

# Introducción a la **Nanotecnología**

Charles P. Poole Jr.  
Frank J. Owens



EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

Barcelona • Bogotá • Buenos Aires • Caracas • México

*Título de la obra original:*

**Introduction to Nanotechnology**

*Edición original en lengua inglesa publicada por*

**John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey. U.S.A**

Copyright © 2003 by John Wiley & Sons, Inc.

*Versión española por*

**Prof. Dr. Roberto Cao Vázquez**

Catedrático del Departamento de Química Inorgánica

Facultad de Química

Universidad de La Habana

**Propiedad de:**

**EDITORIAL REVERTÉ, S. A.**

Loreto, 13-15. Local B

08029 Barcelona. ESPAÑA

Tel: (34) 93 419 33 36 Fax: (34) 93 419 51 89

reverte@reverte.com

www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, queda rigurosamente prohibida, salvo excepción prevista en la ley. Asimismo queda prohibida la distribución de ejemplares mediante alquiler o préstamo públicos, la comunicación pública y la transformación de cualquier parte de esta publicación (incluido el diseño de la cubierta) sin la previa autorización de los titulares de la propiedad intelectual y de la Editorial. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (Art. 270 y siguientes del Código Penal). El Centro Español de Derechos Reprográficos (CEDRO) vela por el respeto a los citados derechos.

*Edición en español:*

© Editorial Reverté, S. A., 2007

ISBN: 978-84-291-7971-2

Depósito Legal: B-19557-2007

Impreso en España - Printed in Spain

Impreso por Liberdúplex, S.L.U.

# PREFACIO

En los últimos años, la Nanotecnología se ha convertido en uno de los más importantes y excitantes campos de vanguardia en Física, Química, Ingeniería y Biología. Resulta promisorio en el sentido de que en un futuro cercano nos proporcionará muchos avances que cambiarán los logros tecnológicos en un amplio campo de aplicaciones. Para facilitar la utilización oportuna y generalizada de esta nueva tecnología es importante disponer de un resumen de conjunto y de comentarios sobre esta temática que sean lo suficientemente detallados como para ofrecer una amplia cobertura y un discernimiento del área; al mismo tiempo, ha de resultar legible y profundo, de manera que pueda estar al alcance de una amplia audiencia de aquellos que sientan la necesidad de conocer sobre la naturaleza y las perspectivas de este campo. El presente libro pretende alcanzar ambos objetivos.

El actual interés generalizado por la nanotecnología data de los años comprendidos entre 1996 y 1998, cuando, bajo los auspicios del World Technology Evaluation Center (Centro de Evaluación de la Tecnología Mundial, WTEC) y con la financiación de la National Science Foundation (Fundación Nacional de Ciencias) y de otras agencias federales, se realizó un estudio mundial sobre las investigaciones y el desarrollo en el área de la nanotecnología, con el propósito de valorar sus potencialidades en la innovación tecnológica. La Nanotecnología se basa en reconocer que las partículas con tamaños inferiores a 100 nanómetros (un nanómetro es la milmillonésima parte de un metro) confieren nuevas propiedades y nuevos comportamientos a las nanoestructuras que con ellas se construyan. Esto sucede porque las partículas, que son menores que las longitudes características asociadas a un fenómeno particular, frecuentemente manifiestan una nueva química y física, lo que lleva a un nuevo comportamiento que depende del tamaño. Así, por ejemplo, se ha observado que la estructura electrónica, la conductividad, la reactividad, la temperatura de fusión y las propiedades mecánicas varían cuando las partículas alcanzan tamaños inferio-

res a cierto valor crítico. La dependencia del comportamiento con el tamaño de la partícula permite diseñar sus propiedades. El estudio de la WTEC concluyó que esta tecnología ofrece enormes potencialidades que contribuirán a avances significativos en amplias y variadas áreas tecnológicas, que van desde producir materiales más resistentes y ligeros hasta la reducción del tiempo de transporte de un fármaco nanoestructurado en el sistema circulatorio del cuerpo humano, desde el incremento de la capacidad de almacenamiento de las cintas magnéticas hasta suministrar conmutadores más veloces para los ordenadores. Las recomendaciones realizadas por este equipo, y los que le siguieron, han conducido a que en los años recientes se alcancen niveles muy altos de financiación. El área de investigación de la nanotecnología es interdisciplinaria, cubre una amplia variedad de temas, desde la química de la catálisis de nanopartículas hasta la física del láser de punto cuántico. Como resultado de ello, los investigadores de cualquier área en particular necesitan investigar más allá de su pericia para poder apreciar las implicaciones limítrofes de la nanotecnología; además de aprender cómo contribuir a este interesante nuevo campo. Los directores técnicos, evaluadores y aquellos que deben tomar decisiones financieras tendrán que entender una amplia variedad de disciplinas. Aunque originalmente este libro tenía la intención de hacer una introducción a la nanotecnología, la propia naturaleza del campo nos ha llevado a realizar una introducción a asuntos seleccionados de la nanotecnología que se consideran representativos del campo en su conjunto. A causa del rápido ritmo de desarrollo del tema y de su naturaleza interdisciplinaria, una cobertura verdaderamente comprensiva no resulta ser factible. La selección de los temas presentados aquí se realizó sobre la base de la madurez del conocimiento de dichos temas, de sus aplicaciones potenciales o del número de aplicaciones ya existentes. Muchos de los capítulos hablan sobre posibilidades presentes y futuras. Se incluyen referencias generales para aquellos que deseen avanzar en algunas áreas en las que esta tecnología se mueve hacia adelante.

Nosotros hemos intentado ofrecer una introducción al tema de la nanotecnología escrito de modo que investigadores de diferentes áreas puedan obtener una apreciación de los desarrollos obtenidos fuera de su actual área específica, de manera que los administradores y los directores técnicos puedan tener una visión general del tema. Es posible que este libro se utilice como texto en un curso de postgrado sobre nanotecnología. Muchos de los capítulos contienen introducciones a principios físicos y químicos básicos del tema sujeto a debate, por lo que varios capítulos son muy específicos y se pueden leer independientemente de los demás. Por tanto, el capítulo 2 comienza con una visión general de los materiales voluminosos que debe ser entendida si se desea apreciar el cómo y el porqué de los cambios que se producen en estos materiales cuando sus tamaños se aproximan a la milmillonésima parte de un metro. Un factor importante que provocó que la nanotecnología avanzara tan rápidamente ha sido el desarrollo alcanzado en la instrumentación, tal como la microscopia de efecto túnel, que permite la visualización de la superficie de materiales de dimensiones nanométricas. Por tanto, en el capítulo 3 se presenta la descripción de importantes sistemas de instrumentación y se ofrecen ilustraciones de mediciones en nanomateriales. Los demás capítulos cubren varios aspectos de este campo.

Uno de nosotros (C. P. P.) desea agradecer a su hijo Michael que haya dibujado varias docenas de figuras que aparecen a lo largo del libro, y a su nieto, Jude Jackson, por su ayuda en varias de estas figuras. Valoramos muchísimo los comentarios del profesor Aus-

tin Hughes sobre el capítulo biológico. También nos ha beneficiado ampliamente la información encontrada en los cinco volúmenes del *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology* (Manual de materiales nanoestructurados y nanotecnología), editado por H. S. Nalwa, y en el libro *Advanced Catalysis and Nanostructured Materials* (Catálisis avanzada y materiales nanoestructurados), editado por W. R. Moser, ambos de Academic Press.

# ÍNDICE ANALÍTICO

<b>Prefacio</b>	<b>v</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2 Introducción a la física del estado sólido</b>	<b>9</b>
2.1 Estructura	10
2.1.1 Dependencia de las propiedades del tamaño	10
2.1.2 Estructuras cristalinas	10
2.1.3 Nanopartículas cúbicas centradas en las caras	13
2.1.4 Estructuras semiconductoras enlazadas tetraédricamente	17
2.1.5 Vibraciones de red	20
2.2 Bandas de energía	22
2.2.1 Aislantes, semiconductores y conductores	22
2.2.2 Espacio recíproco	24
2.2.3 Bandas de energía y gaps de semiconductores	25
2.2.4 Masas efectivas	29
2.2.5 Superficies de Fermi	32
2.3 Partículas localizadas	33
2.3.1 Donantes, aceptores y trampas profundas	33
2.3.2 Movilidad	34
2.3.3 Excitones	35

<b>3</b>	<b>Métodos de medición de propiedades</b>	<b>39</b>
3.1	Introducción	39
3.2	Estructura	40
3.2.1	Estructuras atómicas	40
3.2.2	Cristalografía	42
3.2.3	Determinación del tamaño de una partícula	47
3.2.4	Estructura de la superficie	50
3.3	Microscopia	51
3.3.1	Microscopia electrónica de transmisión	51
3.3.2	Microscopia iónica de campo	56
3.3.3	Microscopia de barrido	56
3.4	Espectroscopia	63
3.4.1	Espectroscopia infrarroja y Raman	63
3.4.2	Espectroscopia de fotoemisión por rayos X	70
3.4.3	Resonancia magnética	75
<b>4</b>	<b>Propiedades de las nanopartículas individuales</b>	<b>79</b>
4.1	Introducción	79
4.2	Nanocúmulos metálicos	81
4.2.1	Números mágicos	81
4.2.2	Modelación teórica de nanopartículas	83
4.2.3	Estructura geométrica	86
4.2.4	Estructura electrónica	89
4.2.5	Reactividad	93
4.2.6	Fluctuaciones	94
4.2.7	Cúmulos magnéticos	95
4.2.8	Transición de lo voluminoso a lo nano	98
4.3	Nanopartículas semiconductoras	98
4.3.1	Propiedades ópticas	98
4.3.2	Fotofragmentación	101
4.3.3	Explosión coulómbica	102
4.4	Cúmulos moleculares y de gases nobles	103
4.4.1	Cúmulos de gases nobles	103
4.4.2	Cúmulos superfluidos	104
4.4.3	Cúmulos moleculares	106
4.5	Métodos de síntesis	107
4.5.1	Plasma de RF	107
4.5.2	Métodos químicos	108

4.5.3	Termólisis	108
4.5.4	Métodos de láser de pulso	109
4.6	Conclusiones	111
<b>5</b>	<b>Nanoestructuras del carbono</b>	<b>113</b>
5.1	Introducción	113
5.2	Moléculas del carbono	114
5.2.1	Naturaleza de los enlaces del carbono	114
5.2.2	Nuevas estructuras del carbono	116
5.3	Cúmulos de carbono	117
5.3.1	Pequeños cúmulos de carbono	117
5.3.2	Descubrimiento del C60	118
5.3.3	Estructura del C60 y su cristal	121
5.3.4	C60 dopado con álcali	121
5.3.5	Superconductividad en el C60	122
5.3.6	Fullerenos mayores y menores	124
5.3.7	Otros bulkyballs	124
5.4	Nanotubos de carbono	124
5.4.1	Fabricación	125
5.4.2	Estructura	128
5.4.3	Propiedades eléctricas	129
5.4.4	Propiedades vibracionales	132
5.4.5	Propiedades mecánicas	133
5.5	Aplicaciones de los nanotubos del carbono	136
5.5.1	Emisión de campo y blindaje	136
5.5.2	Ordenadores	137
5.5.3	Celdas de combustible	139
5.5.4	Sensores químicos	141
5.5.5	Catálisis	142
5.5.6	Reforzamiento mecánico	142
<b>6</b>	<b>Materiales voluminosos nanoestructurados</b>	<b>145</b>
6.1	Nanoestructuras sólidas desordenadas	146
6.1.1	Métodos de síntesis	146
6.1.2	Mecanismos de falla de materiales con un tamaño de grano convencional	150
6.1.3	Propiedades mecánicas	151
6.1.4	Multicapas nanoestructuradas	154
6.1.5	Propiedades eléctricas	155
6.1.6	Otras propiedades	160

6.1.7	Compositos de vidrios y cúmulos metálicos	161
6.1.8	Silicio poroso	163
6.2	Cristales nanoestructurados	166
6.2.1	Nanocristales naturales	166
6.2.2	Predicción computacional de retículos de cúmulos	167
6.2.3	Ordenamientos de nanopartículas en zeolitas	168
6.2.4	Cristales de nanopartículas metálicas	169
6.2.5	Retículos de nanopartículas en suspensiones coloidales	171
6.2.6	Cristales fotónicos	173
<b>7</b>	<b>Ferromagnetismo nanoestructurado</b>	<b>179</b>
7.1	Bases del ferromagnetismo	179
7.2	Efecto de la nanoestructuración desordenada en las propiedades magnéticas	185
7.3	Dinámica de los nanoimanes	187
7.4	Partículas magnéticas contenidas en nanoporos	191
7.5	Ferromagnetos de nanocarbono	192
7.6	Resistencia magnética gigante y colosal	196
7.7	Ferrofluidos	201
<b>8</b>	<b>Espectroscopia óptica y vibracional</b>	<b>211</b>
8.1	Introducción	211
8.2	Alcances de la frecuencia infrarroja	213
8.2.1	Espectroscopia de conductores. Excitones	213
8.2.2	Espectroscopia infrarroja de superficie	215
8.2.3	Espectroscopia Raman	221
8.2.4	Espectroscopia de Brillouin	228
8.3	Luminiscencia	232
8.3.1	Fotoluminiscencia	232
8.3.2	Estados de superficie	234
8.3.3	Termoluminiscencia	240
8.4	Nanoestructuras en cavidades de zeolitas	241
<b>9</b>	<b>Pozos, alambres y puntos cuánticos</b>	<b>245</b>
9.1	Introducción	245
9.2	Preparación de nanoestructuras cuánticas	246

9.3	Efectos de tamaño y dimensionalidad	250
9.3.1	Efectos de tamaño	250
9.3.2	Electrones conductores y dimensionalidad	253
9.3.3	Gas de Fermi y densidad de estados	254
9.3.4	Pozos de potencial	257
9.3.5	Confinamiento parcial	261
9.3.6	Propiedades dependientes de la densidad de estados	264
9.4	Excitones	265
9.5	Efecto túnel de un único electrón	266
9.6	Aplicaciones	270
9.6.1	Detectores de infrarrojo	270
9.6.2	Láser de punto cuántico	272
9.7	Superconductividad	275
<b>10</b>	<b>Autoensamblaje y catálisis</b>	<b>279</b>
10.1	Autoensamblaje	279
10.1.1	El proceso de autoensamblaje	279
10.1.2	Islas semiconductoras	280
10.1.3	Monocapas	282
10.2	Catálisis	286
10.2.1	Naturaleza de la catálisis	286
10.2.2	Área superficial de las nanopartículas	287
10.2.3	Materiales porosos	291
10.2.4	Arcillas encolumnadas	295
10.2.5	Coloides	300
<b>11</b>	<b>Compuestos orgánicos y polímeros</b>	<b>305</b>
11.1	Introducción	305
11.2	Formación y características de los polímeros	307
11.2.1	Polimerización	307
11.2.2	Tamaños de los polímeros	309
11.3	Nanocristales	310
11.3.1	Tipo anillo condensado	310
11.3.2	Tipo polidiacetileno	315
11.4	Polímeros	317
11.4.1	Polímeros conductores	317
11.4.2	Copolímeros en bloques	318

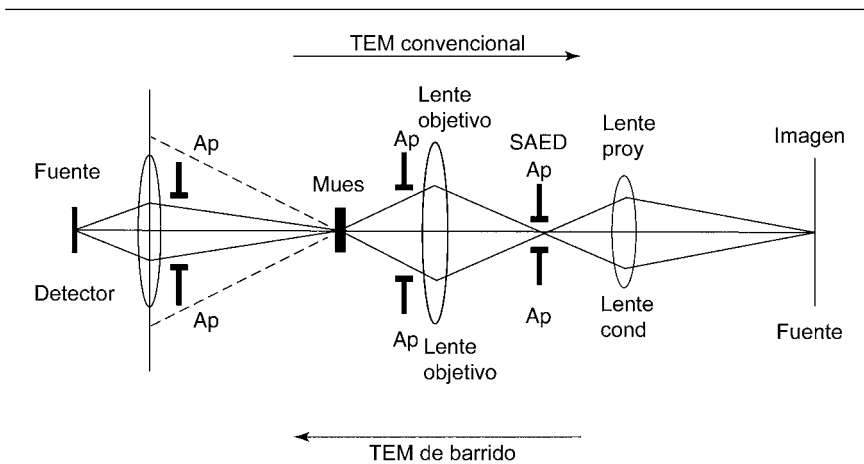
11.5	Estructuras supramoleculares	320
11.5.1	Tipos mediados por metales de transición	320
11.5.2	Moléculas dendríticas	323
11.5.3	Dendrímeros supramoleculares	328
11.5.4	Micelas	328
<b>12</b>	<b>Materiales biológicos</b>	<b>335</b>
12.1	Introducción	335
12.2	Bloques moleculares biológicos	336
12.2.1	Tamaños de los bloques moleculares y de las nanoestructuras	336
12.2.2	Nanoalambre de polipéptido y nanopartícula de proteína	341
12.3	Ácidos nucleicos	344
12.3.1	Nanoalambre de ADN de doble hélice	344
12.3.2	Código genético y síntesis de proteínas	348
12.4	Nanoestructuras biológicas	350
12.4.1	Ejemplos de proteínas	350
12.4.2	Micelas y vesículas	352
12.4.3	Películas de multicapas	356
<b>13</b>	<b>Nanomáquinas y nanodispositivos</b>	<b>359</b>
13.1	Sistemas microelectromecánicos (MEMS)	359
13.2	Sistemas nanoelectromecánicos (MEMS)	363
13.2.1	Fabricación	363
13.2.2	Nanodispositivos y nanomáquinas	367
13.3	Conmutadores moleculares y supramoleculares	374
<b>A</b>	<b>Fórmulas de dimensionalidad</b>	<b>385</b>
A.1	Introducción	385
A.2	Deslocalización	385
A.3	Confinamiento parcial	387
<b>B</b>	<b>Tabulación de propiedades de materiales semiconductores</b>	<b>389</b>
	<b>Índice alfabético</b>	<b>399</b>

nicos. Expondremos varias formas de utilizar los haces electrónicos para obtener imágenes mediante diferentes tipos de microscopios electrónicos.

En un microscopio electrónico de transmisión (TEM), los electrones de una fuente, como la de un cañón de electrones, entran en la muestra, se dispersan al pasar a través de ella y se enfocan con un lente de objetivo, se amplifican mediante un lente amplificador (proyector) y finalmente producen la imagen deseada. En la figura 3.10 se puede leer en el mismo orden de izquierda a derecha (dirección CTEM). La longitud de onda de los electrones en el haz incidente viene dada por una forma modificada de la ecuación (3.6).

$$\lambda = \frac{0,0388}{\sqrt{V}} \text{ nm} \quad [3.7]$$

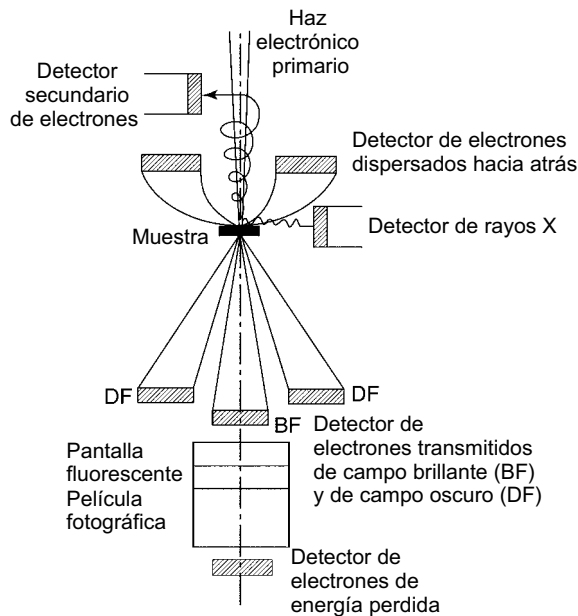
donde la energía adquirida por los electrones es  $E = eV$  y  $V$  es el voltaje de aceleración, expresado en kilovoltios. Si hay átomos pesados muy separados, entonces domina la dispersión, con ángulos de dispersión promedios  $\theta$ , dados por la expresión  $\theta \sim \lambda/d$ , donde  $d$  es el diámetro atómico promedio. Para un voltaje de aceleración de 100 kV y para un diámetro atómico promedio de 0,15 nm, obtenemos  $\theta \sim 0,026$  radianes o  $1,5^\circ$ . Las imágenes se forman porque los diferentes átomos interactúan y absorben electrones en diferente extensión. La situación en la que átomos individuales de los elementos pesados se separan más que varios parámetros de red se puede resolver mediante la técnica TEM.



**Figura 3.10.** Diagrama del rayo en un microscopio electrónico de transmisión convencional (paso superior) y en un microscopio electrónico de transmisión de barrido (paso inferior). Se indica la difracción electrónica del área seleccionada (SAED), la apertura (Ap) y la muestra (Mues); así como los lentes de objetivo (Obj) y el proyector (proy) o condensador (cond). (Adaptado de P. R. BUSECK, J. M. COWLEY y L. EYRING, *High-Resolution Transmisión Electrón Microscopy*, p. 6. Oxford Univ. Press, Nueva York, 1988.)

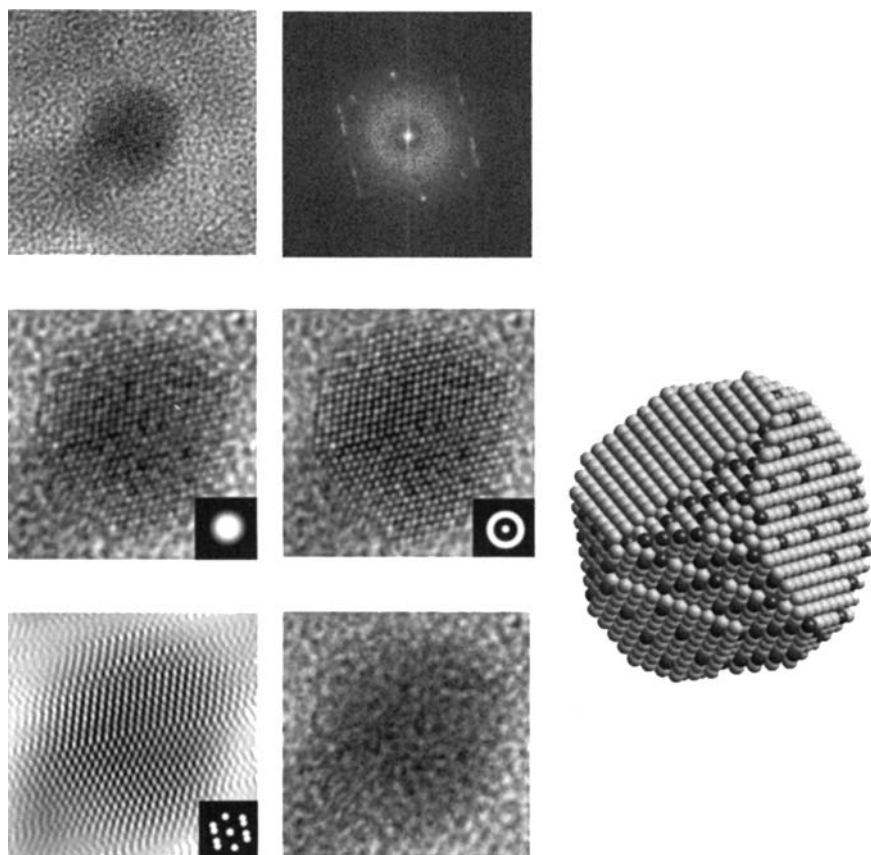
Los electrones interactúan con más fuerza con la materia que los rayos X o los neutrones que posean energías o longitudes de onda comparables. Para una dispersión normal de electrones de unos 100 keV, la distancia promedio atravesada por los electrones se llama *paso libre promedio*, que varía desde varias docenas de nanómetros para elementos ligeros hasta decenas, o quizás centenas, de nanómetros para elementos pesados. Los mejores resultados por microscopia electrónica se han obtenido con películas de grosores comparables al paso libre promedio. Películas mucho más finas exhiben una dispersión demasiado pequeña para poder ofrecer imágenes útiles, mientras que en las películas gruesas domina el fenómeno de dispersión múltiple, que provoca una imagen borrosa y difícil de interpretar. Las muestras gruesas se pueden estudiar por la detección de los electrones dispersados hacia atrás.

Un microscopio electrónico de transmisión puede formar imágenes mediante el uso de la difracción electrónica del área seleccionada (SAED), abertura localizada entre los lentes del objetivo y el proyector, como se muestra en la figura 3.10. La parte principal del haz electrónico transmitido por la muestra consiste en electrones que no han sufrido dispersión alguna. El haz también contiene electrones que han perdido energía mediante dispersión inelástica, sin desviación de su paso, así como electrones que han sido reflejados por varios planos cristalográficos *hkl*. Para poder producir lo que se llama una *imagen de campo brillante*, la abertura se inserta de tal forma que sólo permita que pase el haz de electrones transmitidos sin desviación, como se muestra en la figura 3.11. El

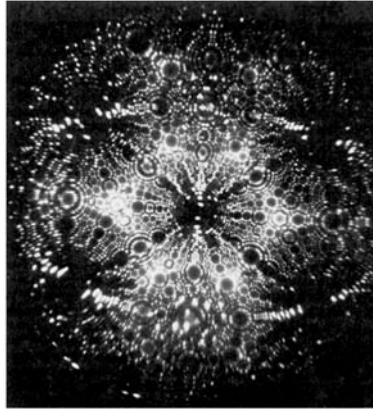


**Figura 3.11.** Posiciones de los detectores de señales en una columna de microscopio electrónico. (D. B. WILLIAMS, "Practical Analytical Electron Microscopy" en *Materials Science*, Phillips Electronic Instruments, Mahwah NJ, 1984.)

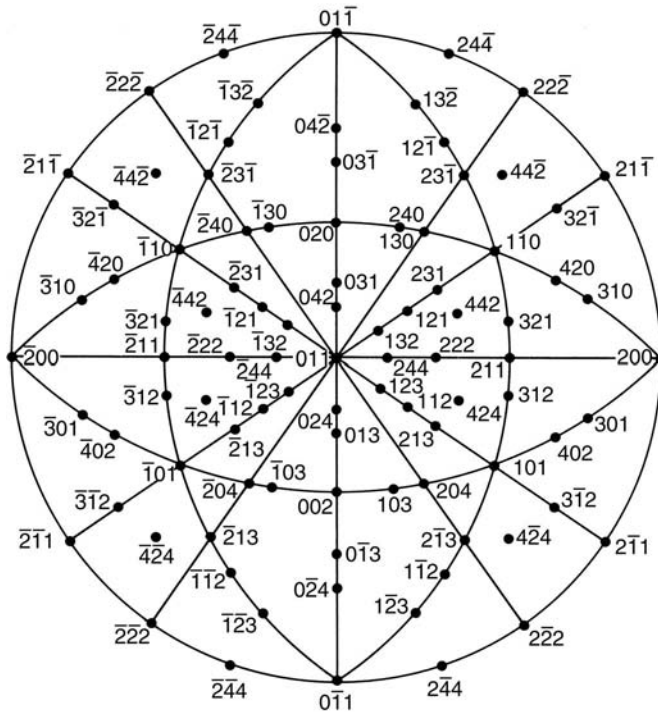
La figura 3.13a muestra la imagen original, mientras que la figura 3.13b ofrece la transformada de Fourier, que tiene la apariencia de un patrón de difracción. Las figuras 3.13c y 3.13e ilustran los pasos sucesivos en el procesamiento de las imágenes, y la figura 3.13f corresponde a la imagen de un sustrato de  $\text{SiO}_2$ , obtenida por la sustracción de la imagen de la partícula. Finalmente, la figura 3.13g presenta la reconstrucción de la nanopartícula de los datos procesados.



**Figura 3.13.** Procesamiento de imágenes de microscopio electrónico de transmisión para una partícula de Ni sobre un sustrato de  $\text{SiO}_2$ , que muestra: la imagen original de campo brillante (a), la imagen del tipo de patrón de difracción por transformada de Fourier rápida (b), la imagen procesada con el filtro de apertura mostrado en la figura insertada (c), la imagen con un procesamiento ulterior con el filtro de apertura mostrado en la figura insertada (d), la imagen procesada final (e), la imagen del sustrato  $\text{SiO}_2$  obtenida por sustracción de la imagen de la partícula (f) y el modelo de nanopartícula construido desde los datos procesados (g). (BENAISSA y DÍAZ, citado por M. JOSÉ YACAMÁN y J. A. ASCENCIO, en *Nalwa*, vol. 2, capítulo 8, p. 405, 2000.)



**Figura 3.14.** Micrografía de campo iónico de una punta de wolframio (T. J. Godfrey), interpretada por la proyección estereográfica de la figura 3.15. (G. D. W. SMITH, capítulo en *Whan*, p. 585, 1986.)



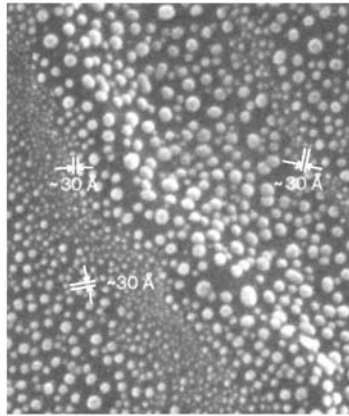
**Figura 3.15.** Proyección estereográfica de un cristal cúbico correspondiente a la micrografía de campo iónico del wolframio de la figura 3.14. (G. D. W. SMITH, en *Whan*, p. 583, 1986.)

sistemático. También se puede obtener información sobre superficies mediante una sonda de barrido en la que la trayectoria del haz de electrones atraviesa las regiones de particular interés en la superficie. El barrido también se puede realizar con una sonda que monitoriza los electrones que atraviesan los túneles entre la superficie y la punta de la sonda, o mediante una sonda que monitoriza la fuerza ejercida entre la superficie y la punta (*tip*) de la sonda. En su momento describiremos los sistemas de instrumentación que realizan estas tres funciones respectivas: el microscopio electrónico de barrido (SEM), el microscopio de efecto túnel (STM) y el microscopio de fuerza atómica (AFM).

Ya se mencionó arriba que la óptica electrónica, representada en la figura 3.10 para un microscopio electrónico de transmisión convencional, es similar a la de un microscopio electrónico de barrido, excepto que en el primer caso, TEM, los electrones viajan de izquierda a derecha, mientras que en el segundo caso, SEM, se mueven en dirección contraria, de derecha a izquierda. Como ya se ha dicho bastante sobre el funcionamiento de un microscopio electrónico, ahora sólo describimos el sistema de deflexión de electrones en un microscopio electrónico de barrido, representado en la figura 3.16. La deflexión se realiza magnéticamente mediante los campos magnéticos generados por la corriente eléctrica que pasa por las bobinas, como ocurre en muchos equipos de televisión. El campo magnético producido por una bobina es proporcional al voltaje  $V$  que se le aplique. Vemos de la figura insertada en la parte superior izquierda de la figura 3.16 que el voltaje zigzagueante se aplica a los pares de bobinas  $I_1, I_1$  e  $I_2, I_2$ . El campo magnético producido por las bobinas ejerce una fuerza que deflecta el haz de electrones de izquierda a derecha sobre la dirección de la línea dibujada al fondo sobre la muestra.

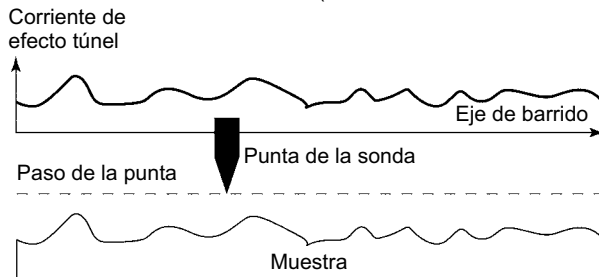
Los campos magnéticos variantes en los pares de bobinas  $f_1, f_1$  y  $f_2, f_2$  producen las menores deflexiones del punto 1 a 1' a 1'', como se muestra en el detalle A. Por tanto, el haz de electrones barre repetidamente de izquierda a derecha, atravesando la muestra en un patrón de rastreo que eventualmente cubre toda el área del marco  $r \times r$  en la muestra. La figura 3.17 muestra las partículas de oro de 3 nm sobre un sustrato de carbono resueltas por un SEM.

Un microscopio de efecto túnel utiliza un alambre con una punta muy fina, que se encuentra cargada positivamente y que actúa como una sonda cuando se baja a una distancia de 1 nm, aproximadamente, de la superficie objeto de estudio. Los electrones en átomos superficiales individuales son atraídos por la carga positiva del alambre de la sonda y saltan (efecto túnel) hacia el mismo, y así crean una corriente eléctrica débil. La sonda puede barrer la superficie hacia adelante y hacia atrás, como un patrón de rastreo en un modo de altura constante o en un modo de corriente constante, de acuerdo con la representación de la figura 3.18. En el modo de corriente constante, un lazo de retroalimentación mantiene una altura constante sobre el perfil de la superficie de la muestra, y se registran las variaciones en las subidas y bajadas de la sonda. Este modo de operación asume una barrera de túnel constante a través de la superficie. En el modo de altura constante, la distancia de la punta varía constantemente respecto a la superficie, y ello se refleja en variaciones en la corriente de efecto túnel registrada a medida que la sonda realiza el barrido. El lazo de retroalimentación establece la altura inicial de la sonda, pero después se apaga durante el barrido. La sonda de barrido ofrece un mapeo de la distribución de los átomos sobre la superficie.

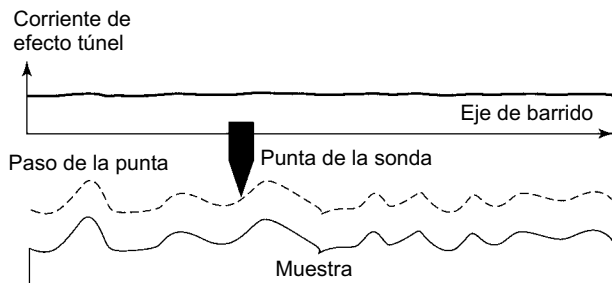


**Figura 3.17.** Micrografía tomada con un microscopio electrónico de barrido de partículas de oro de 3 nm de diámetro (30 Å) sobre un sustrato de carbono. (J. D. VERHOEVEN, en *Whan*, p. 497, 1986.)

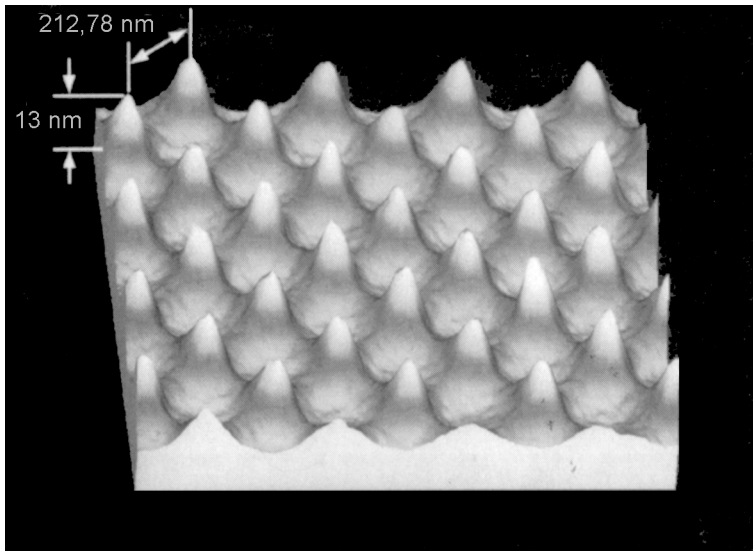
STM en modo de altura constante (retroalimentación desconectada)



STM en modo de corriente constante (retroalimentación conectada)



**Figura 3.18.** Modos de registro de imagen en modo de altura constante (arriba) y de corriente constante (abajo) de un microscopio de efecto túnel. (T. BAYBURT, J. CARLSON, B. GODFREY, M. SHANK-RETZLAFF y S. G. SLIGAR, vol. 5, capítulo 12, p. 641, *Nalwa*, 2000.)



**Figura 3.22.** Imagen AFM de un ordenamiento de nanoestructura formado cuando se efectuó la deposición de Cr con un láser enfocado en dos ondas estacionarias orientadas a  $90^\circ$  entre sí. (R. GUPTA, J. J. MCCLELLAND, Z. J. JABBOUR y R. L. CELOTTA, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1378, 1995.)

En la espectroscopia infrarroja, un fotón IR  $h$  es absorbido directamente para inducir una transición entre dos niveles vibracionales  $E_n$  y  $E_{n'}$ , donde

$$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu_0 \quad [3.8]$$

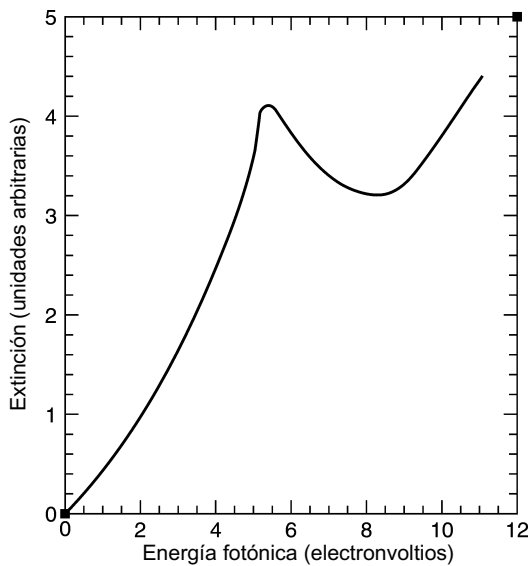
El número cuántico vibracional  $n = 0, 1, 2, \dots$  es un entero positivo, y  $\nu_0$  es la frecuencia característica de un modo normal en particular. De acuerdo con la regla de selección  $\Delta n = \pm 1$ , las transiciones infrarrojas se observan solamente entre niveles de energía vibracional adyacentes y, por tanto, tienen una frecuencia  $\nu_0$ . En la espectroscopia Raman se induce una transición vibracional cuando un fotón óptico incidente, con una frecuencia  $\nu_0$ , es absorbido y se emite otro fotón óptico  $h\nu_{emit}$ :

$$E_n = |h\nu_{inc} - h\nu_{emit}| \quad [3.9]$$

De la ecuación (3.8) la diferencia en frecuencias viene dada por  $|\nu_{inc} - \nu_{emit}| = |n' - n|\nu_0 = \nu_0$ , dado que se cumple la misma regla de selección  $\Delta n = \pm 1$ . Se observan dos casos: 1)  $\nu_{inc} > \nu_{emit}$  correspondiente a la *línea de Stoke*, y 2)  $\nu_{inc} < \nu_{emit}$  para la *línea anti-Stoke*. En el infrarrojo, los modos vibracionales activos surgen de un cambio en el momento dipolo  $\mu$  de la molécula; mientras que, en Raman, los modos vibracionales

espacio entre las estrellas y las galaxias. Cuando la luz de una estrella lejana atraviesa el cosmos y llega a la Tierra se reduce la intensidad de la radiación, lo que se denomina *extinción óptica*. Ello se debe a la absorción y la dispersión de la luz por el polvo interestelar que se encuentra en el camino de la luz hacia la Tierra. Los científicos estudian esta extinción midiendo la intensidad de la luz que llega de las estrellas a diferentes longitudes de onda, esto es, a diferentes colores. Cuando se realizaron esos estudios se observó que había una pronunciada extinción o absorción en la región del ultravioleta a una longitud de onda de 220 nm (5,6 eV), que se atribuyó a la luz dispersada por pequeñas partículas de grafito que se pensaba que estaban presentes en las regiones entre las estrellas. La figura 5.5 muestra un gráfico de esta extinción ante la energía fotónica. Esta explicación para la extinción en la región de los 220 nm fue ampliamente aceptada por los astrónomos.

Donald Huffman, de la Universidad de Arizona, y Wolfgang Kratschmer, del Instituto Max Planck de Física Nuclear en Heidelberg, no quedaron convencidos con esta explicación y decidieron estudiar más el problema. Su enfoque consistió en simular el polvo de grafito en el laboratorio y en estudiar la transmisión de luz a través del mismo. Obtuvieron partículas tipo humo al hacer un arco (eléctrico) entre dos electrodos de grafito en un ambiente de helio gaseoso, y entonces condensaron el humo sobre placas de vidrio de cuarzo. Usaron varios métodos espectroscópicos para estudiar el grafito condensado, como el infrarrojo y el Raman, que pueden medir las frecuencias vibracionales de las moléculas. Indudablemente obtuvieron las líneas espectrales conocidas para el grafito,



**Figura 5.5.** Espectro óptico de la luz proveniente de estrellas del espacio exterior. El pico a 5,6 eV se debe a la absorción del  $C_{60}$  presente en el polvo interestelar. (F. J. OWENS y C. P. POOLE, JR., *New Superconductors*, Plenum Press, 1998.)

pero también observaron otras cuatro bandas IR de absorción adicionales que no son originadas por el grafito, lo que les sorprendió bastante.

Aunque la molécula con forma de balón de fútbol, formada por 60 átomos de carbono con una fórmula química  $C_{60}$ , había sido anunciada por químicos teóricos durante varios años, no se había encontrado prueba alguna de su existencia. Sin embargo, los teóricos ya habían pronosticado de forma detallada muchas de sus propiedades, incluida una exposición de lo que sería el espectro IR de absorción de la molécula. Para asombro de Huffman y Kratschmer las cuatro bandas observadas para el “grafito” condensado correspondieron, muy aproximadamente a lo predicho para una molécula de  $C_{60}$ . Para una ulterior verificación, los científicos estudiaron el espectro de absorción, mediante arcos de carbono con un 1% de abundancia del isótopo  $^{13}C$ , y lo compararon con el espectro original obtenido del uso del isótopo  $^{12}C$  habitual. Es bien conocido que este cambio en isótopos debería provocar un desplazamiento en el espectro IR dado por la raíz cuadrada de las relaciones de las masas, que en este caso

$$\left(\frac{13}{12}\right)^{1/2} = 1041 \quad [5.2]$$

corresponde a un desplazamiento del 4,1%. Esto es exactamente lo que se observó cuando se realizó el experimento. Ahora, los dos científicos tenían pruebas de que existía una interesante molécula nueva formada por 60 átomos de carbono, enlazados en forma de esfera. Para verificar esta conclusión también se usaron otros métodos experimentales, como la espectrometría de masa, cuyos resultados se publicaron en *Nature* en 1990.

Otros grupos de investigación se aproximaban a la existencia de la molécula de  $C_{60}$  por métodos diferentes, aunque irónicamente el asunto del estudio cósmico también impulsaba sus investigaciones. Harold Kroto, un químico de la Universidad de Sussex en Inglaterra, formaba parte de un equipo que encontró pruebas de la presencia en el espacio exterior de moléculas de cadenas carbonadas largas, como las mostradas en la figura 5.4. Se interesó por cómo podrían ser estas cadenas y especuló que tales moléculas podrían haber sido creadas en la atmósfera exterior por un tipo de estrella llamada “gigante rojo”. Contactó con el Profesor Richard Smalley, de la Universidad Rice en Houston, quien había elaborado el aparato representado en la figura 4.2 para construir pequeños cúmulos de átomos mediante un láser de pulso de alta potencia. En ese experimento, un disco de grafito se calienta con un rayo láser de alta intensidad para producir vapor caliente de carbono. Entonces, un chorro de helio gaseoso barre el vapor hacia fuera a través de una abertura donde el haz se expande. La expansión enfría los átomos que se condensan en forma de cúmulos. Una vez enfriado, el haz de cúmulos se estrecha mediante una rendija y es alimentado en un espectrómetro de masa, un dispositivo diseñado para medir las masas de las moléculas en los cúmulos. Cuando se realizó el experimento con un disco de grafito, el espectrómetro de masa extrajo resultados inesperados. Se observó una masa de 720 que contendría 60 átomos de carbono, de masa 12 cada uno. ¡Evidentemente, era una molécula  $C_{60}$ ! Aunque los datos de este experimento no aportaron información sobre la estructura del cúmulo de carbono, los científicos sugirieron que la molécula debía de ser esférica y construyeron un modelo de cúpula geodésica para la misma.

### 5.3.3 Estructura del $C_{60}$ y su cristal

La molécula  $C_{60}$  recibió el nombre de fullereno, nombre proporcionado por el arquitecto e inventor R. Buckminster Fuller, quien diseñó la cúpula geodésica que asemeja la estructura del  $C_{60}$ . Originalmente la molécula se nombró *buckminsterfullerene*, pero resultaba un nombre demasiado largo, así que se acortó a fullereno. Una representación de la molécula se muestra en la figura 5.6. Posee 12 caras pentagonales (de 5 lados) y 20 hexagonales (de 6 lados) simétricamente distribuidos para formar un balón molecular. Es más, un balón de fútbol tiene la misma configuración geométrica que el fullereno. Estas moléculas con forma de balón se asocian entre sí en un sólido para formar una red cristalina con una estructura cúbica centrada en las caras, mostrada en la figura 5.7. En la red, cada molécula de  $C_{60}$  está separada de su vecina más cercana por 1 nm (la distancia entre sus centros es de 1 nm) y se mantienen unidas por débiles fuerzas de van der Waals, analizadas ya en el capítulo anterior. Como el  $C_{60}$  es soluble en benceno se pueden obtener cristales sencillos por simple evaporación lenta de disoluciones de benceno.

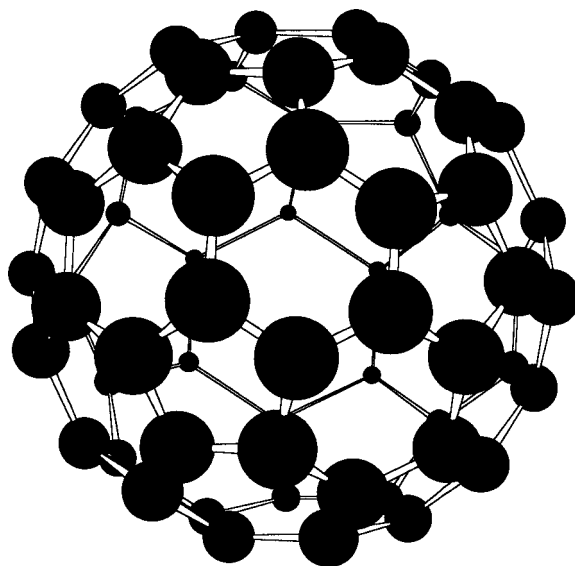
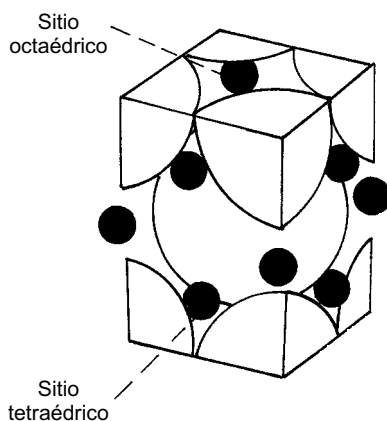


Figura 5.6. Estructura de la molécula de fullereno  $C_{60}$ .

### 5.3.4 $C_{60}$ dopado con álcali

En la estructura cúbica centrada en las caras del fullereno, el 26% del volumen de la celda unidad está vacío, por lo que átomos alcalinos pueden caber fácilmente en los espacios vacíos entre los balones moleculares del material. Cuando cristales de  $C_{60}$  y potasio

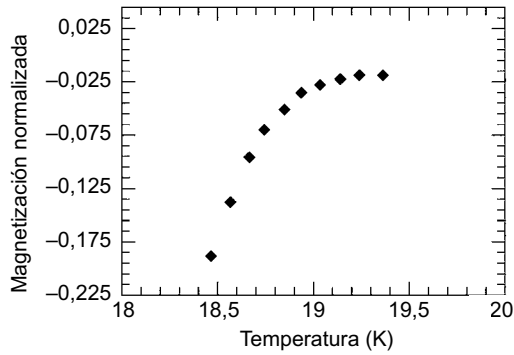
metálico se colocan juntos en tubos evacuados y son calentados a 400 °C, los vapores de potasio difunden dentro de estos espacios vacíos para formar el compuesto  $K_3C_{60}$ . El cristal de  $C_{60}$  es un aislante pero, cuando está dopado con un átomo alcalino, se convierte en conductor de la electricidad. La figura 5.7 muestra la localización de los átomos alcalinos en el retículo donde ocupan los dos sitios tetraédricos vacantes y un sitio octaédrico mayor por molécula de  $C_{60}$ . En el sitio tetraédrico, el átomo alcalino tiene cuatro balones  $C_{60}$  circundantes, mientras que en el sitio octaédrico hay seis moléculas  $C_{60}$  circundantes. Cuando el  $C_{60}$  se dopa con potasio se forma el  $K_3C_{60}$ ; los átomos de potasio se ionizan para formar  $K^+$ , y los electrones se asocian con el  $C_{60}$  para formar un ion triplemente negativo  $C_{60}^{3-}$ . Por tanto, cada  $C_{60}$  tiene tres electrones adicionales que están débilmente asociados y que se pueden mover por el retículo, lo que convierte al  $C_{60}$  en conductor de electricidad. En este caso se dice que el  $C_{60}$  está dopado de electrones.



**Figura 5.7.** Celda unidad de la red cristalina de moléculas de  $C_{60}$  (esferas grandes) dopadas átomos de álcali (círculos negros). (F. J. OWENS y C. P. POOLE, *The New Superconductors*, Plenum, 1998.)

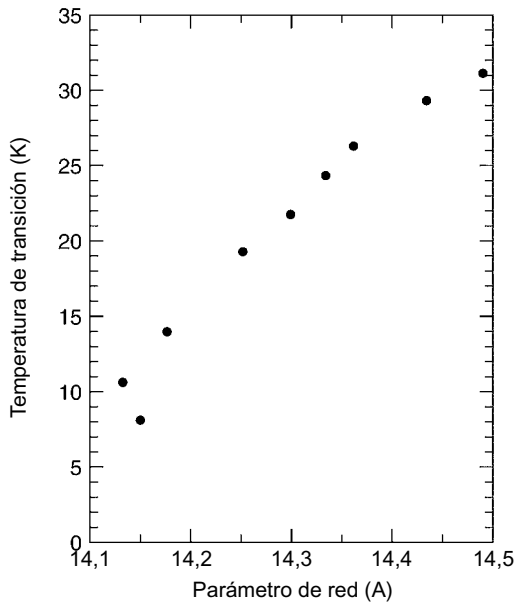
### 5.3.5 Superconductividad en el $C_{60}$

La superconductividad es un estado de la materia en el que la resistencia de una muestra se hace cero y, entonces, no puede penetrar un campo magnético. Esto último se manifiesta como una reducción en la susceptibilidad magnética  $\chi$  de la muestra hasta  $\chi = -1$  (en el sistema métrico). En 1991, cuando A. F. Hebard y sus colaboradores en los laboratorios de la Bell Telephone doparon cristales de  $C_{60}$  con potasio mediante el método descrito arriba y probaron su superconductividad, para sorpresa de todos, se encontró la prueba de una transición a la superconductividad a 18 K. La figura 5.8 muestra la caída en la magnetización, indicativa de la presencia de superconductividad. Se encontró una nueva clase de material superconductor con una estructura cúbica simple que contenía solamente dos elementos. Poco después de ese informe inicial se supo que muchos átomos alcalinos



**Figura 5.8.** Magnetización del  $K_3C_{60}$  frente a la temperatura, que muestra la transición al estado superconductor. (Adaptado de A. F. HEBARD, *Phys. Today*, **29**, noviembre de 1992.)

podrían dopar el retículo y que la temperatura de transición aumentaba hasta 33 K en el  $Cs_2RbC_{60}$ . A medida que aumenta el radio del átomo alcalino dopante se expande más el retículo cúbico del  $C_{60}$ , y sube la temperatura de transición a la superconductividad. La figura 5.9 presenta un gráfico de la temperatura de transición frente al parámetro de red.



**Figura 5.9.** Gráfico de la temperatura de transición de  $A_3C_{60}$  frente al parámetro de red, donde A es un átomo alcalino ( $10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$ ). (Adaptado de A. F. HEBARD, *Phys. Today*, **29**, noviembre de 1992.)

Tal y como se mencionó arriba, el grafito está formado por láminas planas y paralelas de átomos de carbono. Es posible colocar otros átomos entre los planos de estas láminas, un procedimiento llamado *intercalación*. Cuando se intercalan átomos de potasio, el grafito cristalino se vuelve superconductor a la extremadamente baja temperatura de unas pocas décimas de kelvin.

### **5.3.6 Fullerenos mayores y menores**

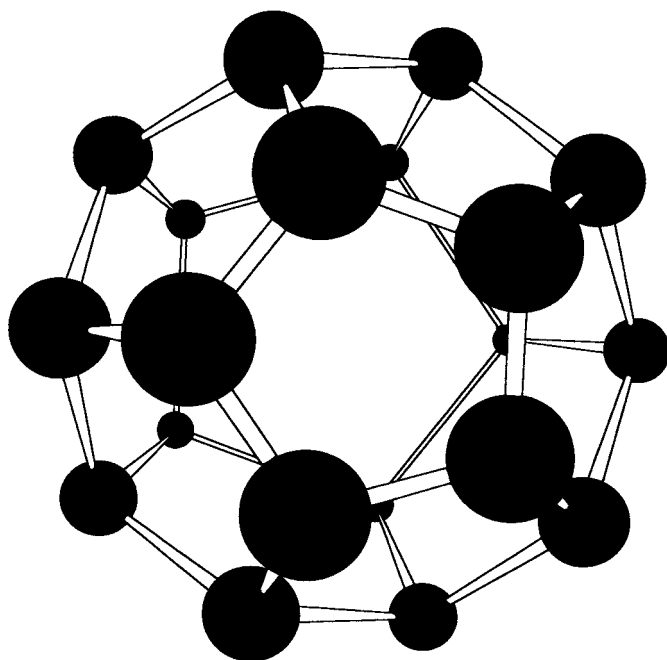
Se han encontrado fullerenos mayores, tales como el  $C_{70}$ , el  $C_{76}$ , el  $C_{80}$  y el  $C_{84}$ . Una molécula de carbono dodecaédrica  $C_{20}$  fue sintetizada por disociación de  $C_{20}HBr_{13}$  en fase gaseosa. También se obtuvo el  $C_{36}H_4$  mediante ablación de grafito por láser de pulso. Se identificó una fase sólida de  $C_{22}$  en la que el retículo contiene moléculas de  $C_{20}$  enlazadas entre sí por un átomo de carbono intermediario. Un aspecto interesante sobre la existencia de esos fullerenos menores es que se supone que quizá sean superconductores a altas temperaturas si están dopados apropiadamente.

### **5.3.7 Otros *bulkyballs***

¿Qué posibilidad existe de obtener *bulkyballs* de otros materiales, como el silicio o el nitrógeno? En Japón, algunos investigadores lograron hacer estructuras tipo jaula a partir del silicio. Sin embargo, a diferencia de los átomos de carbono, el silicio puro no puede formar estructuras cerradas. Los investigadores demostraron que el silicio sí puede formar una estructura cerrada alrededor de un átomo de volframio en forma de una jaula hexagonal. Las aplicaciones potenciales de tales estructuras están en componentes de ordenadores cuánticos, de catalizadores químicos y de nuevos materiales superconductores. Un buen número de cálculos por orbitales moleculares predice estructuras cerradas estables para otros átomos. Por ejemplo, se ha usado el método de los funcionales de la densidad para demostrar que un cúmulo  $N_{20}$  sería estable con la estructura dodecaédrica mostrada en la figura 5.10. Los cálculos también revelan que el cúmulo sería un poderoso explosivo, unas 3 veces más potente que el material más energético de los existentes en la actualidad. Sin embargo, sería muy difícil sintetizar el  $N_{20}$ .

## **5.4 NANOTUBOS DE CARBONO**

Quizás las nanoestructuras más interesantes y con mayor potencial de aplicación sean los nanotubos de carbono. Se podría pensar en un nanotubo de carbono como en una lámina de grafito enrollada para formar un tubo, con enlaces al final de la lámina para sellar los extremos. La figura 5.11 muestra la estructura de un tubo formado cuando se enrolla una lámina de grafito sobre un eje paralelo a los enlaces C—C. Un nanotubo de pared simple (SWNT) puede tener un diámetro de 2 nm y una longitud de 100  $\mu\text{m}$ , lo que efectivamente es una estructura unidimensional llamada *nanoalambre*.

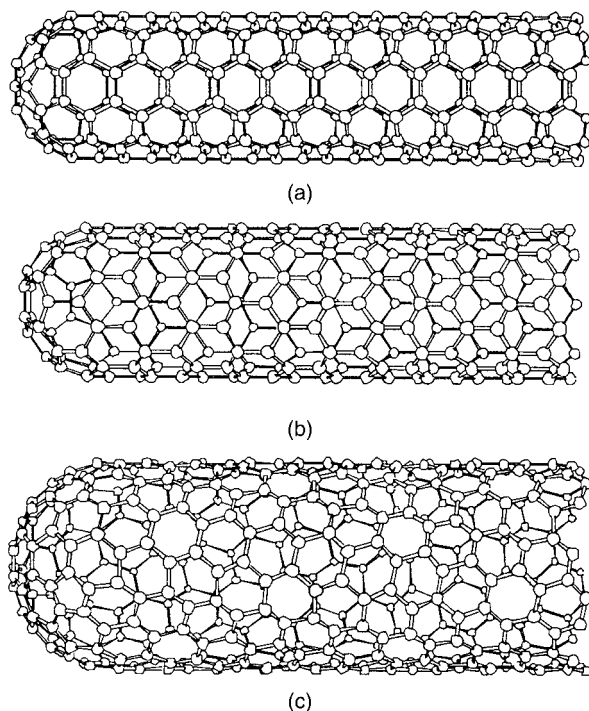


**Figura 5.10.** Ilustración de la estructura predicha para la molécula  $N_{20}$ , calculada por la teoría de los funcionales de la densidad. (F. J. OWENS, no publicado.)

### **5.4.1 Fabricación**

Se pueden obtener nanotubos de carbono por evaporación láser, por los métodos de arco de carbono y por deposición química de vapor. La figura 5.12 ilustra el aparato para hacer nanotubos de carbono por evaporación láser. Un tubo de cuarzo con argón gaseoso y un blanco de grafito se calientan a  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dentro del tubo, pero algo fuera del horno, se encuentra un colector de cobre enfriado con agua. El blanco de grafito contiene pequeñas cantidades de cobalto y níquel que actúan como sitios de nucleación catalítica para la formación de los tubos. Un rayo intenso de láser por pulso incide sobre el blanco, el carbono se evapora del grafito. El argón barre los átomos de carbono de la zona de alta temperatura hacia el colector de cobre más frío, sobre el que se condensan para formar los nanotubos. Por este método se pueden obtener tubos de  $10\text{-}20\text{ nm}$  de diámetro y  $100\text{ }\mu\text{m}$  de largo.

Se pueden sintetizar nanotubos mediante arcos de carbono. Se aplica un potencial de  $20\text{-}25\text{ V}$  a los electrodos de carbono de  $5\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$  de diámetro y separados entre sí por  $1\text{ mm}$ , y a una presión de  $500\text{ torr}$  de flujo de helio. Los átomos de carbono salen despedidos del electrodo positivo y forman nanotubos en el electrodo negativo. A medida que se forman los tubos disminuye la longitud del electrodo positivo y se forma un depósito de carbono en el electrodo negativo. Para producir nanotubos de pared simple como cata-

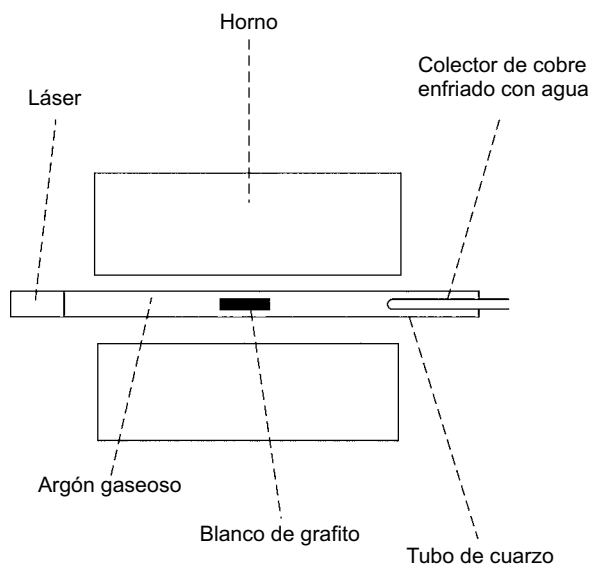


**Figura 5.11.** Representación de algunas posibles estructuras de nanotubos de carbono, según cómo se enrollen las láminas de grafito: estructura de brazo de silla (a), estructura zigzag (b) y estructura quiral (c).

lizador se incorpora una pequeña cantidad de cobalto, níquel o hierro en la región central del electrodo positivo. Si no se usa el catalizador, los tubos resultan anidados, del tipo pared múltiple (MWNT), donde los nanotubos se encuentran unos dentro de otros, como se ilustra en la figura 5.13. El método de arco de carbono puede producir nanotubos de pared simple con diámetros de 1-5 nm y con una longitud de 1  $\mu\text{m}$ .

El método de deposición química de vapor implica la descomposición de un gas, como el metano ( $\text{CH}_4$ ), a 1100  $^\circ\text{C}$ . A medida que se descompone el gas, los átomos de carbono formados se van condensando sobre un sustrato más frío que puede contener varios catalizadores, como el hierro. Este método produce tubos abiertos por los extremos, cosa que no ocurre cuando se usan los otros métodos. Este método permite la fabricación continua y sería el más favorable para el escalado y la producción.

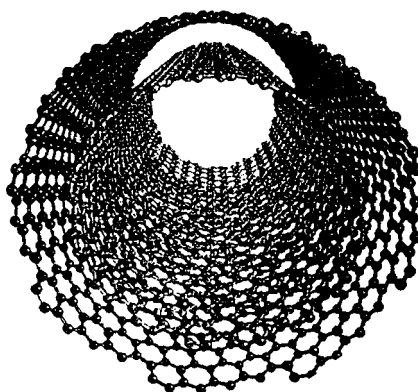
El mecanismo de crecimiento de los nanotubos no está claro. Dado que se requiere el catalizador metálico para el crecimiento de los SWNT, el mecanismo implicaría a los átomos de Co o Ni. Una propuesta, referida como “mecanismo patineta”, sugiere que los átomos del catalizador metálico se asocian a los enlaces colgantes en el extremo



**Figura 5.12.** Ordenamiento experimental para sintetizar nanotubos de carbono por evaporación láser.

---

Nanotubos de carbono de pared múltiple



**Figura 5.13.** Ilustración de un nanotubo anidado, en el que un tubo está dentro de otro.

---

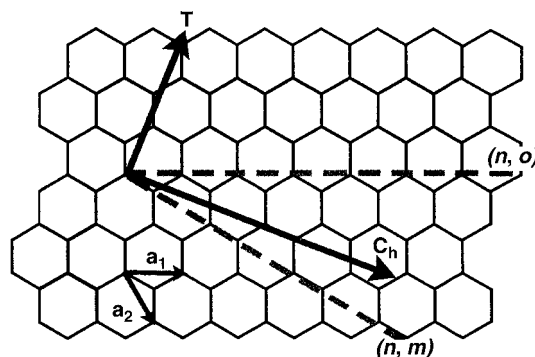
abierto del tubo, donde estos átomos “patinan” alrededor del borde y absorben átomos de carbono a medida que llegan.

Generalmente, cuando se sintetizan los nanotubos se obtiene una mezcla de diferentes tipos, algunos metálicos y otros semiconductores. Un grupo de IBM desarrolló un

método para separar los nanotubos semiconductores de los metálicos. La separación se realizó por la deposición de un bulto de nanotubos, algunos de los cuales eran metálicos y otros eran semiconductores, sobre una oblea de silicio. Entonces se depositaron electrodos metálicos sobre el bulto. Con una oblea de silicio como electrodo se aplicó un pequeño voltaje que previniera la conducción de los tubos semiconductores y los convirtiera en aislantes efectivos. A continuación, se aplicó un voltaje grande a los electrodos metálicos, lo que provocó una transmisión de corriente a través de los tubos metálicos, pero no de los tubos aislantes. Así, los tubos metálicos se vaporizan y dejan atrás los tubos semiconductores.

### 5.4.2 Estructura

Existe una variedad de estructuras en los nanotubos de carbono que presentan propiedades diferentes. Aunque realmente los nanotubos de carbono no se obtienen al enrollar láminas de grafito es posible explicar las diferentes estructuras si se considera cómo las láminas de grafito se podrían enrollar para formar los tubos. Se puede formar un nanotubo cuando se enrolla una lámina de grafito alrededor del eje  $T$ , que aparece en la figura 5.14. El vector  $C_h$  se llama *vector circunferencial* y forma un ángulo recto con el eje  $T$ . En la figura 5.11 se muestran tres ejemplos de estructuras de nanotubos, construidas con la lámina de grafito enrollada alrededor del eje  $T$ , con diferentes orientaciones en la lámina de grafito. Cuando  $T$  es paralelo a los enlaces C—C de los hexágonos de carbono se obtiene la estructura que se muestra en la figura 5.11a, conocida como estructura de “brazo de silla”. Las estructuras representadas en las figuras 5.11b y 5.11c, denominadas respectivamente como *estructuras zigzag* y *quiral*, se forman cuando se enrollan alrededor de un



**Figura 5.14.** Lámina de grafito que muestra los vectores bases  $a_1$  y  $a_2$  de una celda unitaria bidimensional, el eje  $T$  alrededor del cual se enrolla la lámina para generar la estructura de brazo de silla representado en la figura 5.11a y el vector circunferencial  $C_h$  a un ángulo recto respecto a  $T$ . Otras orientaciones de  $T$  en la lámina generan las estructuras de zigzag y quirál de las figuras 5.11b y 5.11c, respectivamente.