

Síntesi electroquímica de *nanowires*

Aleix G. Güell i Fausto Sanz

Grup de Bioelectroquímica i Nanotecnologia

Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, i Centre de Referència en Bioenginyeria de Catalunya (CREBEC),

a/e: agarciaguell@ub.edu, fsanz@ub.edu

La nanociència i la nanotecnologia han experimentat un gran creixement en l'àmbit de la investigació universitària, tant en milions d'euros d'inversió en projectes de recerca, com també en la creació d'alguna nova empresa relacionada amb el tema. Malgrat aquesta expansió, la nanotecnologia roman en els mitjans de comunicació encara com una certa nebulosa, i això en part perquè s'ha utilitzat com a element de ciència ficció i per la manca de realitzacions comprensives sense fer massa esforç d'abstracció. Per posar-vos un exemple, a *Spiderman 1*, el dolent és un multimilionari expert en nanotecnologia. A *Spiderman 2*, l'estructura metàl·lica múltipeda és controlada per un individu (que esdevé també dolent!) gràcies a unes connexions a la medul·la espinal a través de nanocables. Són casos que, potser, fan la nanotecnologia més popular, però amb una visió una mica distorsionada de la realitat. És per això que us presentem un exemple, els nanofils, que per la seva simplicitat pot ser aclaridor, però que, a més, té una aplicació tecnològica directa, entenedora i beneficiosa.

Comencem amb les definicions bàsiques. El prefix *nano-* deriva del mot grec *nánnos*, i s'utilitza actualment en el sistema internacional per a denominar el submúltiple d'una unitat equivalent a la mil milionèsima part (10^{-9}) d'aquesta unitat, com per exemple, un *nanosegon* o un *nanometre*. A partir d'aquí, podem definir les nanoestructures com a estructures amb almenys una de les seves dimensions mesurable en l'escala dels nanòmetres. Podem trobar estructures tipus 0D o nanopartícules, 1D o nanofils, o fins i tot complexes estructures 2D o 3D o xarxes periòdiques. Així doncs, un nanofil o nanocable o *nanowire* es defineix com una estructura on la secció es mesura en nanòmetres, amb una dimensió longitudinal variable però molt superior a la secció, sovint de micròmetres o, àdhuc, mil·límetres.

On rau la importància d'aquests nanofils? Aquestes estructures, pel fet de ser de dimensions nanomètriques, presenten unes propietats que difereixen de les que té la mateixa estructura però amb dimensions macroscòpiques. El motiu és que estem al límit del món continu i assolim límits de confinament quàntic. Per tant, les propietats associades al confinament no són extrapolables.

més components per xip, operacions més ràpides, reducció de costos i disminució del consum energètic del dispositiu. La importància de les nanoestructures 1D (nanofils o nanocables) rau, doncs, en la possible integració d'aquestes nanoestructures en dispositius electrònics macroscòpics. És a dir, aprofitar el comportament nanoscòpic en dispositius macroscòpics.

Existeixen diferents mètodes de síntesi de nanofils. Entre ells difereixen en el tipus de material, la cristal·linitat dels nanofils obtinguts, la instrumentació necessària per a la síntesi, etc. Podem agrupar tots els mètodes en quatre estratègies diferents:

- Afavoriment del creixement d'un material en una sola direcció gràcies a l'impediment de les altres direccions no desitjades.
- Utilització de materials amb una estructura cristal·lina de gran anisotropia, donant lloc a nanoestructures 1D.
- Utilització de motlles on es diposita material.
- Reorganització de nanopartícules.

El mètode que presentem es basa en la tercera metodologia, l'ús de motlles per tal d'afavorir que la deposició del material acabi adquirint forma de nanofil o nanoestructura 1D. Aquest mètode presenta certs avantatges respecte als altres existents, com pot ser l'ús d'instrumentació senzilla, l'obtenció de nanofils d'elevades longituds (fins a mil·límetres!) o la fàcil transferència de les nanoestructures a substrats integrables a dispositius electrònics, tot mantenint característiques estructurals i elèctriques intactes.

Fonament

La deposició del material que formarà el *nanowire* es fa electroquímicament, és a dir, aplicant una caiguda de potencial elèctric entre dos elèctrodes immersos en una dissolució aquosa dels ions metàl·lics corresponents al metall que hom vol que constitueixi el nanofil. L'elèctrode o substrat on es dipositarà el metall no només fa de suport a la transferència d'electrons, sinó que també fa la funció de motlle per tal que el material dipositat tingui la forma de nanofils.

El mètode es basa a afavorir que la deposició del metall es faci preferentment en un determinat lloc, en aquest cas, al llarg

Dins del món industrial, i concretament en el de la microelectrònica, reduir la mida d'estructures existents significa també

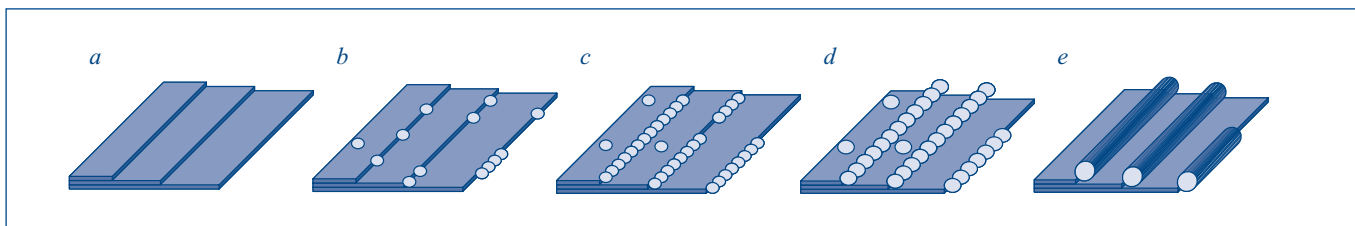


FIGURA 1. Simulació de les etapes successives en la síntesi electroquímica de *nanowires*. a: substrat HOPG net; b: primers nuclis de metall electrodepositat; c: nucleació assolida màxima; d: creixement dels nuclis; e: creixement dels nuclis fins a crear *nanowires*.

dels esglaons d'una superfície laminar de grafit. En la figura 1 es mostra un esquema d'aquesta estratègia de creixement. La deposició continuada preferencial de material, o sigui, metall, al costat dels esglaons farà que es vagin creant els nanofils finals.

Substrat

L'elecció del substrat ha d'acomplir necessàriament dues condicions: que sigui un material conductor i que tingui esglaons. Dels possibles substrats s'ha escollit l'HOPG (de la sigla en anglès de *grafit pirolític altament orientat*). Consisteix en una estructura cristal·lina del grafit, obtingut a través d'un tractament tèrmic a elevades temperatures, que dona lloc a un substrat laminar, conductor, fàcilment exfoliable, de grans terrasses atòmicament planes amb esglaons d'alçada variable, entre una distància interatòmica i valors múltiples d'aquesta.

L'absorció d'àtoms metàl·lics (electrodeposició) al costat dels esglaons es troba *a priori* afavorida respecte de les terrasses, ja que en els esglaons la interacció ho es almenys amb dos llocs. Això fa que, intrínsecament, la nucleació en els esglaons sigui predominant.

Això no obstant, s'ha comprovat que aquesta preferència *natural* de l'electrodeposició en els esglaons respecte a les terrasses no és prou selectiva per a obtenir finalment nanofils o estructures 1D. Així, doncs, és necessari accentuar aquesta diferència de comportament entre terrassa i esglaó en l'electrodeposició dels nuclis o partícules de metall. Una lleugera oxidació de la superfície de carboni (HOPG) aporta una nucleació o deposició de partícules metàl·liques molt més accentuada en els esglaons que en les terrasses. Com s'interpreta aquest canvi de comportament només en els esglaons? Hem dit que els esglaons són un punt de deposició de metalls més fàcil que

les terrasses ja que hi ha una millor interacció. Però també cal mencionar que els esglaons tenen una major reactivitat, atès que, per ser esglaons, són més accessibles per part dels reactius. Així doncs, aquesta lleugera oxidació ha estat suficient per a canviar el comportament químic dels esglaons però sense canviar el de les terrasses, i n'ha accentuat, per tant, la diferència de comportament electroquímic.

Electrodeposició de metalls

El sistema electroquímic emprat consta d'una cel·la electròdica on es troben submergits l'elèctrode de grafit, un elèctrode de referència per a mesurar el potencial i un d'auxiliar per on es fa passar el corrent, en una dissolució aquosa dels ions metàl·lics dels quals volem obtenir nanofils. Amb l'ajut d'un potenciòstat, aparell que ens permet aplicar el potencial predeterminat a l'elèctrode de grafit, es programen etapes de diferent potencial necessàries per a no només tenir l'electrodeposició del material metàl·lic, sinó també perquè doni l'estructura de nanofils. Les etapes necessàries són tres:

- Oxidació o activació dels esglaons.
- Nucleació o electrodeposició dels primers nuclis de metalls sobre el substrat HOPG.
- Creixement dels nuclis dipositats.

Aquesta última etapa consisteix a fer créixer els primers nuclis de metall dipositats fins a formar el nanofil de les dimensions desitjades. I si escollim les tres etapes adequadament, ja està. Ja tenim nanofils com es poden veure en la figura 2.

Els nanofils poden ser de diferents metalls: plata, coure, pal·ladi, or, etc. També són possibles materials mixtos semiconductors com CdS o ZnS. I també òxids com MnO₂.

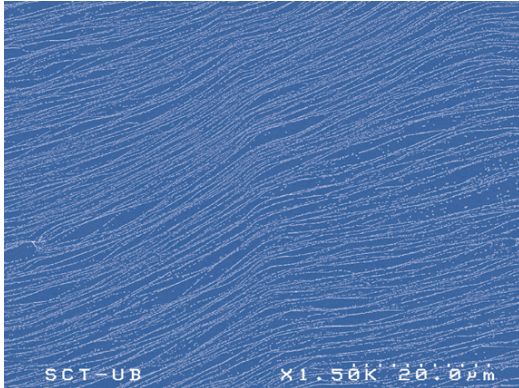


FIGURA 2. Imatge amb SEM d'una superfície de HOPG en la qual s'han electrodepositat nanofils de plata.

La importància d'aquests nanofils respecte als que s'obtenen per altres mètodes rau en la gran longitud que poden assolir. En la figura 2, la barra d'escala mostrada per una línia de punts és de 20 μm, és a dir, que en aquesta imatge podem veure nanofils de longituds properes als 60 μm. És plausible, per tant, parlar d'un mètode de síntesi de nanofils de centenars de micres de longitud, àdhuc d'1 mm, una mesura que ens és familiar en un regle. Per tant, són nanoestructures en la direcció transversal a la de creixement, però *macroestructures*

en la de creixement, que tenen una relació amplada-longitud 1:10⁵.

Tècniques de caracterització

Treballar en l'escala *nano* implica instrumentació complexa i una *filosofia* de treball diferent. Cal pensar que, a aquesta escala, el simple soroll elèctric ens pot eclipsar el senyal, o la presència de petites impureses en els reactius pot ser una contaminació que ens impedeixi caracteritzar la nostra mostra.

Per a la caracterització d'aquestes nanoestructures s'utilitzen principalment dos instruments: un microscopi electrònic de rastreig (SEM) per a establir la dimensió longitudinal dels nanofils i el nombre de fils per unitat d'àrea, i un microscopi de forces atòmiques (AFM) (alternativament es pot utilitzar un microscopi d'efecte túnel, STM) per a caracteritzar la formació dels clústers de metall.

Les figures 2 i 3 són imatges de SEM. Un feix intens d'electrons de dimensions reduïdes incideix sobre la superfície de la mostra alhora que es rastreja una àrea determinada. En incidir

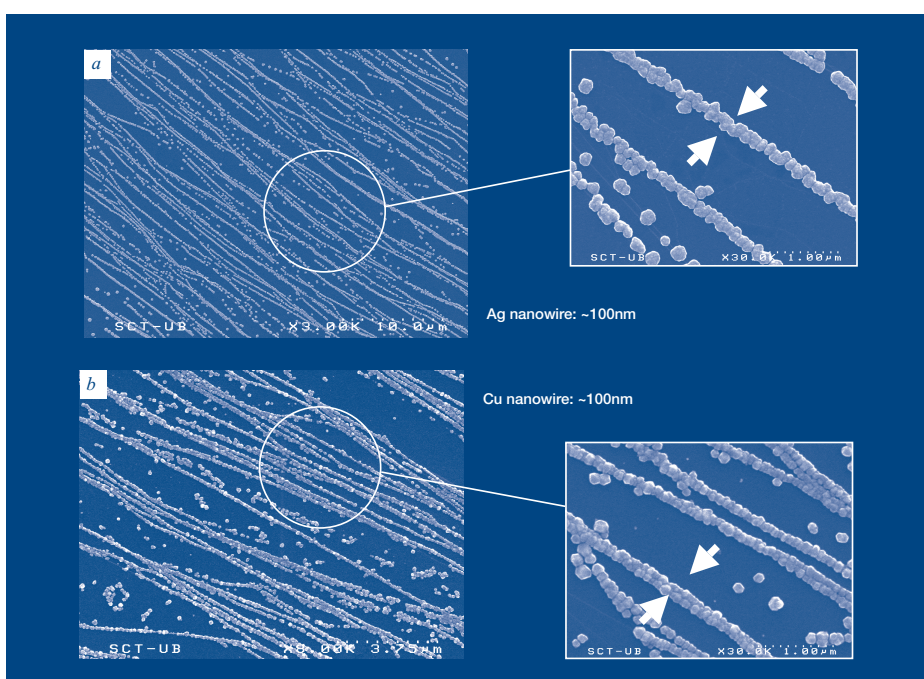


FIGURA 3. Imatges de SEM de nanofils sintetitzats electroquímicament. a) Nanofils de plata. b) Nanofils de coure. En ambdós casos el diàmetre aproximat dels nanofils presentats és d'uns 100 nm.

sobre la superfície (que cal que sigui conductora de l'electricitat) es generen nous electrons, que són detectats i quantificats. Aquest senyal en funció de cada punt de la superfície permet obtenir un mapa de la superfície estudiada.

El microscopi de forces atòmiques consisteix en una petita palanca amb una punta en un extrem que fa de sonda sensora al llarg de tota la superfície. És una tècnica que no només permet caracteritzar topogràficament, sinó que també és una eina que ens permet interaccionar amb la mostra. El seu funcionament es mostra en la figura 4a. El principi de funcionament és similar al d'una persona cega que passa la mà per una superfície. El recorregut dels dits li permet imaginar un mapa topogràfic de la superfície. L'eina sensora en AFM és una micropalanca (dimensions de $300\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$) amb una punxa microfabricada en un extrem (figura 4b). Com més petit sigui el radi de la punta (entorn d'alguns nanòmetres), més resolució tindrem en la imatge obtinguda. El que fem, doncs, és fer un mapa de la superfície a partir de la deflexió d'aquesta palanca. Hi ha, però, encara algunes preguntes:

– *Com podem veure que aquesta micropalanca es flexiona i quant?* La deflexió nanomètrica de la nostra palanca es detecta i es quantifica gràcies a un làser que incideix sobre la part superior de la micropalanca, que prèviament s'ha fet

reflexiva. El feix làser, un cop reflectit, és detectat per un fotodetector. En deflexionar-se la palanca (que és indicatiu de canvis en l'alçada de la superfície), el feix veu modificat el seu camí òptic i el punt on incidia el feix de llum en el fotodetector es desplaça de la seva posició inicial (figura 4a).

– *Com desplaçem la micropalanca al llarg de tota la superfície?* Certs materials ceràmics anomenats *piezoelèctrics*, en aplicar una caiguda de voltatge extern en una determinada direcció, experimenten un increment (o reducció) de la distància interatòmica en la seva estructura cristal·lina, i arriben a deformar-se fins a un 0,1 % de la seva dimensió inicial. En conseqüència, els canvis experimentats d'uns quants nanòmetres permeten utilitzar aquests materials per a desplaçar la micropalanca al llarg de tota la superfície a estudiar amb aquesta resolució.

Finalment, un cop tenim el valor de deflexió de la palanca en cada punt de la superfície, un programa informàtic genera una imatge tridimensional de la superfície (figura 5).

Aquesta imatge es coneix com a topogràfica, tot i que la representació en z correspon a una mesura indirecta d'una força. El fet de mesurar una força fa també que puguem tenir informació sobre les propietats mecàniques de la superfície:

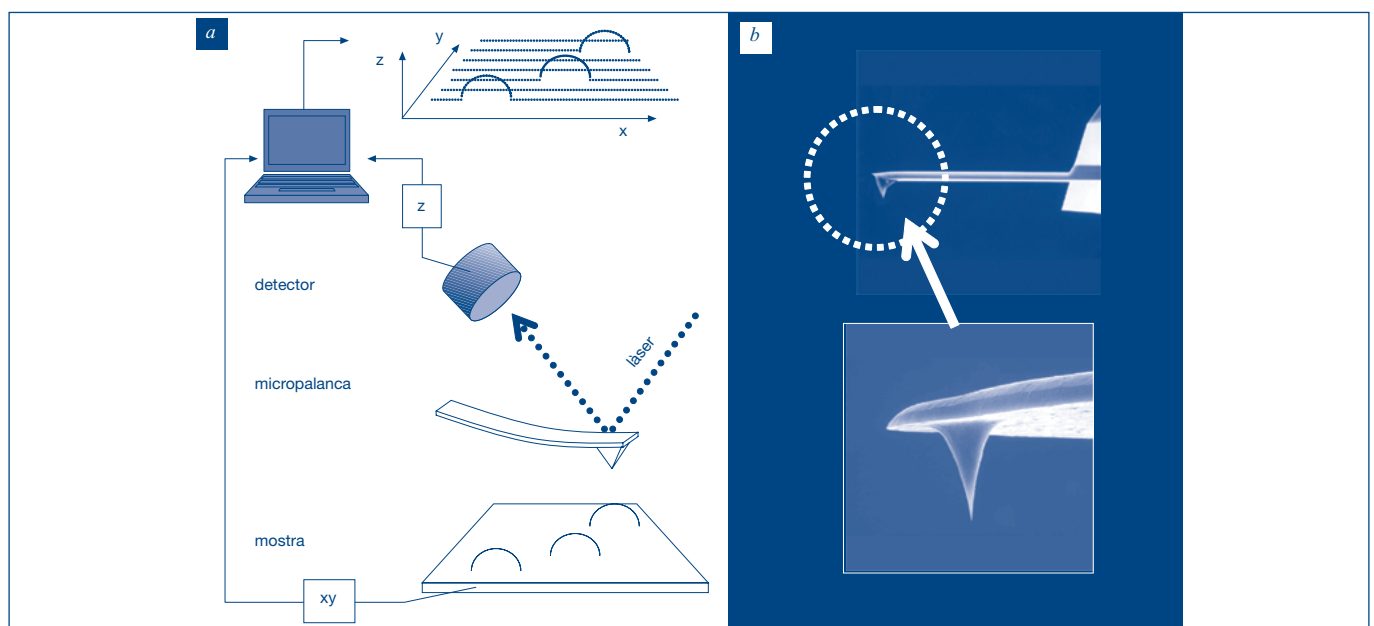


FIGURA 4. a) Esquema del funcionament d'un AFM. La mostra és rastrejada per una micropalanca que es deflexiona segons l'alçada de les pertorbacions trobades en la superfície. Les deflexions són detectades i mesurades amb l'ajut d'un làser i processades amb un ordinador que dona la imatge topogràfica. b) Imatges de SEM d'una micropalanca d'AFM usada com a sonda. La longitud de la micropalanca és d'uns $300\ \mu\text{m}$.

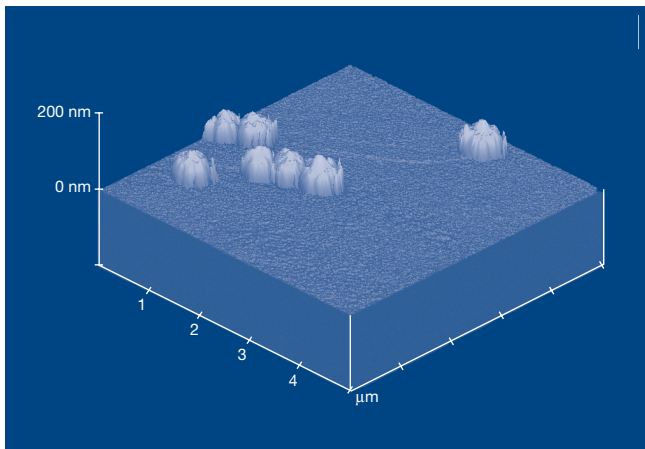


FIGURA 5. Representació tridimensional de les dades de deflexió de micropalanca per cada punt de la superfície estudiada. Correspon a la imatge topogràfica obtinguda amb un microscopi d'AFM d'una mostra de HOPG amb nuclis de plata electrodepositats.

dura, tova, lliscant, etc., fet de què també gaudiria la persona cega perquè la mà és també un sensor de força. Aquest comportament de la micropalanca en tocar la superfície ens brinda un cert mapa químic del substrat.

Finalment, cal fer èmfasi en aspectes que requereixen la tècnica i la resolució de nanòmetres. Tot aquest microscopi ha

d'estar aïllat de possibles interferències acústiques (veu o sorolls) o mecàniques (passos, vibracions estructurals de l'edifici, etc.) que podrien fer vibrar la micropalanca i, per tant, interferir en el senyal real. Se situen en cambres aïllades acústicament, i en suports suspesos en l'aire o taules anti-vibratòries.

Aplicacions dels nanofils: sensors

A hores d'ara, un objectiu concret de la síntesi de nanofils és la seva integració en dispositius electrònics que permeti aprofitar les excel·lents propietats en sensibilitat, rapidesa de resposta, baix consum, etc. i ser utilitzats com a sensors. El sensor es basa en l'enorme influència que els fenòmens superficials tenen en les propietats elèctriques del material gràcies a les dimensions nanoscòpiques dels nanofils, que fan que aquesta influència sigui extremadament més gran que la que té en estructures macroscòpiques. La característica *nano* dels nostres dispositius permet tenir respostes de senyal d'uns quants microsegons, una extremada sensibilitat a canvis de concentració d'anàlit molt petits, i un consum elèctric insignificant. Gràcies a la robustesa del sistema, dels nanofils i del senyal, aquests dispositius són fàcilment integrables tant en medi gasós com líquid, tant en medis agressius com mode-

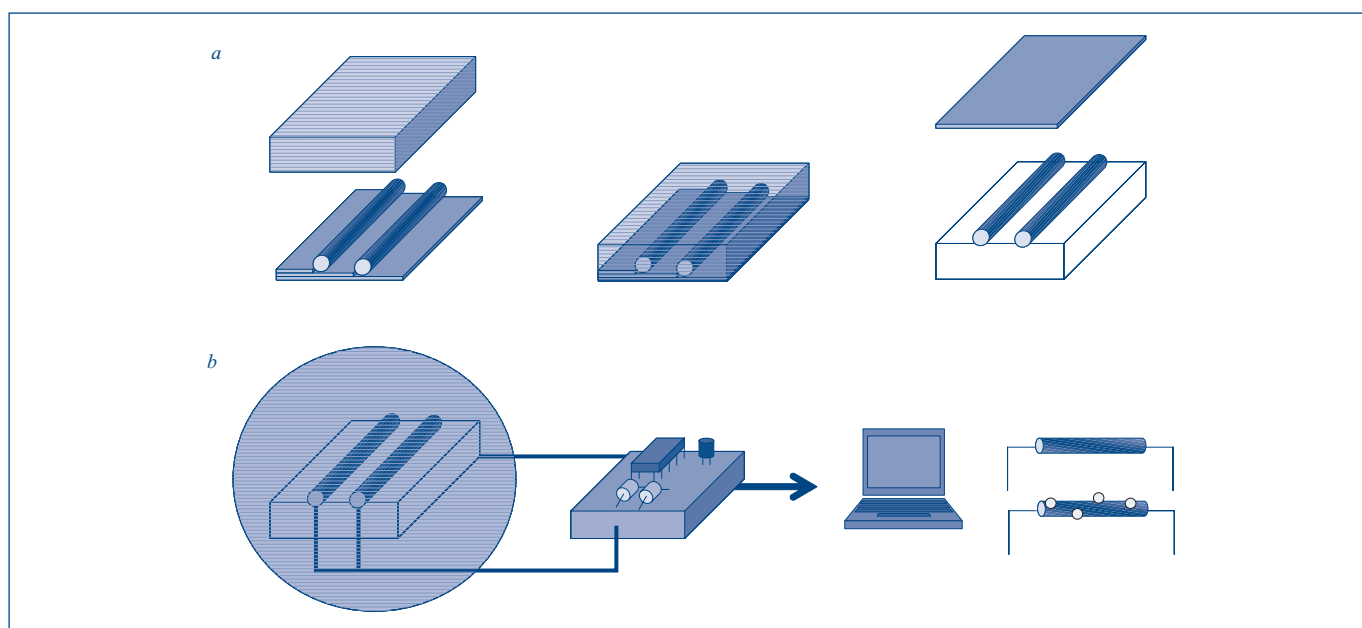


FIGURA 6. a) Esquema de la transferència dels nanofils del suport HOPG conductor a un suport polimèric a través de tres etapes. b) Esquema del funcionament del sensor basat en *nanowires*. Els nanofils en un substrat polimèric se situen en el punt d'anàlisi. Es mesuren les propietats elèctriques dels nanofils que es veuran influenciades per la presència d'espècies en la seva superfície.

rats. Atès que la detecció es fa mitjançant els canvis de les propietats elèctriques dels nanofils, és imprescindible la transferència dels nanofils a un nou substrat no conductor, però mantenint les seves propietats, elèctriques i mecàniques (sense trencar-se!). Cal recordar que tota la síntesi ha estat feta en un substrat HOPG, que és conductor elèctric.

Aquesta transferència s'aconsegueix amb una reïna acrílica que s'estén damunt del substrat HOPG + *nanowires*. Un cop endureda es pot llevar amb els nanofils integrats en aquest nou substrat polimèric endurit (figura 6a). Aquest nou substrat és l'element sensor del dispositiu.

El nostre laboratori es troba dissenyant nous biosensors basats en el canvi de les propietats elèctriques d'aquests nanofils en funció de la presència de determinades substàncies de caràcter biològic. L'esquema del seu funcionament es presenta en la figura 6b. L'element sensor del dispositiu se situa en el punt d'anàlisi i se'n mesuren contínuament les propietats elèctriques. Canvis en aquests valors seran indicatius de la presència i quantitat de l'anàlit que ha reaccionat a la superfície del nanofil. La sensibilitat del detector és funció de les dimensions del nanofil, i la selectivitat s'aconsegueix amb modificacions de la superfície del nanofil de tal manera que només l'espècie desitjada sigui la que hi pugui reaccionar.

Conclusió

Esperem que la presentació del mètode electroquímic de síntesi de *nanowires* i alguna de les múltiples aplicacions d'aquestes nanoestructures hagi servit per a introduir-vos al món de la nanociència i nanotecnologia, i demostrar-vos que no és part d'un món futurista de ciència ficció, sinó més real i actual del que ens pensem. No seria d'estranyar que d'aquí a molt pocs anys ens trobéssim amb sensors de gas, sensors de

glucosa o fins i tot la prova de l'embaràs basats en sensors de *nanowires*.

Bibliografia

PATOLSKY, Fernando; LIEBER, Charles M. «Nanowire, Nanosensor». *Materials Today* (abril 2005), p. 21-28.

ZACH, Michael P.; KWOK, H. Ng; PENNER, Reginald M. «Molybdenum Nanowires by Electrodeposition». *Science*, 290 (desembre 2000), p. 2120-2123.

Autors

Aleix Garcia i Güell és llicenciat en química i enginyer químic per la Universitat de Barcelona. És membre del Centre de Referència en Bioenginyeria de Catalunya i del Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona, on està realitzant la seva tesi doctoral en nanotecnologia. Part de la seva formació ha estat realitzada en centres internacionals de prestigi com el Hahn Meitner Institut, a Berlín, i la Universitat de Califòrnia.

Fausto Sanz Carrasco, doctor en química per la Universitat de Barcelona, és catedràtic d'aquesta mateixa universitat en el Departament de Química Física des de 1988 en els camps de ciència de superfícies, electroquímica i microscopies de sonda pròxima. Ha estat investigador visitant a la Universitat d'Utrecht (1985-1986) i en el Lawrence Berkeley Laboratory (1991-1992). El 2001 participà en la fundació del Centre de Recerca en Bioelectrònica i Nanobiociència i el 2006 s'ha incorporat al recentment creat Institut de Bioenginyeria de Catalunya, membre de la xarxa de la comunitat europea nano2life.