horas. Finalmente las probetas fueron maquinadas en placas de 1cm x 1cm x 0,3 cm. Para cada concentración se midió la densidad mediante el método de Arquímedes y luego se calculó la porosidad.

La caracterización microestructural de los compuestos se realizó mediante Microscopía Óptica. La caracterización dieléctrica se concretó mediante la utilización de un impedancímetro Hewlett Packard 4284A en el rango de frecuencias de 1KHz a 1MHz y en el intervalo de temperaturas de 20 a 120°C. Previo a la realización de estas medidas se pintaron electrodos de plata sobre ambas caras plano-paralelas.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de los Materiales

Los tamaños promedios de las partículas se encuentran en la Tabla 1 para fracciones de 30, 50 y 80% de la distribución total, correspondientes al polvo de BaTiO₃. Se observa que existe poca dispersión en los tamaños de partículas respecto al diámetro medio (D50), como consecuencia de una molienda uniforme en molino planetario.

Tabla 1. Valores medios de tamaños de partículas medidos en el polvo de BaTiO₃.

D30	D50	D80
0,65µm	1,8µm	2,6µm

Mediante la determinación de la relación de tetragonalidad (*c/a*) (obtenida por DRX) se determinó, dentro del error experimental presente en la medición, que no existe una influencia notoria de la presión sobre la relación *c/a* de ambos sistemas (Tabla 2). Lo que indica que estos titanatos tienen una red cristalina pseudocúbica. Además, esto permite confirmar que los valores de permitividad de las pastillas pueden ser empleados como si fueran los del BaTiO₃ en polvo, ya que no se han producido cambios estructurales durante el procesamiento.

Tabla 2. Relación de tetragonalidad obtenida por DRX de pastillas y polvo calcinado de BaTiO₃.

	Pastillas	Polvo
<i>c/a</i>	1,0033	1,0039

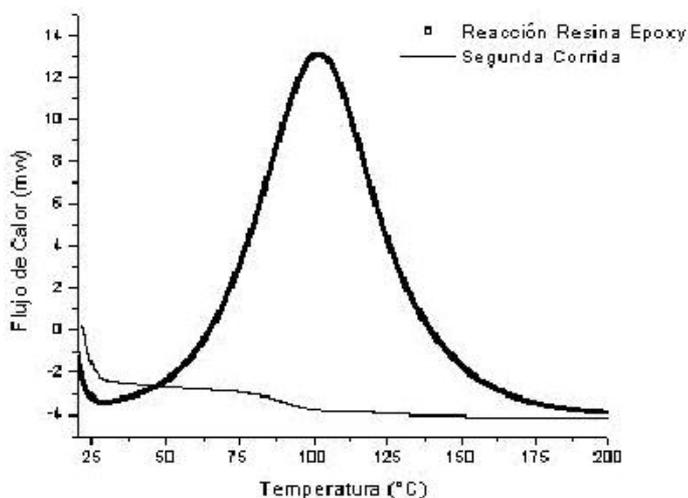


Figura 2: Termogramas (DSC) de la resina epoxi.

En la Figura 3 se visualiza el comportamiento eléctrico de la resina epoxi a diferentes frecuencias y temperaturas. En la gráfica (a), se representan los valores de permitividad, mientras que en (b), aquellos que caracterizan las pérdidas dieléctricas. A bajas frecuencias y temperaturas la permitividad y la tangente de pérdida alcanzan sus valores más altos los que decrecen a medida que la frecuencia se incrementa. Esta tendencia se hace más notable a temperaturas más altas por un aumento de la movilidad de las cadenas del polímero.

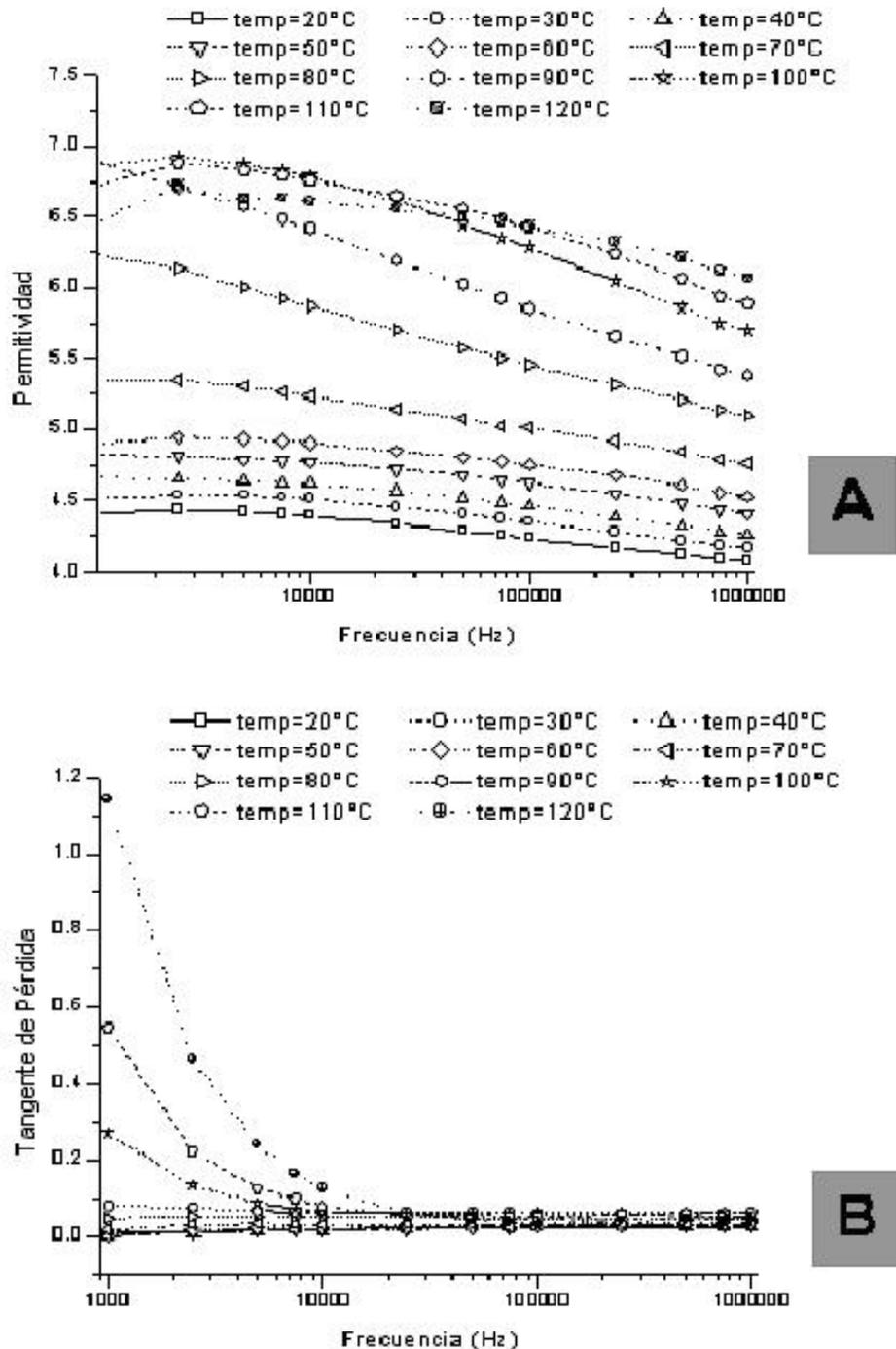


Figura 3: Curvas de permitividad (A) y de tangente de pérdidas (B) para la resina D.E.R 324 a distintas temperaturas y frecuencias.

En la Figura 4 se observa el comportamiento eléctrico del BaTiO₃ dopado con Nb₂O₅. En la gráfica (a) se esquematiza la respuesta de la permitividad a diferentes frecuencias y temperaturas. En la gráfica (b) se observa la variación de la tangente de pérdida ante las mismas variables. Las pérdidas dieléctricas se

mantuvieron en un valor bajo y constante en un amplio intervalo de temperaturas. El cambio en el comportamiento dieléctrico de las muestras con la temperatura de medición en la Figura 4a debe asociarse a la superación de la temperatura de Curie del material ($\approx 100^\circ\text{C}$). Asimismo se registró un incremento en el valor de las pérdidas conforme se aumentaba la temperatura por encima de la de Curie. Este cambio es consistente con la existencia de un fenómeno de conducción activado térmicamente, que es más visible en muestras con estructura pseudo-cúbica.

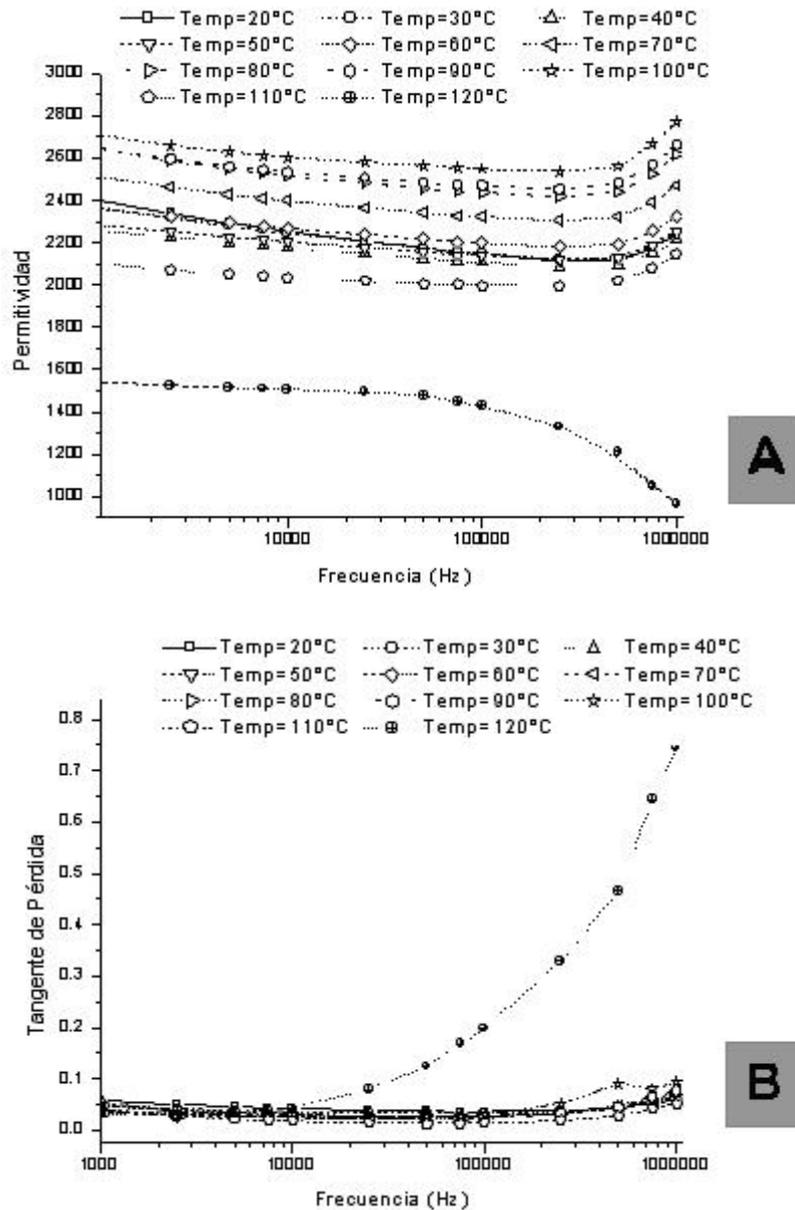


Figura 4: Curvas de permitividad (A) y de tangente de pérdidas (B) para BaTiO₃ dopado con Nb₂O₅ a distintas temperaturas y frecuencias.

En la Tabla 3 se observan los valores de densidad y porosidad de los compuestos de BaTiO₃ para diferentes fracciones en volumen. En la ecuación 8 se visualiza cómo se determinó la densidad teórica de cada compuesto. Se adoptó $\rho_m=1,14\text{gr/cm}^3$ como la densidad de la matriz y $\rho_p=5,98\text{gr/cm}^3$ como densidad del cerámico [10].

$$\rho_T=(1-V)\cdot\rho_p+V\cdot\rho_m \quad (9)$$

Mayores contenidos de carga cerámica provocan un aumento de la porosidad de los compuestos. Posiblemente, este comportamiento se deba a la elevada viscosidad de la resina ($\approx 800\text{cp}$) que dificulta la

liberación del aire introducido durante el proceso de mezclado. A medida que se aumenta la cantidad de partículas aumenta la viscosidad del sistema, lo cual sumado a la alta viscosidad inicial de la resina ocasiona serios problemas de mezclado y posteriores complicaciones en la etapa de curado al no ser efectiva la eliminación del aire atrapado durante la mezcla.

Tabla 3. Variación de la densidad con la fracción volumétrica de BaTiO₃.

Fracción en Peso (wt%)	Fracción Volumetrica (Vp%)	Densidad Teórica (gr/cm ³)	Densidad Experimental (gr/cm ³)	Porosidad (%)
10	2,1	1,25	1,19	4,50
21	4,6	1,37	1,33	3,38
32	8,2	1,55	1,35	14,47
45	15,0	1,89	1,70	11,21
68	29,0	2,55	2,31	10,53

4.2 Propiedades Eléctricas de los Compuestos

En la Figuras 5 a y b se presentan las gráficas de permitividad y tangente de pérdida, para los compuestos con distintos contenidos de partículas en función de la frecuencia. En la gráfica (a) se observa un notable aumento de la permitividad con el agregado de las partículas de titanato de bario, al igual que un leve aumento, seguido por una leve disminución con la frecuencia. En la gráfica (b) se visualiza que las pérdidas dieléctricas aumentan y posteriormente disminuyen a medida que se incrementa la frecuencia. Las pérdidas dieléctricas pueden asociarse al movimiento de dominios, como consecuencia de procesos de relajación tipo Debye en la resina [11], dado que la misma presenta un comportamiento análogo (Figura 3). A su vez el notable aumento en la porosidad de las muestras para altos contenidos de cerámico es otro factor importante en el aumento de las pérdidas.

En la Figura 6 a y b se presentan las gráficas de permitividad y tangente de pérdida en función de la frecuencia a diferentes temperaturas, cuando se ha incorporado un contenido del 2,1% en volumen (10% p/p) de partículas. Se visualiza que la constante dieléctrica aumenta con la temperatura. Un fenómeno similar fue observado para todos los contenidos de titanato e incluso en la resina pura. Esto se debe a dos efectos que compiten entre sí. Uno es al aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas que genera un incremento de la permitividad y el otro es la diferencia de los coeficientes de expansión térmica que produce la ruptura de las interfaces decreciendo la permitividad. Sin embargo, cerca de la temperatura de transición vítrea ($T_g \approx 90^\circ\text{C}$), el fenómeno dominante es la movilidad de los segmentos poliméricos de la matriz [11]. Estas características indican que las partículas se hallan bordeadas completamente por la resina, la cual se encuentra en contacto con los electrodos. Por este motivo el comportamiento de los compuestos es similar al de la resina y el efecto del titanato de bario es simplemente incrementar el valor total de la permitividad.

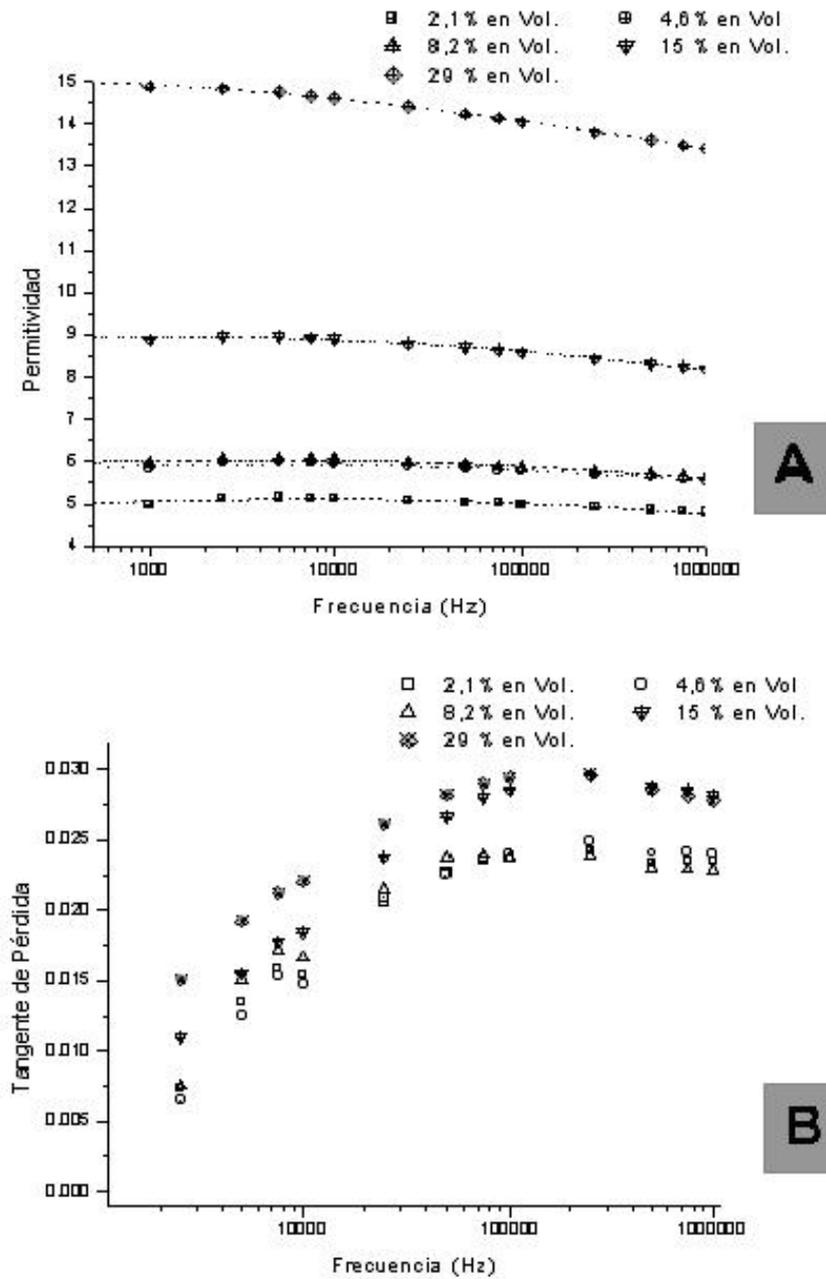


Figura 5: Curvas de permitividad (A) y de tangente de pérdidas (B) para las muestras con distintas fracciones en volumen de partículas a distintas frecuencias a 30°C.

En la Figura 7 a y b se presentan las curvas de permitividad y tangente de pérdida en función de la fracción en volumen de partículas a distintas temperaturas. Se observa que el aumento en la temperatura y en el contenido de partículas provoca un aumento notable en los valores de permitividad y pérdidas dieléctricas. No obstante, el efecto es más notorio en las pérdidas. Esto se debe, como se explicó anteriormente al aumento en la movilidad de las moléculas del polímero.

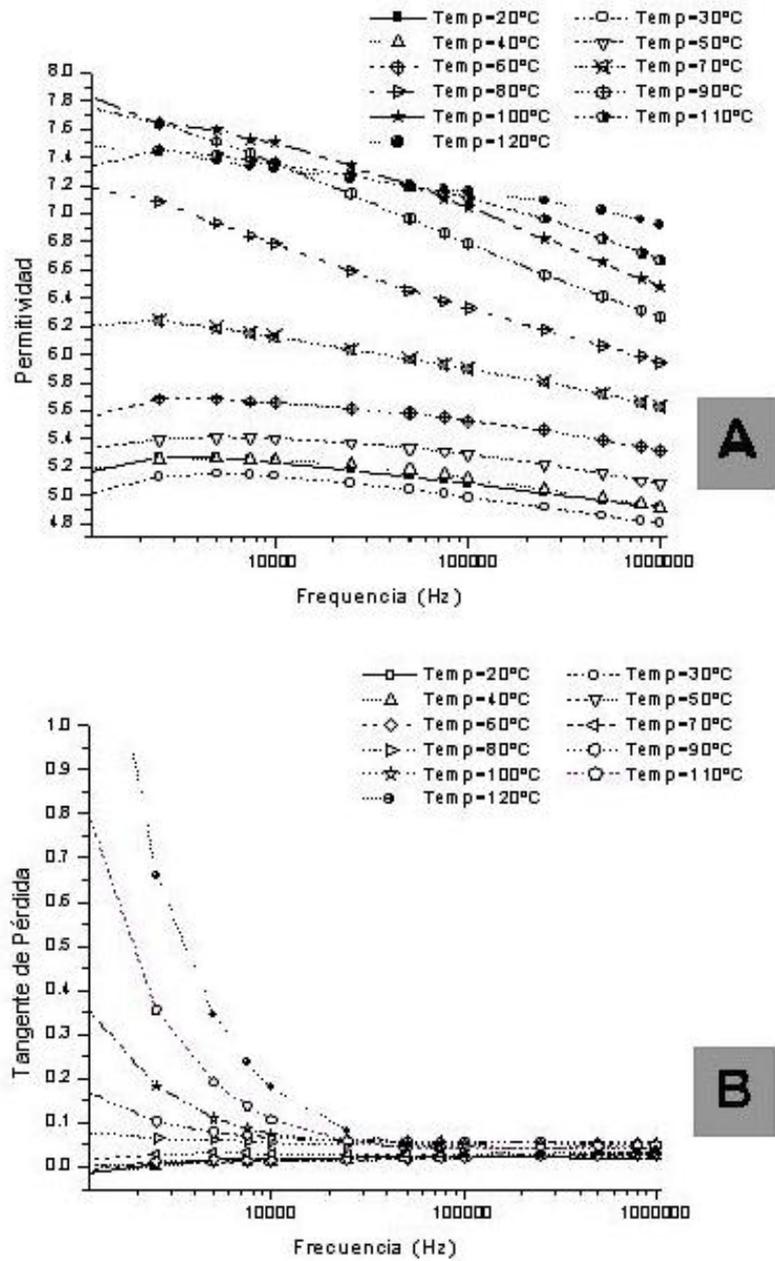
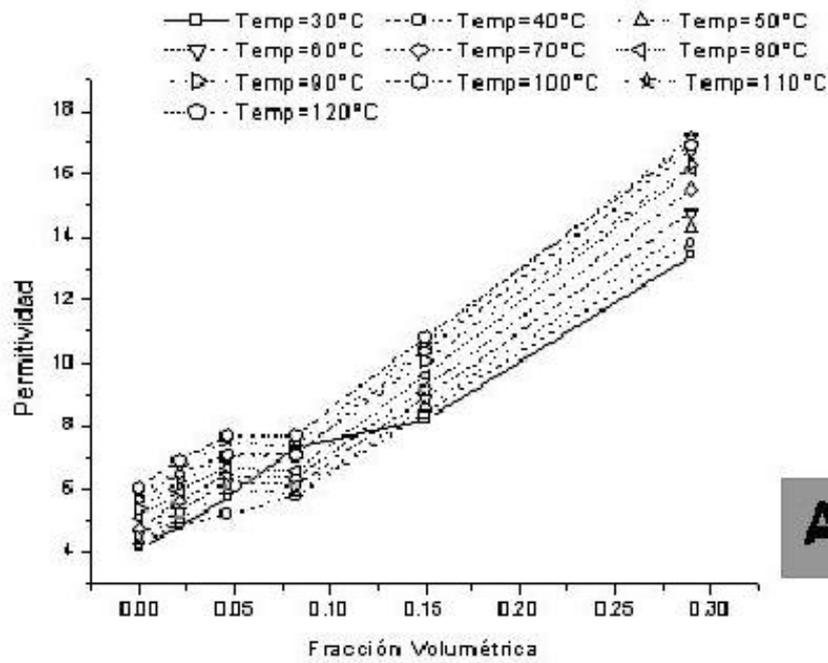
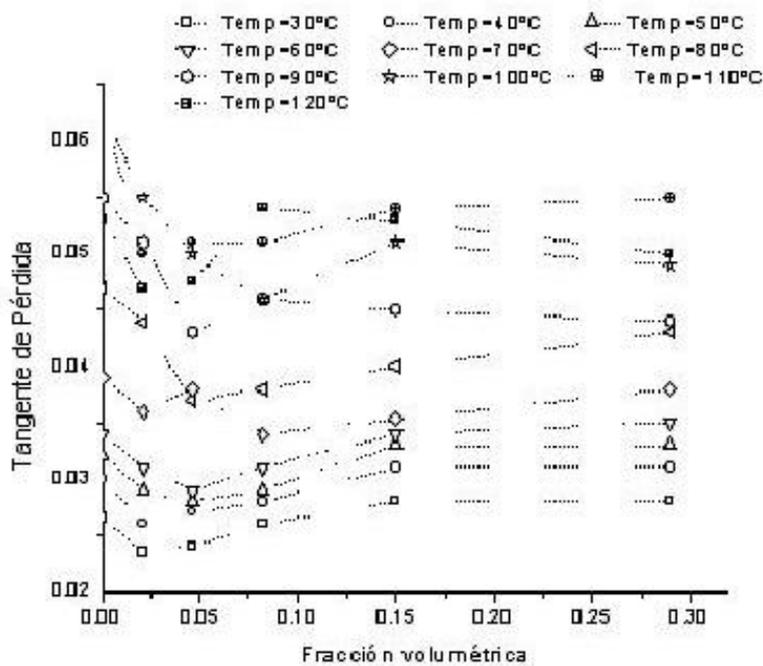


Figura 6: Curvas de permissividade (A) e de tangente de perda (B), para a amostra com 2,1% de partículas em volume (10 % p/p), a distintas temperaturas e frequências.



A



B

Figura 7: Curvas de permitividad (A) y pérdidas dieléctricas (B) vs. fracción volumétrica de partículas a distintas temperaturas y a 1MHz.

4.3 Microestructuras

En la Figura 8 se muestran las microfografías obtenidas por microscopía óptica de muestras con 2,1; 8,2 y 29% porcentaje en volumen (10, 32 y 68% p/p, respectivamente) de partículas. En ellas se observa la creciente porosidad conforme se incrementa el contenido de titanato de bario. La distribución de partículas fue homogénea y se observó una leve aglomeración en las muestras con bajos contenidos de cargas, presumiblemente por efectos de un mezclado defectuoso. No obstante, estas aglomeraciones no parecieron afectar la isotropía del material [12].

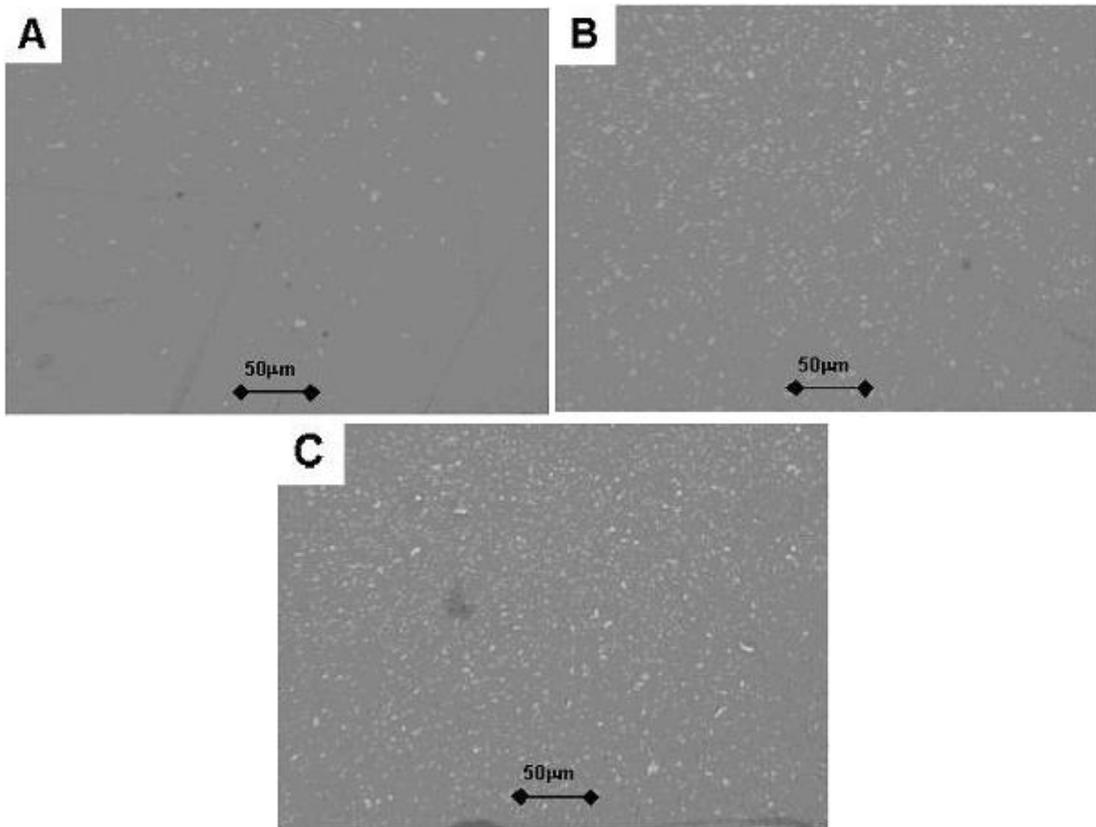


Figura 8: Micrografías de muestras con 2,1% (A), 8,2% (B) y 29% (C) porcentaje en volumen de partículas de titanato de bario.

4.4 Ajuste Experimental

Se adoptó el valor de permitividad de las pastillas de BaTiO₃ conformadas bajo presión uniaxial ($\epsilon_p=2273$), como permitividad del cerámico y la permitividad de la resina pura ($\epsilon_m=4,465$), como la permitividad de la matriz. Estos valores fueron los correspondientes a 30°C y 2500Hz. Por último, se tomó el valor de 0,3 para la constante k, reportado como el correspondiente a un compuesto polímero-cerámico bien disperso [9].

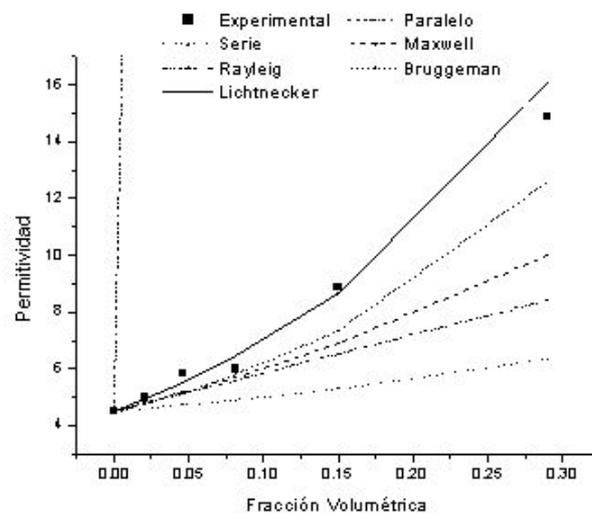


Figura 9: Ajuste de los valores experimentales con los distintos modelos, a una temperatura de 30°C y una frecuencia de 1KHz.

En la Figura 9 se presentan los valores experimentales y los valores calculados a través de los distintos modelos. De la gráfica se observa que el modelo en paralelo se aleja mucho de lo obtenido experimentalmente. El modelo propuesto por Lichtenecker es el que mejor reproduce los valores experimentales, mientras que los restantes predicen valores de permitividad inferiores a los obtenidos. Probablemente el mejor ajuste se deba a las siguientes razones: es un modelo mixto (teórico-empírico), utiliza un parámetro de ajuste (k) que considera una distribución homogénea y es aplicable a sistemas concentrados como el presente material. Este modelo también reproduce datos medidos a distintas frecuencias y temperaturas.

5 CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y los análisis realizados es posible concluir lo siguiente:

- Los compuestos con contenidos de partículas superiores a 8% en volumen, presentaron un notable aumento en la porosidad. Esto puede atribuirse a la alta viscosidad del sistema. Que impide la eliminación del aire atrapado durante el mezclado.
- El aumento de la temperatura produce un incremento de las pérdidas dieléctricas y de la permitividad relacionado con la relajación de los dominios en la matriz.
- Los valores de permitividad obtenidos pueden ajustarse mediante un modelo semiempírico (Lichtenecker) que considera al material como una mezcla bien dispersa de partículas aproximadamente esféricas.

6 AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico de la Fundación Antorchas y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET. Se agradece la donación de material por parte de Dow Chemical gracias a las gestiones de Ariadna Spinelli y Alfredo Fahnle.

7 REFERENCIAS

- [1] NEWNHAM, R.E.; TROILER-McKINSTRY, S.E. Ceramic Dielectrics: Composition, Processing and Properties, *Ceramic Transactions*, Ohio, v. 8, pp.235-252, 1990.
- [2] UCHINO, K.; TAKAHASHI, S., Dielectric Ceramic Materials, *Ceramics Transactions*, Ohio, v.100, pp.455-468, 1999.
- [3] ARLT, G.; "The Influence of Microstructure on the Properties of Ferroelectricity Ceramics", in: *7th International Meeting on Ferroelectricity*, Saarbrücken, 1989.
- [4] MORRISON, F.D.; SINCLAIR, D.C.; SKAKLE, J.M.S.; *et al*, Novel Doping Mechanism for Very-High-Permittivity Barium Titanate Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, pp. 1957-60, 1998.
- [5] KUO, D.H.; CHANG, C.C.; CU, T.Y.; *et al*, Dielectric Behaviours of Multi-Doped BaTiO₃/Epoxy Composites, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, pp. 1171-1177, 2001.
- [6] MOULSON, A.J.; HERBERT, J.M., *Electroceramics: Materials-properties-applications*, Chapman & Hall, Great Britain, pp. 79-82, 1990.
- [7] YOON, D.H.; ZHANG, J.; LEE B.I., Dielectric Constant and Mixing Model of BaTiO₃ Composite Thick Films, *Materials Research Bulletin*, v. 38, pp. 765-772, 2003.
- [8] FROST, N.E.; MCGRATH, P.B.; BURNS, C.W., "Effect of Filler on the Dielectric Properties of Polymers", in: *Conference Record of the 1996 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, Montreal, Quebec, Canadá, pp. 300-303, 1996.
- [9] YANG, R., JIANMIN, Q., MARINIS T., "A Precise Numerical Prediction of Effective Dielectric Constant for Polymer-Ceramic Composite Based on Effective-Medium Theory", in: *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, v. 23, pp 680-683, 2000.

- [10] Hand Book of Chemistry and Physics, 56th edition. Cleveland Ohio: CRC press. 1976.
- [11] PSARRAS, G.C.; MANOLAKAKI, E.; TSANGARIS, G.M. Dielectric Dispersion and AC Conductivity in Iron Particles Loaded-Polymer Composites, Composites Part A, *Applied Science and Manufacturing*, v. 33, pp. 375-384, 2002.
- [12] RAMAJO, L; REBOREDO, M.M.; CASTRO, M.S. Influence of Processing in the Dielectric Properties of Epoxy/Ceramic Composites, II, in: *Simposio Binacional de Polimeros Argentino-Chileno - ARCHIPOL*, Viña del Mar, Chile, pp. 60, 2003.