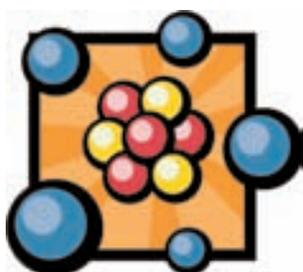


NANOMATERIALES:

nuevas propiedades a menores dimensiones



La estructura molecular de los materiales determina en gran medida sus propiedades. Cuando las partículas que la forman tienen escalas de nanómetros, surgen fenómenos poco usuales y potencialmente muy útiles.

Doroteo Mendoza López

INTRODUCCIÓN

Las propiedades de los materiales pueden cambiar notablemente cuando su tamaño se reduce a partículas en la escala de nanómetros (un nanómetro equivale a una millonésima de milímetro). Aunque la clasificación por el tamaño de las partículas es arbitraria, hablamos de nanopartículas cuando su dimensión está entre uno y mil nanómetros.

Básicamente, las propiedades físicas y químicas de un material están determinadas por el tipo de interacciones que existan entre los electrones, y entre iones y electrones; al reducir el espacio donde puedan moverse los electrones, es posible que aparezcan nuevos efectos debido al confinamiento espacial. Esto hace que los niveles energéticos en los que pueden estar los electrones dentro de las partículas se vean modificados. Debido a lo anterior, y al

hecho de que la proporción de superficie a volumen se ve notablemente aumentada, las nanopartículas pueden presentar propiedades nuevas, que no aparecen en el material en cantidades grandes (“en bulto”) ni tampoco en las entidades fundamentales que constituyen al sólido.

El tamaño exacto de la nanopartícula donde puedan aparecer nuevas propiedades depende de la naturaleza del material y de cierta longitud característica. Generalmente, cuando el tamaño de la partícula resulta ser menor o comparable a esta longitud característica es cuando podemos esperar un comportamiento que difiere de aquél en el material en bulto. Por ejemplo, en un metal la longitud característica puede ser el llamado “camino libre medio” de los electrones (la distancia promedio que recorren libremente los electrones entre colisiones), y en un semiconductor tenemos la distancia entre un par electrón-hueco. En cualquier caso, dado el material y el fenómeno en cuestión, existirá una distancia característica de interacción, la cual se verá afectada al reducir el tamaño del sistema. Con esta premisa, aparte del tamaño de las nanopartículas, también resulta relevante lo que podemos llamar su *dimensionalidad geo-*



Los nanomateriales
pueden tener propiedades
superiores a las de su
contraparte de mayor tamaño

métrica. Idealmente podemos tener nanopartículas bidimensionales cuando alguna de las dimensiones es mucho menor que las otras dos, como ocurre en las capas delgadas o plaquetas. Los nanotubos o nanoalambres pueden considerarse como sistemas unidimensionales cuando su diámetro es del orden de nanómetros. Las nanopartículas esféricas o aquéllas en que, en cualquier dirección en que se miren sus dimensiones son del orden de nanómetros, pueden considerarse como “cero dimensionales”, también conocidas, en una terminología alternativa, como “puntos cuánticos”. Aparte del estudio de las propiedades de las nanopartículas en sí mismas, también resulta de gran interés estudiar conglomerados de ellas. Así, hablamos de “materiales nanoestructurados” cuando se tiene un aglomerado de nanopartículas en contacto directo entre sí. Las propiedades de los materiales nanoestructurados estarán determinadas por las propiedades intrínsecas de las nanopartículas y la interacción entre ellas.

Los nanomateriales pueden tener propiedades superiores a las de su contraparte de mayor tamaño, o incluso presentar propiedades totalmente distintas. Las propiedades de mayor interés son las mecánicas, magnéticas, electrónicas, ópticas y catalíticas, entre otras. Desde el punto de vista tecnológico, las aplicaciones potenciales de los nanomateriales incluyen usarlos como pigmentos para pinturas, en productos farmacéuticos, como catalizadores, en baterías, celdas de combustible, dispositivos electrónicos y ópticos, memorias magnéticas de alta capacidad de almacenamiento, biomateriales, recubrimientos protectores, etcétera. Un hecho sobresaliente es que, en los materiales de interés, las diferentes propiedades pueden ser controladas variando el tamaño de las nanopartículas, de manera que las propiedades particulares del material pueden ajustarse al tipo de aplicación o al fenómeno que se desea estudiar. De este modo, gran parte del interés en las nanopartículas radica también en el estudio de las propiedades básicas que se presentan al pasar desde el nivel atómico o molecular hasta el material en bulto, es decir, en porciones de mayor masa y dimensiones (*Science*, 1991).

ALGUNOS EJEMPLOS

La lista de los nuevos nanomateriales es muy amplia, pues actualmente se hace mucha investigación sobre las propiedades básicas y las posibles aplicaciones tecnológicas de estos sistemas. Enseguida haremos una exposición general de algunas propiedades y sistemas relacionados con los nanomateriales. Algunas

de las propiedades físicas relevantes que se estudian son las magnéticas, las de transporte de carga y las ópticas.

Por ejemplo, es conocido que el paladio en bulto no es ferromagnético, pero las predicciones teóricas indican que cuando se reduce la dimensionalidad del sistema, ya sea a dos dimensiones o en nanocúmulos, el paladio debería volverse ferromagnético. Recientemente se ha encontrado evidencia experimental de que efectivamente esto ocurre en nanopartículas cuasi-bidimensionales de paladio (Mendoza y colaboradores, 1999).

El sodio es uno de los elementos alcalinos cuyas propiedades en bulto son las de un metal, sin presentar ferromagnetismo. Existe un trabajo teórico donde se estudian nanoalambres de sodio y se predice un comportamiento ferromagnético para ciertos radios del nanoalambre. De confirmarse experimentalmente esta predicción, éste sería uno de los primeros sistemas donde se observara ferromagnetismo básicamente proveniente de electrones libres.

Entre las propiedades de transporte de los nanomateriales, podemos mencionar el incremento del parámetro conocido como mérito termoeléctrico, comparado con el material en bulto, y la existencia de magnetorresistencia gigante en nanoalambres de bismuto. También se ha visto el incremento de la temperatura crítica a la que el material se vuelve superconductor en nanopartículas en geometría de confinamiento, como es el caso del indio embebido en matrices de vidrio *vycon* nanoporoso. En el platino en bulto no se han encontrado evidencias de superconductividad hasta las temperaturas más bajas accesibles experimentalmente; pero en estudios recientes en polvos finos de platino compactados se ha encontrado superconductividad a una temperatura de alrededor de 1 kelvin; esto tal vez es debido al cambio de los modos de vibración de los átomos dentro de las partículas muy pequeñas.

Respecto a las propiedades ópticas, se ha observado que el espectro de absorción óptica de nanopartículas de oro se comporta en forma cuántica dependiendo de su tamaño, y en otros materiales, como el buckminsterfullereno C_{60} , depende del tipo de empaquetamiento de las moléculas dentro de los cúmulos nanométricos. Por otro lado, en semiconductores típicos, como el silicio, se ha logrado un incremento notable de la fotoluminiscencia (emisión de luz) a temperatura ambiente en nanopartículas embebidas en matrices aislantes. También se ha logrado exitosamente sintetizar nanoalambres de silicio, material que podría presentar novedosos fenómenos físicos asociados a su dimensionalidad reducida y posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos a nivel nanoscópico, tales como detectores de muy

El sodio es uno de los elementos alcalinos cuyas propiedades en bulto son las de un metal

alta sensibilidad para sustancias químicas (Cui y colaboradores, 2001). El mismo tipo de sistemas ha logrado producirse con el óxido de silicio, material íntimamente relacionado al silicio en la moderna tecnología electrónica, donde se ha observado una intensa luminiscencia en la región azul del espectro visible. La intensidad de emisión de luz obtenida de los nanoalambres de óxido de silicio es superior a la obtenida con el silicio poroso, material considerado como el candidato idóneo para su empleo en la tecnología moderna de integración optoelectrónica.

En general, una característica que se ha observado en nanopartículas aisladas o en geometría de confinamiento es que tienen estructuras cristalinas diferentes a las de su contraparte en bulto. Este efecto se ha observado tanto en nanoalambres de plomo aislados, como en plomo y cromo confinados dentro de nanotubos de carbono, o en galio confinado en vidrios nanoporosos. En nanopartículas de paladio y platino también se han observado estructuras cristalinas distintas a las del material en bulto.

Dentro de los sistemas nanométricos anteriormente mencionados, los nanomateriales que se aproximan a sistemas cuasi-unidimensionales (nanotubos o nanoalambres) son actualmente de gran interés, tanto por sus novedosas propiedades físicas, como por sus posibles aplicaciones tecnológicas. El prototipo de los nanotubos es el de carbono (fullerenos orgáni-

Se ha dado un primer paso en este proyecto con la síntesis de nanoalambres de plomo con diámetro de 25 nanómetros

cos), que puede tener un comportamiento semiconductor o metálico, dependiendo básicamente de factores geométricos (Endo y colaboradores, 1996). En el segundo caso, recientemente se ha detectado comportamiento superconductor a bajas temperaturas. Algunas propuestas interesantes de aplicaciones tecnológicas de los nanotubos de carbono consisten en emplearlos como puntas para realizar nanolitografía, como dispositivos rectificadores o como nanotransistores, trabajando a temperatura ambiente con un solo electrón. Recientemente también se logró sintetizar nanotubos híbridos a base de carbono y nitrógeno, y se extendió la síntesis de nanotubos con otros compuestos no orgánicos (fullerenos inorgánicos), por ejemplo fullerenos a base de disulfuro de molibdeno, disulfuro y óxido de tungsteno (Tenne y colaboradores, 1998), e incluso sistemas más complejos, como nanotubos de tungsteno-molibdeno-carbono-azufre (Hsu y colaboradores, 2001). Los sistemas mencionados anteriormente poseen estructura hueca; pero ya han sido sintetizados también nanoalambres con estructura compacta de otros materiales, por ejemplo bismuto, silicio, óxido de silicio, plomo, cromo, hierro y aun de cerámicas superconductoras (Bandyopadhyay y colaboradores, 1996), entre otros materiales.

Un método experimental que recientemente ha recobrado interés, por su versatilidad y su sencillez técnica para producir material en forma de nanoalambres es la denominada técnica del molde (*template*), que consiste en emplear como molde algún material con cavidades nanoscópicas, las cuales se rellenan con el material de interés. En particular, el óxido de aluminio nanoporoso obtenido por técnicas de anodización electrolítica tiene canales paralelos entre sí, con diámetros que pueden variarse a voluntad, dependiendo de las condiciones de anodización (Bandyopadhyay y colaboradores, 1996). La bondad del óxido de aluminio nanoporoso es que se obtienen canales con diámetros que pueden ir desde algunos nanómetros hasta micrómetros. Empleando las sustancias químicas adecuadas como precursoras, y tratamientos térmicos adecuados (en su caso), es posible sintetizar toda una variedad de materiales en forma de nanoalambres. En algunos casos puede disolverse el molde sin afectar a los nanoalambres, dejándolos libres para estudiar su estructura; en otros, los nanoalambres quedarán confinados dentro del óxido de aluminio nanoporoso, pero este último caso puede ser de utilidad en estudios *in situ* de los materiales bajo confinamiento.

ALGUNOS EXPERIMENTOS CON NANOPARTÍCULAS

En nuestro grupo de investigación, empleando la técnica del molde de óxido de aluminio nanoporoso, hemos iniciado el trabajo experimental para lograr la síntesis y el estudio estructural, por medio de microscopía electrónica de alta resolución, de los siguientes sistemas: plomo, disulfuro de molibdeno y azufre (véase figura 1).

¿Cuál es el interés en el estudio del plomo? Como mencionamos anteriormente, cuando se tiene indio confinado en matrices nanoporosas, su temperatura crítica superconductor se incrementa 20 por ciento respecto a su valor en bulto. El plomo en bulto es superconductor por debajo de una temperatura de 7.2 kelvin. El objetivo de los estudios es explorar las propiedades superconductoras de los nanoalambres de plomo en geometría de confinamiento dentro del óxido de aluminio nanoporoso. Se ha elegido al plomo porque su temperatura crítica superconductor es relativamente alta, es un material bien estudiado en bulto y porque la ruta de síntesis para los nanoalambres ha resultado relativamente simple. Ya se ha dado un primer paso en este proyecto con la síntesis de nanoalambres de plomo con diámetro de 25 nanómetros. Estudios de microscopía electróni-

ca indican que la estructura cristalina de los nanoalambres es diferente a la del plomo “en bulto”, pero hace falta estudiar más sus características superconductoras.

Por otro lado, el azufre es un material con propiedades eléctricas de aislante, y se presenta en toda una variedad de formas alotrópicas (formas alternativas de un mismo elemento químico, con distintas propiedades). Una propiedad novedosa que se ha descubierto recientemente es que el azufre sometido a grandes presiones sufre una transición del estado aislante a un estado metálico, conductor de la electricidad. Al aumentar aún más la presión externa, el azufre pasa del estado metálico a un estado superconductor (Struzhkin y colaboradores, 1997). La temperatura crítica de la transición superconductor del azufre (aproximadamente 17 kelvin) es la temperatura más alta conocida en un elemento puro. La motivación de nuestro trabajo es que, bajo las condiciones de confinamiento, las fuerzas internas moleculares producidas por la matriz de óxido de aluminio nanoporoso pudieran simular el efecto de las presiones externas sobre los nanoalambres de azufre. El primer resultado sorprendente que hemos observado es que, al liberarse de la matriz del óxido de aluminio, los nanoalambres de azufre se curvan en escalas de nanómetros (Carvajal y colaboradores, 2001). Esto podría indicar que los nanoalambres en confinamiento están sometidos a intensos esfuerzos, y que al liberarse del confinamiento dichos esfuerzos actúan de manera que la forma recta de los nanoalambres se relaja a una forma curva. Lo anterior puede ser un buen indicio de que las propiedades físicas y químicas del azufre en geometría de confinamiento sean diferentes a las propiedades en bulto. De hecho, los estudios estructurales realizados en los nanoalambres de azufre muestran que poseen una estructura cristalina diferente a las fases estables del azufre conocidas hasta la fecha.

En otra serie de experimentos, pretendemos encapsular azufre puro dentro de nanotubos de carbono. Pensamos que el confinamiento de azufre dentro de estos nanotubos puede inducir propiedades físicas novedosas, principalmente porque los nanotubos de carbono en sí mismos las presentan y porque en otros trabajos ya se ha detectado azufre dentro de nanotubos de carbono que tienen una estructura cristalina que coincide con una fase que sólo aparece a altas presiones. Experimentos preliminares realizados con este sistema nos indican que se trata de un material con alta conductividad eléctrica y comportamiento magnético interesante; pero todavía hace falta realizar más experimentos para buscar un posible comportamiento superconductor en estos novedosos materiales.

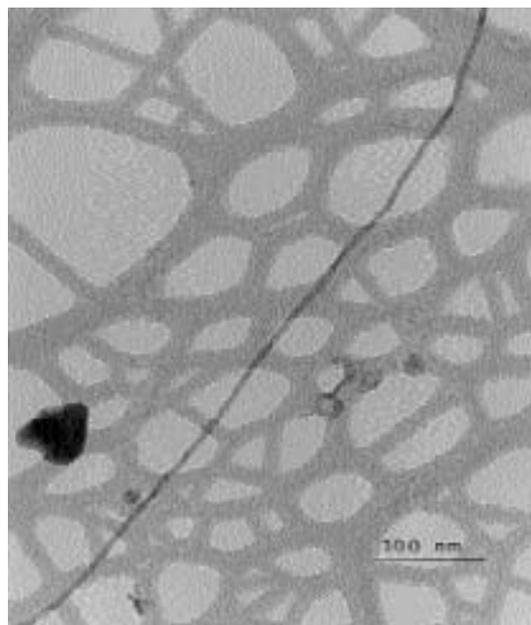


Figura 1. Nanoalambre de azufre visto con un microscopio electrónico de transmisión. Este nanoalambre fue obtenido empleando como molde óxido de aluminio nanoporoso con poros de sección transversal uniforme.

En otra serie
de experimentos,
pretendemos encapsular
azufre puro dentro
de nanotubos de carbono

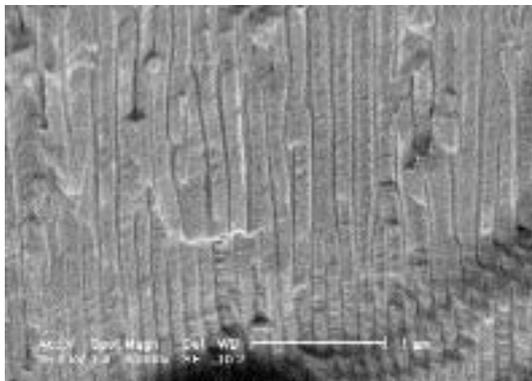


Figura 2. Fotografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido de la sección transversal de una capa de óxido de aluminio nanoporoso. En la mitad inferior de esta imagen pueden observarse ramificaciones de los canales en forma de "Y" invertida. Este material se obtiene por anodización de aluminio aplicando un voltaje de anodización; luego se reduce este voltaje a cierto valor determinado para obtener la bifurcación de los canales.

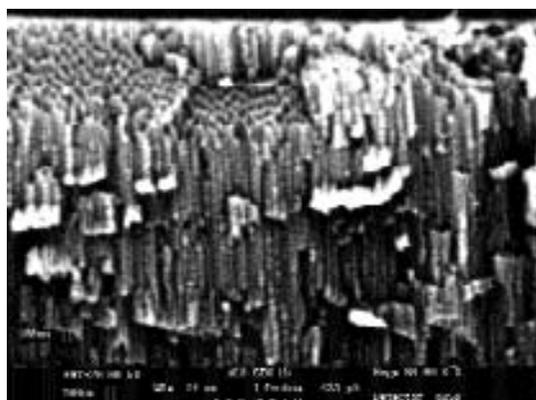


Figura 3. Lo mismo que en la figura 2, pero ahora el voltaje de anodización tiene una forma alternante. Nótese en la parte inferior de esta fotografía la ondulación en la forma de los poros, provocado por el voltaje ondulatorio empleado en el proceso.

Los resultados obtenidos hasta la fecha son francamente alentadores, pero se han restringido a la síntesis y a algunos estudios estructurales. Ahora planeamos continuar el estudio de estos materiales para explorar diferentes propiedades físicas, así como extender la variedad de materiales que puedan sintetizarse empleando la ruta referida y otros métodos de síntesis para nanomateriales en general. Por ejemplo, cambiando el voltaje de anodización del aluminio de una manera adecuada, es posible obtener ramificaciones de los poros en el óxido de aluminio (véase figura 2); por lo que será posible sintetizar nanoalambres con ramificaciones o con otro tipo de morfologías (véase figura 3). Los nanotubos o nanoalambres con ramificaciones pueden presentar propiedades de transporte de carga interesantes, tal como han sido calculadas para nanotubos de carbono con uniones en forma de "Y".

Finalmente, dentro de un proyecto general para el estudio de nanomateriales, también hemos experimentado con técnicas alternativas para la producción de nanopartículas de carbono. El experimento consiste en producir descargas de arco con electrodos de grafito, pero en forma de pulsos y dentro de nitrógeno líquido. La idea es producir material a alta temperatura pero enfriándolo bruscamente dentro del baño de nitrógeno líquido. Un análisis preliminar del material obtenido indica la presencia de fullerenos esféricos gigantes (del orden de 200 nanómetros), y algunos cristallitos anaranjados transparentes que al parecer pudieran ser una nueva fase del carbono denominada "carbolita" (Tanuma y Palnichenko, 1995). Se ha propuesto que la carbolita consiste en cadenas de átomos de carbono paralelas entre sí; de confirmarse este tipo de estructura, a este nuevo material podría considerársele de tipo unidimensional.

RECONOCIMIENTOS

El trabajo que se ha realizado y el que está en proceso no sería posible sin la colaboración de otros colegas. En particular, la microscopía electrónica se ha hecho con la colaboración de P. Santiago (Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares), el estudio de los nanotubos de azufre se realizó con E. Carvajal, los estudios magnéticos a bajas temperaturas con R. Escudero y F. Morales, y los experimentos con descargas de arco con S. Muhl, estos últimos pertenecientes al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. También se agradece a J. Guzmán, del mismo instituto, por su trabajo realizado con la microscopía electrónica de barrido.

Bibliografía

- Bandyopadhyay, S., A. E. Miller, H. C. Chang, G. Banerjee, V. Yuzhakov, D. F. Yue, R. E. Ricker, S. Jones, J. A. Eastman, E. Baugher y M. Chandrasekhar (1996), "Electrochemically assembled quasi-periodic quantum dot arrays", *Nanotechnology*, 7, 360-371.
- Carvajal, E., P. Santiago, y D. Mendoza (2001), "Sulfur nanowires elaboration and structural characterization", en J. L. Morán-López (editor), *Physics of low dimensional systems*, Nueva York, Kluwer/Plenum, págs. 195-201.
- Cui, Y., Q. Wei, H. Park y C. M. Lieber (2001), "Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species", *Science*, 293, 1289-1292.
- Endo, M., S. Iijima y M. S. Dresselhaus (editores) (1996), *Carbon nanotubes*, Oxford, Pergamon.
- Hsu, W. K., Y. Q. Zhu, S. Firth, M. Terrones, H. Terrones, S. Trasobares, R. J. H. Clark, H. W. Kroto y D. R. M. Walton (2001), " $W_xMo_yC_2S_2$ nanotubes", *Carbon*, 39, 1107-1111.
- Mendoza, D., F. Morales, R. Escudero y J. Walter (1999), "Magnetization studies in quasi two-dimensional palladium nanoparticles encapsulated in a graphite host", *J. Phys.: Condens. Matter.*, 11, L317-L322.
- Science* (1991), "Enginnering a small world: From atomic manipulation to microfabrication" (sección especial), 254, 1300-1342.
- Struzhkin, V. V., R. J. Hemley, H. Mao y Y. A. Timofeev (1997), "Superconductivity at 10-17K in compressed sulfur", *Nature*, 390, 382-384.
- Tanuma, S. y A. Palnichenko (1995), "Synthesis of low density carbon crystal carbolite by quenching of carbon gas", *J. Mater. Res.*, 10, 1120-1125.
- Tenne, R., H. Homyonfer y Y. Feldmann (1998), "Nanoparticles of layered compounds with hollow cage structures (inorganic fullerene-like structures)", *Chemistry of Materials*, 11, 3225-3238.

Doroteo Mendoza López es doctor en ciencias por la Facultad de Ciencias de la UNAM. Actualmente es investigador en el Instituto de Investigaciones en Materiales y profesor de la Facultad de Ciencias de la UNAM. Ha estudiado las propiedades ópticas de películas delgadas de silicio amorfo y de carbono-nitrógeno amorfo. Actualmente estudia las propiedades físicas de nanomateriales como el fullereno C_{60} , los nanotubos de carbono y sistemas relacionados.