

Lección Inaugural del Curso Académico 2023-2024

***“LAS ASOMBROSAS PROPIEDADES
DE LOS OBJETOS MUY PEQUEÑOS”***

Lección Inaugural del Curso Académico 2023-2024

“LAS ASOMBROSAS PROPIEDADES DE LOS OBJETOS MUY PEQUEÑOS”

Juan Jiménez López

Catedrático de Física de la Materia Condensada
Departamento de Física de la Materia Condensada,
Cristalografía y Mineralogía

Valladolid 2023



Universidad de Valladolid

Imágenes:

Imprime: Imprenta Ambrosio Rodríguez, S.L.
C/ Embajadores, 16. 47013 Valladolid

D.L.: VA 611-2023

JUAN JIMÉNEZ LÓPEZ



*A mi mujer e hijos,
que me han apoyado todos estos años*

“Si he podido ver tan lejos es porque
estaba subido a hombros de gigantes”.

Isaac Newton

Magnífico Sr. Rector,
Excelentísimas e ilustrísimas autoridades,
Miembros de la comunidad universitaria,
Señoras y señores,

Me ha sido confiada la grata tarea de pronunciar la lección inaugural del curso académico 2023-2024. Antes de nada, quiero agradecer a mis compañeros de la Facultad de Ciencias la confianza depositada en mí para impartir esta lección. También quiero mencionar a mis compañeros de la Escuela de Ingenierías Industriales por todos estos años pasados.

Se da la circunstancia de que es también mi última lección. Después de muchos años dedicado a esta Institución, de la que me siento muy orgulloso de haber podido servir, me ha llegado la hora de apartarme a un lado y dejar paso a nuevas generaciones de científicos. A partir de ahora prestaré mi experiencia sin otro retorno que el placer del conocimiento.

Con este honor que me ha sido concedido me dirijo a un auditorio heterogéneo, por consiguiente, voy a tratar de llevar mi lenguaje a todos y espero poder conseguirlo. Voy a entrar en un campo científico bastante nuevo, que esconde belleza y sorpresa, pues, aunque no lo supiéramos, las cosas pequeñas, muy pequeñas, estaban mostrando ante nuestros ojos lo que son capaces de hacer. Les quiero invitar a descubrir la ciencia de las cosas muy pequeñas.

Preámbulo

Empecé mi carrera investigadora, allá por los años 70-80, con el estudio de los semiconductores en los años en que la miniaturización no había explotado aún. Así, comencé estudiando material volúmico, en concreto Arseniuro de Galio, que ha resultado muy presente en la tecnología actual, láseres, teléfonos móviles... Con el transcurso de los años, el interés por los semiconductores en dimensión reducida aumentó y me fui adaptando al uso de diversas microscopias que permitían estudiar propiedades de los semiconductores cada vez a escalas más pequeñas observando cómo el tamaño de la materia afectaba a sus propiedades físicas. Me refiero a lo que se viene llamando nanotecnología, si bien este término se usa de una manera no completamente ajustada en su significado.

Actualmente, la nanotecnología es un tema muy mediático en nuestra sociedad. Muchas veces este término se confunde con el de nanociencia. En realidad, la nanociencia se orienta al estudio de la materia de dimensión muy pequeña, escala nanométrica, y la nanotecnología a la manipulación y aplicación de esa materia tan pequeña.

¿Qué dimensiones son éstas? Tenemos la percepción de los objetos grandes. En cuanto a los objetos pequeños, el ojo humano puede llegar a apreciar dimensiones hasta 0.1 mm (cabello humano). Sin embargo, hoy voy a tratar de cosas mucho más pequeñas. Podríamos decir que tenemos mejor percepción de las magnitudes muy grandes que de las muy pequeñas. La grandiosidad está presente en muchas actividades humanas, edificios más grandes, automóviles más grandes, ciudades más grandes... Nos podemos hacer una idea de una distancia de 10.000 Km (10.000.000 m), aproximadamente la cuarta parte del perímetro de la tierra, distancia que podemos recorrer en un avión, Madrid-Tokyo, y por lo tanto encaja dentro de nuestra percepción. Pero si invertimos esa cifra y colocamos los ceros a la izquierda, 0,0000001 m =100 nm, la percepción cambia; es una dimensión que no podemos ni siquiera imaginar. ¿Qué significa algo tan pequeño?, ¿somos capaces de representar esa dimensión en nuestro imaginario? Nos podemos hacer la siguiente pregunta: **¿Cómo se comporta la materia cuando tiene esa dimensión tan reducida?**

Sabemos que existen los átomos y las moléculas que son todavía más pequeños pero llevan tiempo en nuestro imaginario. Demócrito ya hablaba de átomos como constituyentes de la materia. Decía que había átomos y espacio vacío. Pero cuando se habla de la materia a escala nanoscópica nos referimos a objetos formados por muchos átomos que tienen un comportamiento asociado a su naturaleza, pero no solo a ella. Por ejemplo, una nanopartícula de oro de 4 nm (0,000000004 m) de diámetro estaría formada por aproximadamente 2000 átomos. Los átomos que forman la partícula son del mismo oro que tiene una pieza grande de oro, por ejemplo, una pieza ornamental. Nos podemos hacer la siguiente pregunta: ¿se comporta igual la pequeñísima partícula de oro que el oro de la pieza ornamental? ¿Dependen solo de su naturaleza química las propiedades del oro?

La investigación sobre estos objetos muy pequeños se lleva haciendo desde hace varias décadas. Ya en 1852 Michael Faraday impartió una conferencia en el Royal Institute (Londres) sobre la relación experimental del oro (y otros metales) con la luz. Fue el primero en observar que una solución de finas partículas de oro molido en suspensión adquiría un hermoso color rubí. Pero es a partir de la década de los 80-90 del siglo XX, cuando un esfuerzo colectivo uniendo investigadores provenientes de distintos campos científicos ha permitido crear una nueva disciplina científica: la nanociencia. En esta nueva disciplina diferentes ciencias: física, química, biología, medicina..., han encontrado intereses compartidos para impulsar su desarrollo.

“Further, science is a collaborative effort”. John Bardeen

Para estudiar esos objetos con dimensión en la nanoescala se han desarrollado herramientas que permiten investigar sus propiedades de manera individual y colectiva, de forma que se puedan contrastar con las propiedades de la misma materia en formato macroscópico. La sorpresa es que a pesar de su idéntica naturaleza química esas propiedades son diferentes y dependen del tamaño y la forma del objeto de dimensión reducida y no solo de su naturaleza química, aunque también.

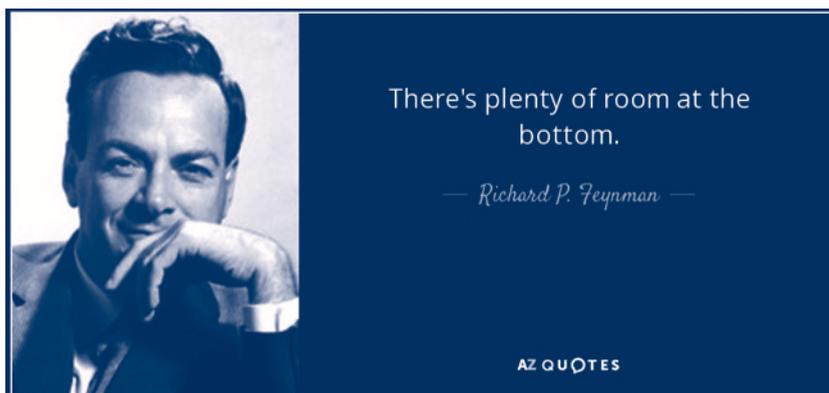


Fig.1. Richard Feynman: there is plenty of room at the bottom

En el año 1959, Richard Feynman pronunció una célebre conferencia que llevaba por título: *There is plenty of room at the bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics*, en la que sugería que llegaríamos a fabricar objetos y máquinas de una dimensión reducida hasta la escala atómica, y se preguntaba: ¿por qué no podríamos escribir los 24 tomos de la Enciclopedia Británica en la cabeza de un alfiler? Esta conferencia se recuperó en los años 80 cuando la nanociencia y la nanotecnología emergieron, y hoy en día, es considerada como la inspiración intelectual de estas disciplinas.

Para hacernos una idea de las dimensiones que se manejan en la nanoescala podemos fijarnos en el esquema de la Fig.2. Podemos

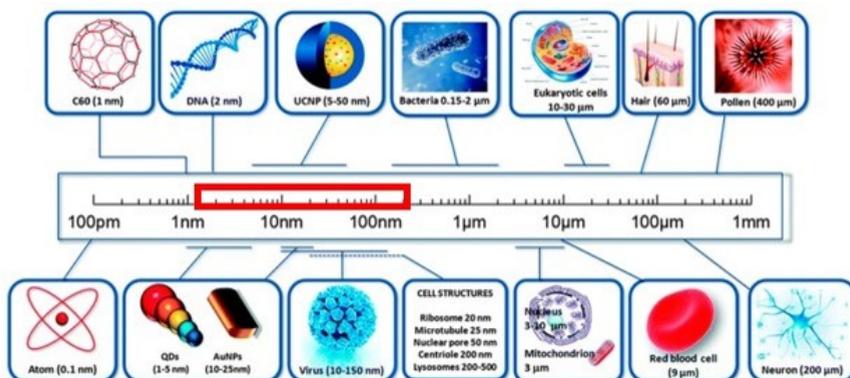


Fig.2. Escala de dimension de diferentes objetos, el rectángulo rojo indica el intervalo de dimensión de la nanotecnología (Gnach A., Chem. Soc. Rev. 44, 1561 (2015))

apreciar en ese esquema que objetos que consideramos muy pequeños ni siquiera entrarían en el rango de la nanoescala: las células, las neuronas, los granos de polen son más grandes que las dimensiones necesarias para entrar en el dominio de las cosas muy muy pequeñas que nos ocupa aquí.

El término nanociencia se refiere al estudio de objetos con dimensiones en el rango de 1 a 100-200 nm, incluso algo mayores en algunos casos, mientras que la tecnología que utiliza esos objetos para el desarrollo de aplicaciones prácticas es la nanotecnología. La nanotecnología es hoy en día una de las tecnologías más prometedoras y más mediáticas. Consiste en la capacidad para convertir los avances de la nanociencia en aplicaciones útiles, mediante la fabricación, el ensamblado y la manufactura de la materia a escala nanométrica.

“Technology has advanced more in the last thirty years than in the previous two thousand. The exponential increase in advancement will only continue”. Niels Bohr

La National Nanotechnology Initiative (NNI) en Estados Unidos define el término Nanotecnología como “ciencia, ingeniería y tecnología en la nanoescala (1 to 100 nm), dónde fenómenos únicos permiten la realización de nuevas aplicaciones en un amplio rango de escenarios que van desde la química, la física y la biología hasta la medicina, la ingeniería y la electrónica”. Esta definición da un papel fundamental a la dimensión y forma de los objetos. La nanotecnología concierne estructuras muy pequeñas formadas por muchos átomos cuyas propiedades están moduladas por su tamaño y forma.

“There are two possible outcomes: if the result confirms the hypothesis, then you've made a measurement. If the result is contrary to the hypothesis, then you've made a discovery”. Enrico Fermi

En realidad, el límite de lo que podemos considerar el mundo nanoscópico viene determinado por la comparación de la dimensión más pequeña del objeto con determinadas magnitudes físicas que afectan a distintas propiedades de la materia. Por ejemplo, la longitud de onda de la luz, el recorrido libre medio de los electrones, la longitud de onda de De Broglie, el radio del excitón... Cuando la di-

mención de la materia se hace menor que esas longitudes aparece una pléyade de fenómenos nuevos. En cierta medida podemos decir que la Física se reinventa y nos lleva hacia nuevas fronteras.

“Science is a field which grows continuously with ever expanding frontiers”. John Bardeen

*“I have no special talent. I am only passionately curious”.
Albert Einstein*

“The only real voyage to discovery consists not of seeking new landscapes, but in having new eyes”. Marcel Proust

“We cannot solve our problems with the same thinking we used when we created them”. Albert Einstein

Antecedentes

Aunque la ciencia de los nanoobjetos podemos considerarla como ciencia nueva, existen notables ejemplos tanto artesanales como en la naturaleza en los que la materia de escala nanométrica desempeña un papel fundamental y que podemos afirmar que es nanotecnología.

Artesanos

La nanotecnología es algo reciente, como ya se ha expuesto empieza a desarrollarse en los años 80 del siglo XX. Sin embargo, la naturaleza y algunos artesanos ya sabían hacer nanotecnología. Tenemos numerosos ejemplos en los que la reducida dimensión de los objetos determina lo que vemos. En particular, la interacción de la luz con dichos objetos da lugar a fenómenos de un gran interés y belleza, que estamos acostumbrados a ver, pero de los que desconocíamos sus causas.

Uno de los primeros ejemplos es la copa de Licurgo, exhibida en el British Museum. Se trata de una copa de vidrio fabricada en el siglo IV d.C. en la que se representa la victoria de Constantino I sobre Licinio. Lleva tallada la muerte del rey Licurgo, enemigo de Dionisio, dios del vino. El rey trató de acabar con una de sus ménades, la ninfa Ambrosía, pero ésta se transformó en una vid y se fue enrollando alrededor de Licurgo hasta que lo mató. La razón por la cual esta copa ha concitado tanto interés, aparte de su valor histórico y artístico, es el

cambio de color que experimenta bajo iluminación: desde fuera aparece verde, pero cuando se la ilumina desde el interior se torna rojiza-anaranjada, Fig.3.

El misterio de este comportamiento se debe a la interacción de la luz con las nanopartículas metálicas, oro y plata, que hay en el vidrio de la copa. Probablemente, la presencia de estos metales se debió a contaminación con polvos de oro y plata finamente molidos que se encontraban en el taller de los artesanos. En particular, el oro que vemos amarillo en su forma macroscópica, cuando forma nanopartículas, va cambiando su coloración acorde al tamaño de las mismas, algo que ya había observado Faraday en 1852, Fig.4.



Fig.3. Copa de Licurgo, iluminada desde el exterior, imagen izquierda, y desde el interior, imagen derecha

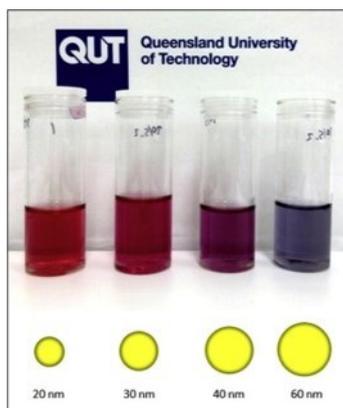


Fig.4. Suspensiones de nanopartículas esféricas de oro de diferentes tamaños, bajo iluminación con luz blanca da diferentes colores en relación a su tamaño

Los vidrieros medievales también consiguieron efectos similares que se pueden apreciar en las vidrieras de las catedrales. Para bajar la temperatura de fusión del vidrio los artesanos medievales añadían óxidos metálicos que daban lugar a la formación de pequeñas partículas metálicas en la matriz de vidrio. Por ejemplo, el plomo bajaba substancialmente la temperatura de fusión; además añadían cal (CaO) para estabilizar el vidrio. Una vez el vidrio fundido, se empezaron a añadir otros óxidos metálicos que permitían crear diferentes colores. El cobalto produce tonalidades azules, el cromo y el hierro dan tonalidades verdes, el oro da colores rojizos, la plata rojos y amarillos. Estos colores corresponden a los procedimientos que utilizaban estos artesanos. Con las técnicas de síntesis actuales se puede hacer el arco iris con un solo elemento controlando el tamaño y la forma de las partículas. Por ejemplo, con partículas de plata de diferentes formas y tamaños podemos obtener los colores de la Fig.5.

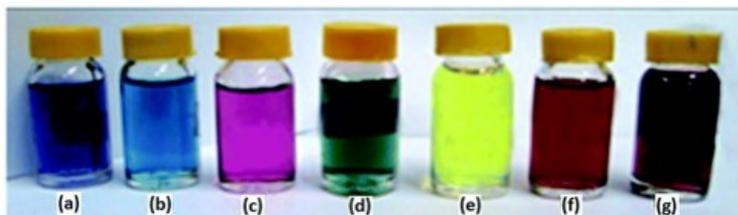


Fig.5. Arco iris con nanopartículas de plata (P. Mendis; RSC Adv. 54, 2016)

Fabricar el vidrio coloreado era un proceso complejo y difícil de reproducir pues requería las proporciones justas de los ingredientes y el control de las condiciones del horno para conseguir el tamaño de las partículas apto para la coloración deseada. Pequeñas variaciones de la receta llevaban a imperfecciones, tales como tintado desigual, cambios de tonalidad, burbujas...

Es evidente que estos artesanos desconocían la existencia de las nanopartículas, así como el origen de los colores que eran capaces de conseguir. Sin embargo, habían conseguido un saber hacer que les permitía reproducir esos colores de manera artesanal. En cierta medida se puede decir que fueron pioneros de la nanotecnología.

La riqueza cromática de estos cristales se aprecia desde el interior, a contraluz, de manera que observamos la luz transmitida, cuyos colores dependen de la naturaleza y tamaño de las partículas metálicas, consecuencia de la interacción entre las nanopartículas y la luz. Fig.6.

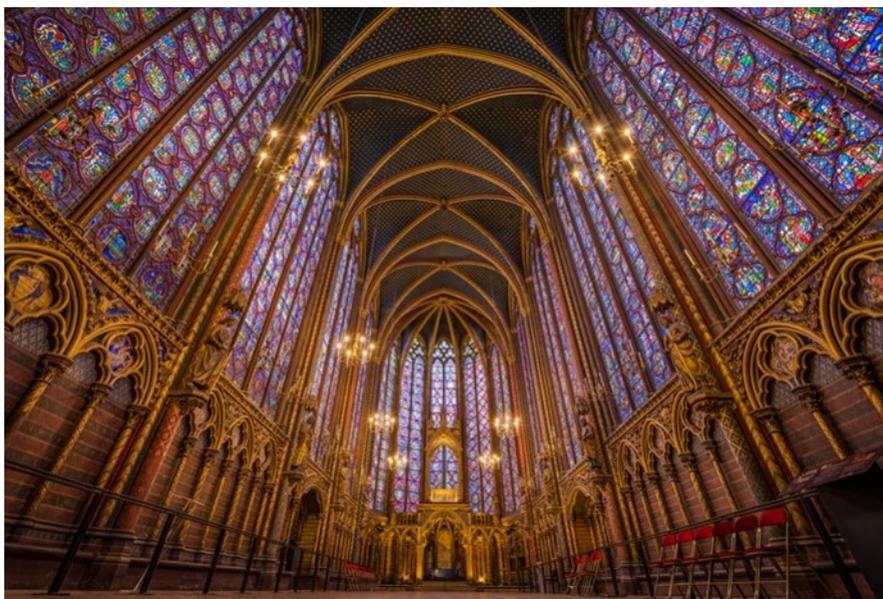


Fig.6. La Sainte Chapelle (Paris)

Los colores pueden cambiar dependiendo de la forma de las partículas. El color que producen está determinado por su interacción con la luz y esa interacción depende no solo del tamaño, sino también de la forma de las nanopartículas. Así por ejemplo, las esferas de plata de 100 nm dan un color amarillo pálido, mientras que partículas de plata con forma de prisma y tamaño similar dan color rojo, Fig.7.

El fenómeno físico que describe este comportamiento es la respuesta de las partículas metálicas a la luz incidente mediante resonancias plasmónicas localizadas en la superficie (LSPRs). Estas resonancias dependen del tamaño y de la forma de las partículas y corresponden a las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción

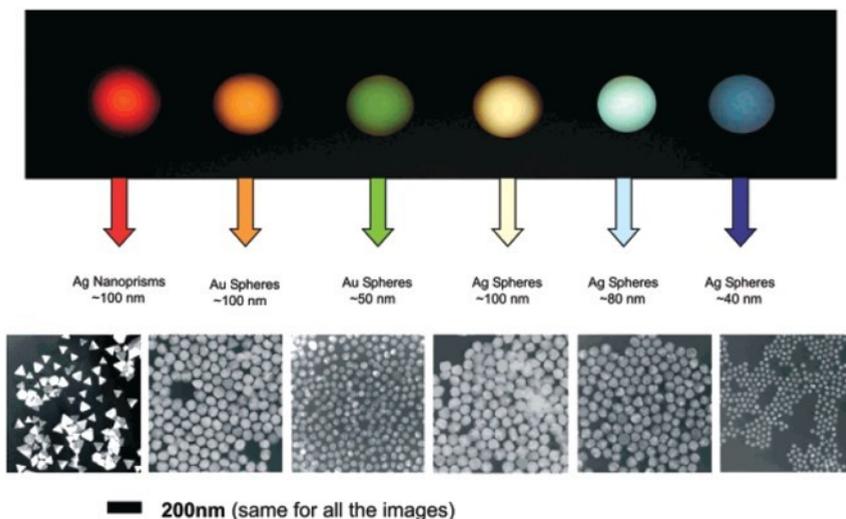


Fig.7. Nanopartículas de oro y plata de distintos tamaños y formas, y color que resulta cuando se iluminan con luz blanca. La primera de la izquierda (color rojo) corresponde a una nanopartícula de forma prismática de base triangular (Mirkin Group, Northwestern University)

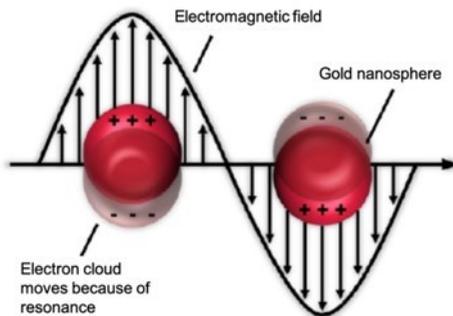


Figure 8. Esquema de los plasmones localizados en superficie en una nanopartícula metálica esférica (LSPRs) y su interacción con el campo electromagnético de la luz. (N.S. Abadeer, J. Phys. Chem. C 120, 4691 (2016))

que al ponerse en resonancia con determinados colores (frecuencias) de la luz incidente provocan un gran aumento de la intensidad de esa tonalidad de la luz, Fig.8.

En la figura 9 podemos ver el color que dan suspensiones de partículas de oro de forma cilíndrica con diferente relación de aspecto

(superficie/volumen). Al disminuir el tamaño de las partículas la superficie va tomando más relevancia y modifica las frecuencias de oscilación de los plasmones y por consiguiente, su interacción con la luz.

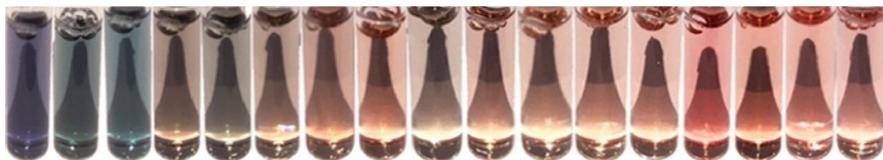


Figure 9. Escala de colores de nanocilindros de oro con relaciones de aspecto crecientes (de izquierda a derecha). (Burrows, Langmuir 33, 1891 (2017))

En la Figura 10 se puede ver una construcción singular, el Mapparium. Una bola de cristal de 9 m de diámetro donde se ve el globo terráqueo desde el interior. Las tonalidades cambian con la luz exterior y permite una visión panorámica del globo terrestre desde dentro.



Figura 10. Mapparium (Biblioteca Mary Baker Eddy, Boston, Massachusetts)

Otros ejemplos del uso de nanopartículas en Europa incluyen la cerámica "esmaltada con estaño", comúnmente conocida como Mayólica, de la Italia de los siglos XV y XVI, y las porcelanas "esmaltadas con cobre" de Wedgwood a principios del siglo XIX en Inglaterra.

En América, los mayas desarrollaron una pintura azul que se puede ver en murales y cerámicas y cuya preparación ha sido objeto de numerosos estudios. El 'azul maya', fue desarrollado en el siglo IX por mayas y aztecas. Este es un ejemplo del uso de la nanotecnología por las culturas antiguas. Este compuesto lo forman partículas híbridas de material orgánico (el índigo, derivado de las hojas de añil) e inorgánico (un filosilicato contenido en algunas arcillas), Fig.11.



Fig.11. Azul maya

Louis Comfort Tiffany desarrolló diversos tipos de vidrio con los que consiguió representar distintas figuras, hojas, agua, flores sin necesidad de pintar sobre el vidrio, como hacían los artesanos medievales, fig.12.



Fig. 12. Ventanas Louis Comfort Tiffany (1848-1933) (Metropolitan Museum of Art)

La naturaleza

“Look deep into nature, and then you will understand everything better”. Albert Einstein

La naturaleza ofrece múltiples ejemplos de cómo construye sofisticadas estructuras nanométricas que producen sorprendentes efectos cromáticos. A diferencia del color debido a pigmentos que absorben y reflejan determinadas ventanas de color, el color estructural es generado por la estructura nanométrica de la materia. Ya lo hemos visto en el vidrio decorativo. Pero el color estructural aparece de manera recurrente en el mundo animal y mineral.

El ópalo

El ópalo consiste en una red de nanocristales de sílice. El tamaño de estos cristales es de 100-200 nm. Esta red de nanocristales descompone la luz en distintos colores dependiendo de cómo incide la luz sobre ellos. El tamaño de los cristales y su empaquetado



Fig. 13. Ópalo precioso, izquierda, y ópalo común, derecha

geométrico determinan el color y la calidad del ópalo: se distingue el ópalo común del ópalo precioso, Fig.13

La diferencia entre el ópalo común y el ópalo precioso está en el empaquetado de los nanocristales, ordenado en el ópalo precioso, desordenado en el ópalo común, Fig.14. En términos científicos podemos decir que el ópalo precioso se comporta como un cristal fotónico. Dependiendo de la estructura y de los fallos en la estructura da lugar al reflejo de diferentes colores de la luz, lo que resulta en la iridiscencia característica del ópalo precioso.

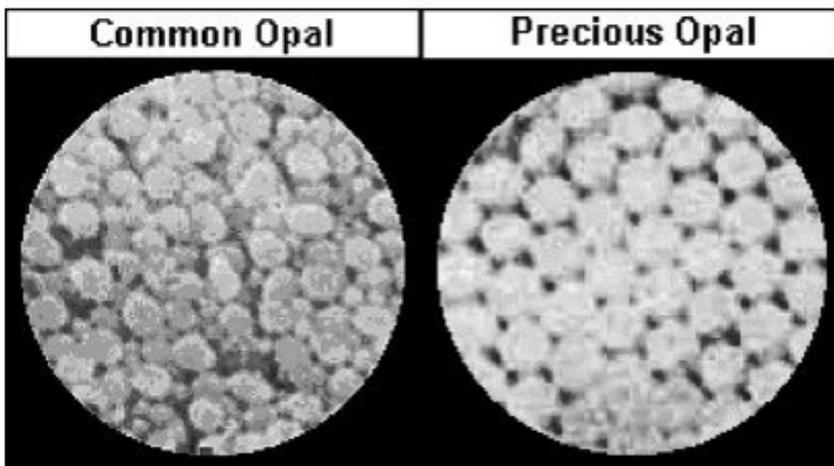


Fig.14. Detalle de las estructuras del ópalo común (izquierda), y del ópalo precioso (derecha) (MacCrone Group)

Las perlas

El brillo y color de las perlas es debido a su estructura formada por capas de aragonito (carbonato de calcio cristalizado en forma hexagonal) de unos 200 nm de espesor. Si además se observa con mayor detalle la estructura, podemos identificar una estructura de “ladrillos” cimentados por una matriz orgánica de conquiolina y conjuntos de nanoasperidades que le dan consistencia mecánica, Fig.15. La interacción de la luz con estas nanoestructuras produce el brillo iridiscente de las perlas.

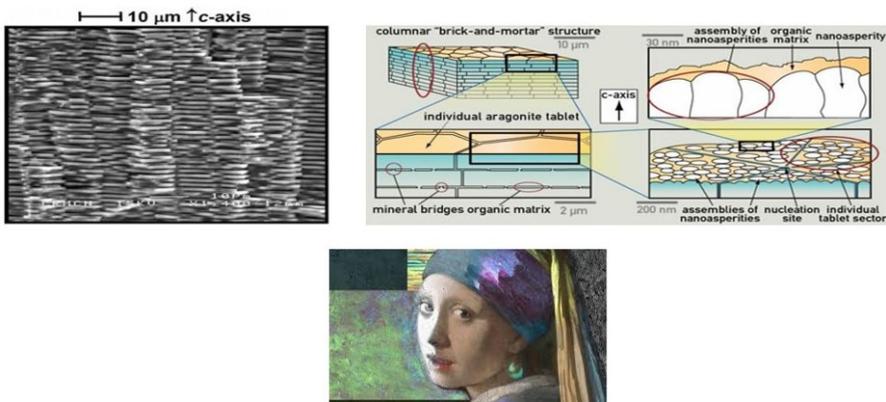


Fig.15. Estructura de las perlas a escala nanométrica. Capas superpuestas de aragonita (imagen izquierda). Las imágenes central y derecha muestran el detalle de la estructura de las capas de aragonito, donde aparecen estructuras de dimensión nanométrica (Pearl \ Causes of Color (webexhibits.org))

Las plumas de las aves

Los colores de las aves se generan a través de la estructura de las plumas que tienen una complejidad considerable. La estructura de una pluma está formada por topografías y cavidades de dimensiones nanométricas menores que la longitud de onda de la luz incidente lo que da lugar a su riqueza cromática, Fig.16.

La interacción entre estas complejas nanoestructuras, que pueden ser pequeñas partículas ó nanocavidades con un determinado orden y dimensiones, y la luz, cuya longitud de onda es mayor que el tamaño de las estructuras, dan lugar a la coloración de las plumas. Estas estructuras se comportan como cristales fotónicos.

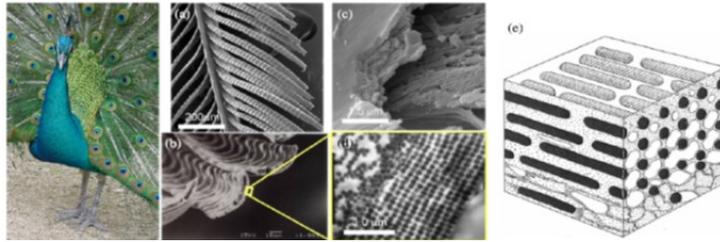


Fig.16. Estructura de las plumas de un pavo real con diversas magnificaciones, a la derecha aparece un esquema de un cristal fotónico que reproduce la estructura observada en las plumas. (S. Kinoshita; Reports on Progress in Physics 71, 076401 (2008))

Los insectos

En 2001 se identificaron los primeros cristales fotónicos en animales. Actualmente hay una extensa variedad de ejemplos de cristales fotónicos en la naturaleza. El estudio de las estructuras que los forman revelan en algunos de ellos un nivel de complejidad que no es posible mimetizar con nuestras herramientas de nano ingeniería. Sin embargo, podemos aprovechar las técnicas de cultivo celular para desarrollar algunas de esas estructuras.

Por ejemplo, algunos insectos generan superficies anti reflectantes en su ojos de manera que les permite tener visibilidad en condiciones de baja iluminación. También desarrollan esas superficies en las alas transparentes con objeto de camuflarse. Estas superficies anti reflectantes están formadas por módulos cilíndricos de diámetro nanoscópico con puntas redondeadas organizadas en redes hexagonales con periodicidades en torno a 240 nm, Fig.17. Esta estructura se puede reproducir artificialmente mediante técnicas fotolitográficas y se ha usado como superficie anti reflectante en ventanas y lentes.

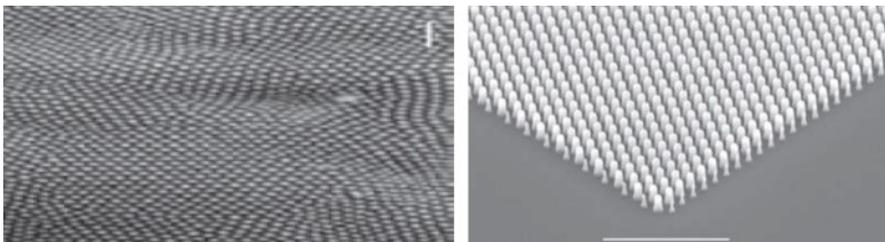


Fig.17. Estructura anti reflectante natural en los insectos (izquierda) y estructura fabricada en el laboratorio (derecha) (A.R. Parker; Nature Nanotech. 2, 347 (2007))

Las mariposas presentan vibrantes colores. Algunos de esos colores son debidos a pigmentos, naranja, amarillo y negro, mientras que otros son colores estructurales debidos a complejas estructuras de dimensiones nanométricas, por ejemplo, azul, fucsia y blanco.

La mariposa morpho debe su color azul a complejas nanoestructuras en sus alas, fig.18.

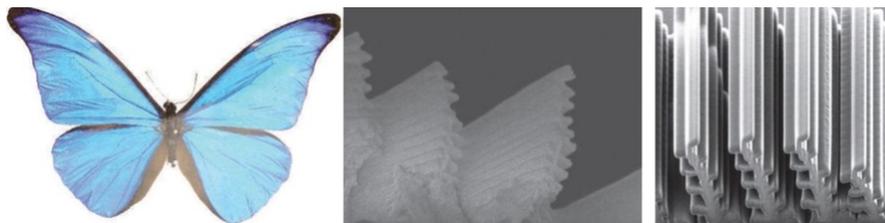


Fig.18. Mariposa Morpho (imagen izquierda), nanoestructura natural (imagen central), nanoestructura artificial (imagen derecha). (A.R. Parker; Nature Nanotech. 2, 347 (2007))

Como ya he mencionado, estas estructuras son muy complejas para realizarlas con las técnicas actuales de nanoingeniería. No obstante, se consiguió mimetizarlas utilizando una sofisticada técnica de fabricación (focused ion beam chemical vapor deposition- FIBCVD), Fig.18. Sin embargo su coste no es asumible para la producción en masa. Además, sólo se pueden fabricar pequeñas superficies microscópicas, mientras que la mariposa fabrica superficies de varios cm^2 .

Muchas aves, insectos, peces y otros animales marinos tienen estructuras fotónicas nanoestructuradas que les dan colores cambiantes (iridiscentes), con colores mucho más vivos que los que proporcionan los pigmentos. Estos colores obedecen a lo que se conoce como color estructural, debido a que el color depende de la estructura de la materia a escala nanoscópica.

Nanoestructuras semiconductoras

Los semiconductores han sido responsables de la revolución tecnológica que empezó en la segunda mitad del siglo XX a raíz del descubrimiento del transistor por John Bardeen, Walter Brattain y William Shockley (Premio Nobel 1947). En la actualidad, viven una segunda revolución por sus extraordinarias propiedades en la escala nanoscópica y contribuyen de manera notable a múltiples tecnologías emergentes.

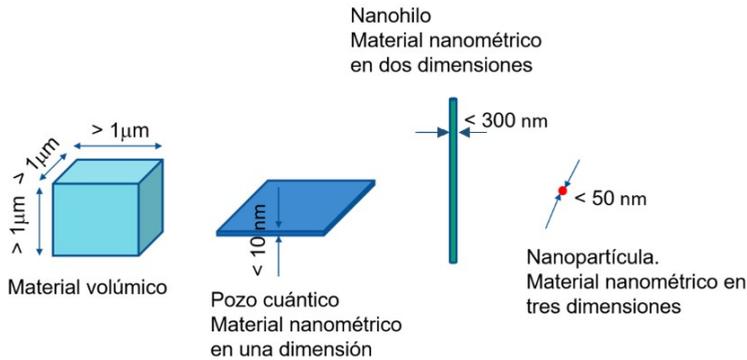


Fig.19. Representación esquemática de las dimensiones volúmica, y de las estructuras con una dimensión, dos dimensiones, y tres dimensiones en nanoescala.

Los objetos macroscópicos decimos que son volúmenes, es decir tienen tres dimensiones grandes, un nanomaterial tiene al menos una de sus dimensiones en escala nanométrica, Fig.19.

Una dimensión reducida

Pozos cuánticos

Son láminas semiconductoras de espesor por debajo de 10 nm emparedadas entre dos capas de otro semiconductor, Fig.20. Estas

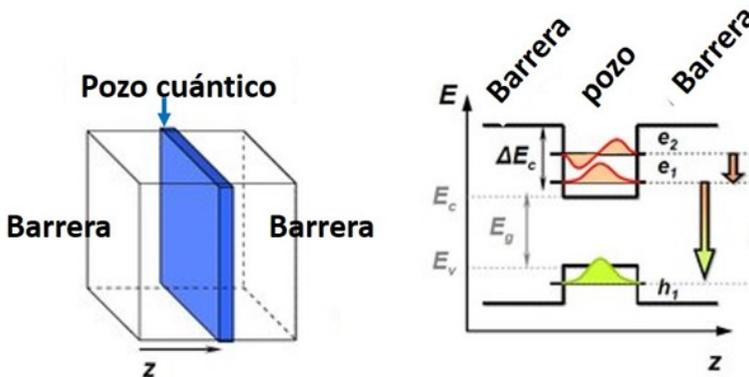


Fig.20. Esquema de un pozo cuántico. La lámina azul sería el pozo cuántico se encuentra entre dos láminas de mayor espesor que hacen de barreras energéticas, las barreras y el pozo cuántico tienen composición diferente. En la imagen de la derecha vemos la distribución de energías de los electrones y de unas quasi partículas de carga positiva, llamadas huecos, ambas cargas quedan confinadas en el pozo cuántico, los electrones (e) arriba y los huecos (h) abajo. Imágenes tomadas de la tesis de Felip Sirona (Universidad de Alcalá)

estructuras dan lugar al fenómeno de confinamiento cuántico. La importancia tecnológica es enorme. Son el corazón de la mayoría de los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos actuales.

Sin los pozos cuánticos no tendríamos banda ancha, LEDs, láseres de diodo, ni muchos otros componentes electrónicos y optoelectrónicos de gran trascendencia tecnológica.

Funcionan mediante el fenómeno del confinamiento cuántico, las cargas libres quedan confinadas dentro del pozo. La luz que emite un pozo cuántico depende de su anchura, a medida que se reduce la anchura del pozo cuántico la luz emitida se va desplazando hacia el azul. Este comportamiento es típico de la dimensión nanométrica y obedece a la ruptura de la periodicidad en la dirección de la dimensión reducida de la capa que forma el pozo cuántico.

Dos dimensiones reducidas

Las nanoestructuras confinadas en 2 dimensiones tienen un gran interés tecnológico, Fig.21. Estas estructuras quasi-unidimensionales son los elementos básicos de los futuros nano-componentes electrónicos y optoelectrónicos.

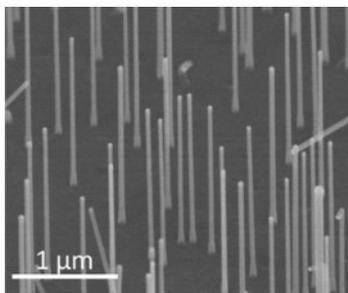


Fig.21. Nanohilos semiconductores alineados verticalmente

Los nanohilos semiconductores son estructuras unidimensionales cuyas características sugieren que se puedan superar las tecnologías convencionales basadas en semiconductores volúmicos, ya que presentan propiedades mejoradas en comparación con sus equivalentes macro ó microscópicos. Muchos semiconductores están basados en elementos químicos escasos, por ejemplo, el Galio y el Indio. Una de

las ventajas de usar nanohilos es una reducción substancial en la cantidad de material empleado.

Tienen múltiples potenciales aplicaciones, como nano-LEDs, Fig.22 para pantallas de alta resolución para la realidad virtual, nano-láseres, células solares de alto rendimiento, sensores de luz, sensores de gases, fotocátalisis y múltiples aplicaciones en medicina, entre otras. Actualmente también aparecen como candidatos para los qubits de la computación cuántica. Hay que señalar que el uso de estos componentes electrónicos supone un notable ahorro en el consumo de energía con respecto a los componentes convencionales.

La técnica principal para la fabricación de nanohilos durante los últimos 50 años ha sido el mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS). Varias estrategias revolucionarias de fabricación se han propuesto en los últimos años con el fin de superar sus limitaciones con vistas al desarrollo de una economía de escala.

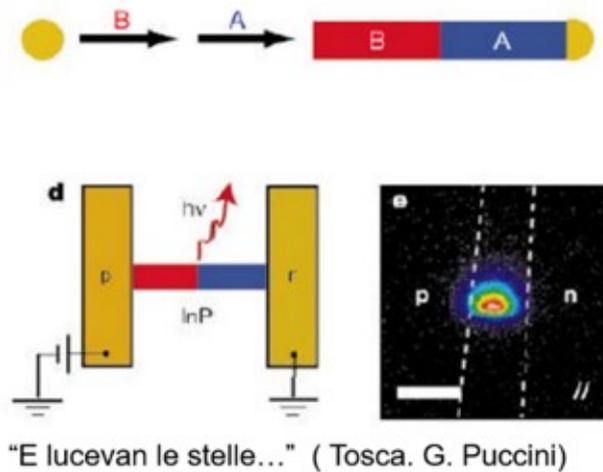


Fig.22. Nano LED con un nanohilo de InP
(Graduate Institute of Electronics Engineering, NTU, Taiwan)

En la literatura, los objetos quasi unidimensionales aparecen con distintas denominaciones: Whiskers, Fibras, Nanohilos: hilos con elevada relación de aspecto (Superficie/volumen), Nanorods: hilos

con pequeña relación de aspecto, NanoContactos: hilos cortos puenteando dos electrodos. Con relación al diámetro distinguimos dos tipos diferentes de nanohilos: Nanohilos clásicos, Nanohilos cuánticos.

¿Qué tienen de especial los nanohilos?

Los nanohilos son las estructuras más pequeñas que pueden transportar carga de una manera eficiente. Son los mejores sistemas para confinar los electrones para el transporte. Se comportan como nano-antenas ópticas, es decir, son muy eficientes confinando la luz. Además, se comportan como guías de luz. Tienen mayor resistencia a la deformación mecánica que los materiales volúmicos por lo que permiten combinar materiales incompatibles en forma volúmica. Se puede optimizar la conductividad térmica por lo que son ideales para la conversión termoeléctrica, es decir convertir la electricidad en calor y viceversa. Permiten un gran ahorro de materia. Además, su elevada relación de aspecto les confiere propiedades adicionales asociadas con su **superficie**.



“Dios creó el volumen, las superficies son cosa del diablo”. W. Pauli

Por ejemplo, se pueden crear hilos con ramas, que les confieren forma de árbol, nanoárboles, y formar nanobosques con esos nanoárboles. Estos nanobosques por su elevada superficie son ideales para catálisis, células solares y fotosíntesis artificial, Fig.23.

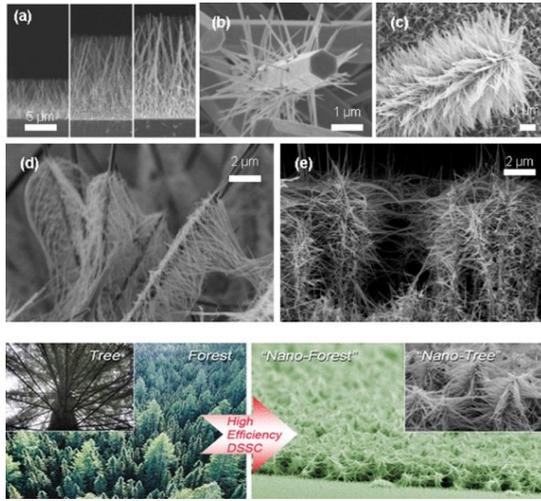


Fig. 23. Nanohilos ramificados, formando “nanoárboles” (imagen superior). “Nanobosques” de “nanoárboles” (imagen inferior derecha), la imagen inferior izquierda corresponde a un bosque real de coníferas (Seng Hwan Ko; *Nano Lett.* 11, 666 (2011))

La superficie se puede **funcionalizar**, es decir se decora con determinadas moléculas que cambian la respuesta óptica y eléctrica del nanohilo, por lo que se utilizan como sensores químicos o marcadores biológicos. Por ejemplo, nanohilos de Silicio funcionalizados con Biotin se usaron para detectar streptavidin (C. Lieber, *Nat. Biotech.* 23, 1294 (2005)). El pequeño tamaño de estos sensores se puede utilizar para hacer redes de sensores para diagnóstico in vivo, Fig.24.

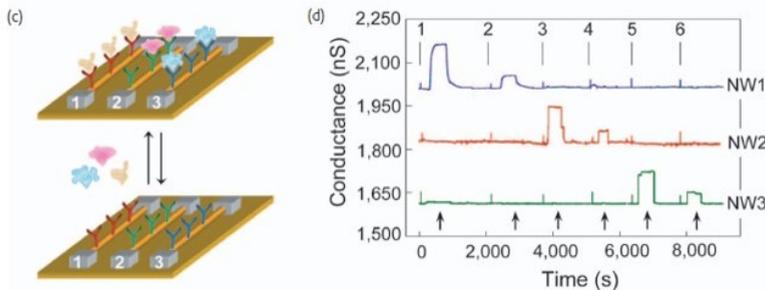


Fig.24. Red de tres nanohilos de Si decorados con distintos receptores monoclonales específicos para tres marcadores tumoral. La conductancia eléctrica cambia en tiempo real dependiendo de la concentración de marcador tumoral detectado, cada hilo está funcionalizado para detectar un marcador diferente. (C. Lieber, *Nat. Biotech.* 23, 1294 (2005))

La capacidad de monitorizar en tiempo real distintos marcadores tumorales con gran sensibilidad abre posibilidades de diagnóstico y tratamiento del cáncer y otras enfermedades complejas.

Comportamiento mecánico de las nanoestructuras

Una de las propiedades sorprendentes de la materia en dimensión nanométrica es su comportamiento mecánico. Por ejemplo, el Silicio y otros semiconductores y materiales cerámicos son muy frágiles en formato volúmico. Sin embargo, cuando su dimensión se reduce y entramos en dimensiones inferiores a unos pocos nanómetros dejan de ser frágiles y se comportan de manera elástica. En la Fig.25, se muestra un nanohilo de ZnO deformado y la secuencia de recuperación posterior, evidenciando un comportamiento elástico contrario a la extrema fragilidad cuando el diámetro aumenta hasta dimensiones por encima de unos cien nanómetros. A menor diámetro mayor elasticidad.

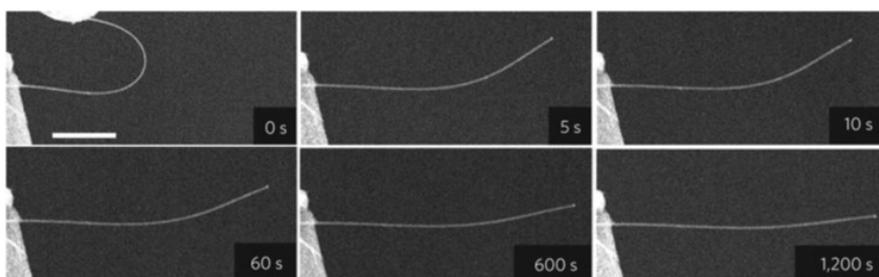


Fig. 25. Secuencia de imágenes de microscopía electrónica de un nanohilo de ZnO deformado y posterior recuperación. La barra de escala son 2000 nm (G. Cheng, Nat. Nanotechnol., 10, 687 (2015))

Este comportamiento elástico permitiría crear estructuras ligeras y muy resistentes a la fractura. En la Fig.26, mostramos estructuras construidas como un mecano con nanotubos de vidrio metálico de Zr-Ni-Al. El espesor de la pared de los nanotubos es de 88 nm en una de las estructuras y de 20 nm en la otra. Al comprimir las mediante una prensa, la de 88 nm se quiebra, mientras que la de 20 nm tiene un comportamiento elástico, se deforma sin quebrarse y al levantar la prensa se recupera.

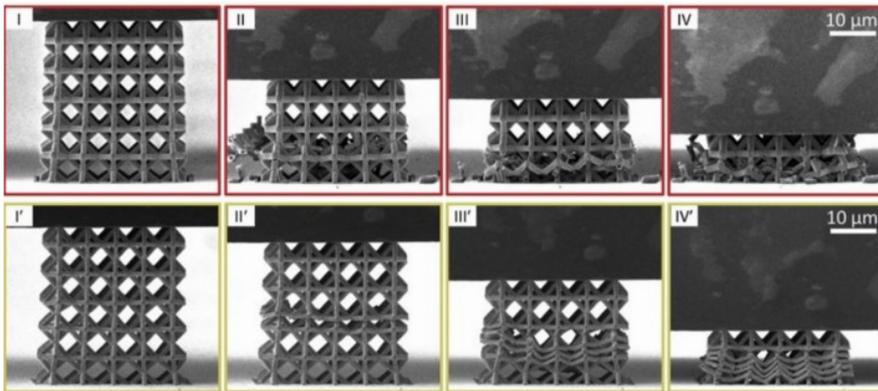


Fig.26. Estructuras compuestas a base de nanotubos de vidrio metálico de Zr-Ni-Al. Imágenes secuenciales de compresión mediante una prensa. La elasticidad está relacionada con el espesor de las paredes de los nanotubos, cuando tienen 20 nm, la estructura es elástica, imágenes inferiores (I', II', III', IV'). Cuando el espesor de la pared de los nanotubos tiene 88 la estructura pierde la elasticidad y se fractura bajo la compresión, imágenes superiores (I, II, III, IV). (Julia R. Greer, *Acta Materialia*, 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.019>).

La edad del oro

Ya me he referido a la interacción de las nanopartículas de oro con la luz. De entre las nanopartículas metálicas, sin duda, las de oro han suscitado un interés especial, debido a sus propiedades electrónicas, síntesis sencilla, fácil selección de tamaños y formas y capacidades multifuncionales bien caracterizadas. Son inertes, biocompatibles, catalíticas y estables. Debido a las propiedades de su superficie las nanopartículas de oro pueden decorarse con diferentes moléculas, tales como proteínas, colorantes, fármacos, anticuerpos, enzimas y ácidos nucleicos. Todo ello hace que las nanopartículas de oro funcionalizadas con diferentes moléculas tengan un gran potencial en aplicaciones biomédicas, tales como diagnóstico, dispensar fármacos, hacer imágenes de contraste y realizar terapias. De hecho el potencial de las partículas de oro en el campo biomédico no ha hecho más que aumentar en virtud de sus aplicaciones en terapias fototérmicas, terapias de radiación, tomografía computerizada y biosensores. Fig.27.

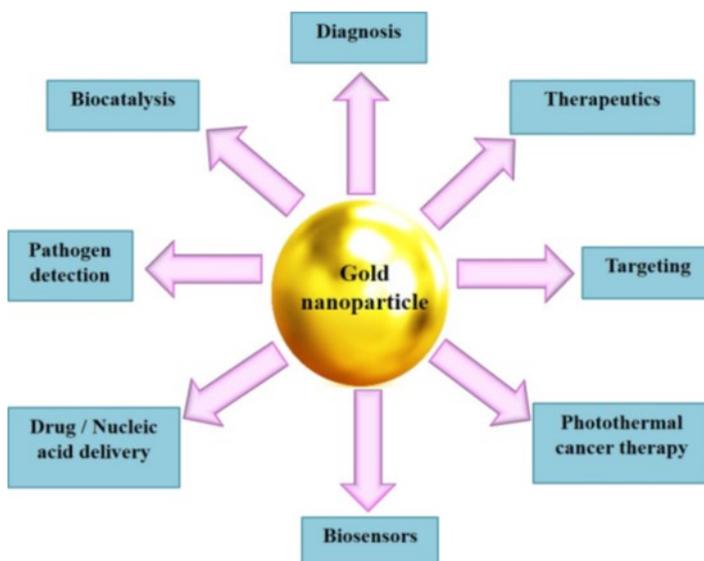


Fig. 27. Las nanopartículas de oro en nanomedicina
(P. B. Santhosh; Chemistry, 4, 345 (2022))

Epílogo

He pretendido hacer un recorrido sobre las propiedades de la materia en escala nanométrica. Los campos de la nanociencia y la nanotecnología son inmensos, son absolutamente multidisciplinarios, y sería una temeridad por mi parte pretender abarcarlos. La nanociencia y la nanotecnología han abierto una nueva era. La nanociencia es uno de los campos de la ciencia que crece más deprisa y con mayor impacto. En cuanto a la nanotecnología se refiere, sus posibilidades son enormes, pero también son enormes los obstáculos que presenta la manipulación de objetos tan pequeños para llegar a una economía de escala. Hay aplicaciones posibles y otras futuras. Son muchos los retos que plantean, pero también los posibles beneficios.

He pretendido mostrar que muchas de las propiedades de la materia a escala nanométrica estaban ahí, observábamos cosas sorprendentes, fundamentalmente ópticas, pero no sabíamos por qué sucedían. La naturaleza nos enseña que había llegado mucho antes que nosotros (*“Look deep into nature, and then you will understand everything better”*. Albert Einstein). También los artesanos medievales

nos mostraron de lo que eran capaces sin necesidad de sofisticadas herramientas de fabricación y observación como las que poseemos hoy en día. Los instrumentos contruidos con la ciencia y tecnologías previas a la nanotecnología (reactores para fabricación de las estructuras, microscopios de distintos tipos, ultra sensibles y precisos aparatos de medida...) han permitido el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología (*“Si he podido ver tan lejos es porque estaba subido a hombros de gigantes”. Isaac Newton*). En el futuro, estos objetos pequeños nos deberían ayudar a crear nuevas tecnologías que permitan avanzar hacia un mundo mejor. (*“Prediction is very difficult, especially if it's about the future”. Niels Bohr*).

Quiero rendir tributo a todos aquellos con los que he compartido espacio y conocimiento a lo largo de estos años: José Antonio de Saja (in memorian), Jean Pierre Fillard, Jacques Bonnafé (in memorian), Luis Felipe Sanz, Alfredo Torres, Miguel Ángel González, Óscar Martínez, Jorge Souto, Julián Anaya, José Luis Pura, Carmelo Prieto, José María Pastor, Irene Mediavilla, y tantos otros que no por no figurar aquí dejan de estar en mi recuerdo.

Muchas gracias por su atención.

