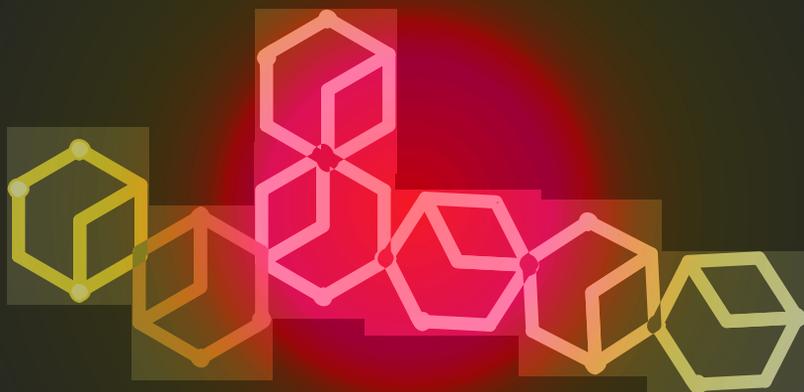


NANOTECNOLOGÍA y Sociedad en Argentina

VOL. 2

Regiones del
Conocimiento
Tecnocientífico



Compiladores

Mauricio BERGER
Tomás CARROZZA
Gonzalo L. BAILO



unc
innovación
y vinculación

Nanotecnología y Sociedad en Argentina

Volumen 2

Regiones del Conocimiento Tecnocientífico

Compiladores

*Mauricio Berger
Tomás Carrozza
Gonzalo L. Bailo*

Nanotecnología y Sociedad en Argentina : vol 2 : Regiones del Conocimiento
Tecnocientífico / Federico Agüero ... [et al.] ; compilación de Mauricio Berger ;
Gonzalo Bailo ; Tomás Carrozza. - 1a ed compendiada. - Córdoba : Mauricio
Sebastian Berger, 2023.
Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online
ISBN 978-631-00-1418-0

1. Nanotecnología. 2. Innovaciones. 3. Regulación. I. Agüero, Federico. II. Berger,
Mauricio, comp. III. Bailo, Gonzalo, comp. IV. Carrozza, Tomás, comp.
CDD 338.476205

*Con el aval de la Fundación Argentina de Nanotecnología (FAN)
y de la Secretaría de Innovación y Vinculación Tecnológica de la
Universidad Nacional de Córdoba (SIyVT- UNC)*



FUNDACION ARGENTINA DE
NANOTECNOLOGIA



unc
innovación
y vinculación

página en blanco a propósito

Contenido

Introducción **«Nanotecnología y Sociedad»** **como un debate en progreso**

Mauricio BERGER Tomás CARROZZA Gonzalo L. BAILO
11

INSTITUCIONES Y POLÍTICAS DE INNOVACIÓN

¿Las nanociencias y nanotecnologías como ejemplo **paradigmático de las políticas** **de convergencia tecnocientífica?**

Algunas reflexiones a partir del caso argentino
Matthieu HUBERT Ana SPIVAK L'HOSTE Bárbara BURTON
31

Fundación Argentina de Nanotecnología **Una reseña institucional**

51

Instituto de Nanociencia y Nanotecnología **Una aproximación histórica e institucional:** **fortalezas, debilidades y perspectivas**

Rodolfo D. SÁNCHEZ
67

**La modularización como una estrategia
(política) de gestión de la nanotecnología**

Santiago ENRIQUEZ

99

MAPEOS DE CAPACIDADES REGIONALES

**Nanotecnología en la provincia de Buenos Aires:
capacidades del sistema científico y tecnológico y
sus aportes al desarrollo socio-productivo**

*Federico AGÜERO Nahuel ARES ROSSI Alex KODRIC
Denise ROSKELL Matías MANCINI Ángela CANDREVA*

129

**Regionalización de la innovación nanotecnológica:
tendencias locales**

Parte I

*Lucía LÓPEZ VIDAL Cecilia GAGGIOTTI
María Lorena TALBOT WRIGHT Lorena MORENO
Santiago Daniel PALMA María Lina FORMICA*

161

**Regionalización de la innovación nanotecnológica:
tendencias locales**

Experiencias en primera persona

Parte II

*Lucía LÓPEZ VIDAL Cecilia GAGGIOTTI
María Lorena TALBOT WRIGHT Lorena MORENO
Santiago Daniel PALMA María Lina FORMICA*

205

MAPEOS DE LA NANOESCALA

Nanoestructuras Una visión desde la Química Orgánica

*Laura I. ROSSI Mariana A. FERNÁNDEZ
Alejandro M. FRACAROLI Alejandro M. GRANADOS
O. Fernando SILVA Raquel V. VICO*
245

Óxidos, nanoestructuras, nanomanipulación y respuesta eléctrica de nanoestructuras individuales

Rodolfo D. SÁNCHEZ
279

Nanomateriales en sistemas electroquímicos de almacenamiento y conversión de energía

Federico RONCAROLI Horacio R. CORTI
311

Micro y Nano partículas para diagnóstico y tratamiento de cáncer en Intecnus

Analía L. SOLDATI David TOLABIN M. Magdalena GONZALEZ
329

Pequeñas soluciones para grandes problemas en odontología

*Gustavo Fabián MOLINA María Belén CABALÉN
Juan Pablo ARANGUREN Gustavo PINO Ismael RODRÍGUEZ
Laura RIBBA Martín SAINZ AJA Santiago Daniel PALMA*
361

Taxonomías, ontologías y nanotecnologías Los derechos de las nanoentidades en las regiones de la predictibilidad

Gonzalo L. BAILO
387

NANOTECNOLOGÍAS, AMBIENTE Y
SUSTENTABILIDAD

**Agro- nanotecnología en Argentina
De los experimentos a los desafíos
regulatorios nano- específicos.**

Mauricio BERGER

419

**El rol de la nanotecnología en la remediación de
contaminantes acuosos en Argentina**

Estefanía BAIGORRIA

449

Nano-ecotoxicología: una mirada ambiental

Analía ALE Victoria S. ANDRADE

471

**Productos nanotecnológicos innovadores como
estrategia para agregar valor a la forestoindustria
del NEA. Desafíos de los sectores público/privado**

Nanci EHMAN Laura COVINICH Nicolás CLAUSER

María VALLEJOS María Cristina AREA

401

REFLEXIVIDAD EN EL NANOMUNDO

**Relatos de mi travesía
por el mundo de lo pequeño**

Pablo LEVY

533

Óxidos, nanoestructuras, nanomanipulación y respuesta eléctrica de nanoestructuras individuales

Rodolfo D. SÁNCHEZ

Resumen

La Nanociencia y Nanotecnología han crecido sostenidamente en las últimas dos décadas. En nuestro caso, hemos focalizado nuestro trabajo sobre propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas de nanohilos, nanotubos, microesferas nanoestructuradas y películas granulares de óxidos, las cuales nos permitirán avanzar en la comprensión de los efectos causados por la reducción de tamaño como así también sobre su dependencia con la morfología. Por otro lado, este abordaje nos permitió desarrollar y consolidar nuevas técnicas incorporadas a nuestro grupo. Una de ellas es nanofabricación de películas delgadas por depósito de aerosol de soluciones. Esta técnica de alta velocidad de crecimiento y muy bajo costo proporciona una alternativa para obtener películas de óxidos. La técnica de caracterización de Impedancia Compleja que nos permite separar contribuciones del material masivo y de los bordes de grano, la medición de materiales multiferroicos y por último la nanomanipulación y caracterización eléctrica de nanoestructuras aisladas *in situ* en un microscopio electrónico de barrido. Esta herramienta resulta indispensable en el diseño, creación y aplicación de estrategias alternativas para fabricar nuevos materiales y/o dispositivos en la nanoescala. En este trabajo haremos un recorrido sobre la experiencia previa y capacidades experimentales desarrolladas en nuestro grupo de investigación.

Palabras Claves

óxidos, nanoestructuras, nanohilos, nanotubos, microesferas nanoestructuradas, películas granulares de óxidos.

Introducción y relevancia del problema

Nuestro trabajo en el área de la Nanociencia tiene dos objetivos principales. El primero consiste en contribuir al conocimiento y comprensión de los mecanismos básicos y propiedades físicas de óxidos en estado nanocristalino. El segundo objetivo es fabricar nanoestructuras, aislarlas individualmente y realizar la caracterización de sus propiedades eléctricas. Estos objetivos están motivados en hacer un aporte al conocimiento y diseño de potenciales dispositivos de bajo costo aplicables en nuevas áreas conocidas como espintrónica, magnetoelectrónica y/o nanoelectrónica.

La implementación de estrategias de fabricación de bajo costo de sistemas nanoestructurados, el estudio de la respuesta eléctrica de una única nanoestructura y el montaje de un pequeño arreglo de electrodos y nanoestructuras son problemáticas relevantes en sí mismas ya que representa cada una de ellas un desafío importante. Además están involucrados otros temas relevantes como por ejemplo:

- Los tipos de materiales elegidos son conocidos por presentar una gran riqueza de problemas físicos interesantes.
- La fabricación de sistemas nanoestructurados con diferentes morfologías y su caracterización para un posible uso en espintrónica y/o nanoelectrónica.
- El estudio de las propiedades magnéticas en el área de nanomagnetismo.
- La nanomanipulación de estructuras individuales o el ensamblaje de nuevos dispositivos que podrán ser caracterizados *in-situ*.
- Las características de las interfaces generadas en los bordes de grano o entre un óxido y un material orgánico pueden dar lugar a barreras aislantes donde el transporte eléctrico esté gobernado por el efecto túnel.
- La inyección de corrientes polarizadas en espín es otro tema sumamente relevante y de actualidad. A pesar de que existen otros ingrediente que entran en juego, como ser las longitudes de difusión de espín y las resistividades a ambos lados de la interface, es

interesante estudiar en el tipo de sistemas propuesto la acumulación de espín y los efectos que sobre ella produce, por ejemplo, el desorden estructural.

- O en la interfaz óxido/electrodo donde los defectos locales pueden originar estados multiresistivos o producirse acumulación de cargas y/o de espines.

A lo largo del texto mencionaremos algunos casos de óxidos en los cuales hemos adquirido una importante experiencia al estudiar su estado masivo en años recientes. Entre ellos se destacan los óxidos de manganeso de tipo perovskita, ABO_3 , que presentan magnetorresistencia colosal. Dichos óxidos donde A puede ser una combinación de tierras raras y alcalinos térreos y B es un metal de transición (en este caso Mn) presentan un impresionante abanico de propiedades: pueden ser metálicos, ferromagnéticos, aislantes o antiferromagnéticos. Aparejadas a ellas, aparecen otras propiedades interesantes como magnetorresistencia colosal, electrorresistencia colosal, orden de carga y separación de fases electrónicas. Tal variedad de estados fundamentales resulta de la fuerte competencia entre los numerosos grados de libertad de estos materiales. En este tipo de óxidos los parámetros más relevantes son los estados de espín, de carga, orbital y estructural. En muchos casos, las propiedades del óxido se pueden sintonizar teniendo el control de las condiciones iniciales de síntesis y ciertos parámetros experimentales, incluyendo la reducción de tamaño. Por ejemplo, en el caso de los nanotubos de óxido de vanadio se pueden observar fuertes correlaciones electrónicas y el dopaje con electrones o agujeros transforma al material en ferromagnético.

Otro sistema interesante es la familia de las espinelas AB_2O_4 . En el caso particular de $A=Mn$ y $B=V$ presentan magnetorresistencia positiva. También, en la actualidad se estudian espinelas más generales porque si los átomos magnéticos ocupan solamente los sitios A o los sitios B, el sistema no puede ordenarse con una estructura magnética colineal y presenta frustración magnética. Los sistemas magnéticos geoméricamente frustrados son sistemas que tienen una red cristalina bien definida, pero las restricciones geométricas hacen que un arreglo ordenado de los momentos magnéticos en forma paralela o antiparalela sea imposible. Recientemente, este tipo de

sistemas ha sido propuesto como posibles materiales con propiedades multiferroicas (coexistencia e interacción de sus propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas).

En las últimas décadas el estudio de materiales con al menos una de sus dimensiones reducida a la escala nanométrica muestra que sus propiedades físicas y químicas son alteradas. Las aplicaciones de los materiales nanoestructurados han crecido de una forma impactante. Han inundado prácticamente todos los campos que van desde la cosmética, la industria alimenticia, farmacéutica y textil, los pigmentos que contienen las pinturas, la metalurgia de polvos, artículos deportivos, nanosensores, nanomáquinas y en particular, con otras bases y dimensiones, lo que se denomina la nanoelectrónica. Esta incipiente área se postula como la continuación natural de la microelectrónica actual. A pesar de que esta última suele presentar pequeñas capas de compuestos de algunas decenas o cientos de nanómetros de espesor, sus otras dimensiones están en el rango de micrones, mientras que con los nuevos componentes una dimensión adicional es reducida a la escala del nanómetro. Desde un punto de vista físico, al estudio de las propiedades electrónicas de materiales se ha adicionado una nueva variable que es la polarización en espín de la corriente eléctrica que atraviesa el material. La utilización y estudio del transporte electrónico polarizado en espín en diferentes materiales y dispositivos es lo que ha sido denominado electrónica de espín o espintrónica. Por otro lado está nuestro reciente aporte sobre nanotubos de VO₂/hexadecilamina que puede ser un material para ser utilizado en baterías recargables de litio.

Para el caso de sistemas preparados por técnicas de aerosol a base de óxidos existen aplicaciones de lo más variadas, las cuales incluyen materiales nanoestructurados en forma de esferas o películas. Por ejemplo, en la fabricación de sensores de gases o elementos volátiles adsorbidos en superficie, donde lo importante es contar con una gran relación superficie/volumen, tiene un fuerte impulso la fabricación de películas micro o nanoestructuradas. Asimismo se pueden realizar sensores magnetorresistivos, dispositivos con óxidos superconductores, electrodos para baterías de litio, y preparación de otras nanoes-

estructuras. En nuestro caso, es interesante y aplicable en la fabricación de electrodos para el estudio de propiedades de transporte eléctrico en nanoestructuras. La búsqueda sistemática de nuevas estrategias para fabricar películas de óxidos, es un problema relevante porque está en gran parte motivada por intereses tecnológicos. Las propiedades de magnetotransporte de películas y multicapas de materiales magnéticos, como la magnetorresistencia gigante y túnel, son estudiadas para el desarrollo de dispositivos en el área de la electrónica de espín. Sistemas a base de óxidos tipo perovskita están siendo estudiados por su posible aplicación en memorias magnéticas no volátiles y sensores de campo magnético. Recientemente, se ha sumado a esto un gran interés en el estudio de óxidos con estructura espinela, por presentar propiedades interesantes como una importante magnetorresistencia, ferroelectricidad, orden orbital y frustración geométrica.

En paralelo, otra de las áreas en nanociencia que resalta es la síntesis de compuestos unidimensionales, los cuales pueden tener diferentes formas como nanohilos (metálicos o de óxidos), nanotubos o nanocintas o pequeñas barritas diseñadas de diferente ancho y longitud sobre un sustrato. Una cantidad importante de grupos ha orientado sus esfuerzos a sistemas unidimensionales como son los nanotubos de carbono, ya que éstos pueden tener propiedades electrónicas diferentes por el simple cambio en la unión de los hexágonos de carbono que forman sus paredes o excelentes propiedades mecánicas. Por otro lado, un número no despreciable de sistemas unidimensionales formados por óxidos están ocupando también un rol muy importante. Estas estructuras alargadas pueden ser pensadas como componentes de una electrónica a una escala reducida, donde estos podrían ser elementos resistivos o capacitivos simples o incluso cumplir un papel más sofisticado como el de un filtro de espín, un transistor de efecto de campo, una válvula de espín, un sistema de magneto resistencia gigante inversa y hasta inclusive memorias no volátiles de acceso rápido.

El estudio del magnetismo de sistemas en la escala nanométrica se denomina nanomagnetismo. En palabras resumidas, la disminución de tamaño de las partículas, hilos y tubos magnéticos empleados en dispositivos lle-

va consigo en primera instancia un incremento de la relación superficie/volumen, provocando importantes cambios en las propiedades de los materiales. Por citar algunos casos particulares, al reducir las dimensiones se puede lograr alta resistencia mecánica, efectos cuánticos en la conductancia, alta sensibilidad a los gases del entorno, aumento de la magnetorresistencia, donde el grupo tuvo un trabajo pionero y reconocido ampliamente por la comunidad con más de 300 citas en revistas internacionales.

Actualmente se está realizando un gran esfuerzo por comprender los mecanismos que determinan globalmente el orden magnético ya que en sistemas nanométricos no es posible mantener la suposición de que los momentos atómicos mantienen un orden magnético perfecto. Existe un cierto desorden en los espines de la superficie y por ende, una dinámica distinta en la relajación del momento magnético efectivo del sistema. Estos entes interactúan entre sí y por lo tanto resulta crucial conocer cómo estas interacciones afectan sus propiedades. Por otro lado, para la implementación de aplicaciones tecnológicas que hagan uso de estos sistemas es indispensable conocer el origen de su anisotropía magnética y el efecto de las interacciones entre partículas, hilos o tubos, como así también cómo son afectadas las propiedades de transporte eléctrico.

Uno de los temas relevantes que nos propusimos responder es ¿cuál es la naturaleza exacta de la conducción eléctrica en un solo sistema nanoestructurado? En trabajos previos hemos reportado que en nanopartículas de manganitas ferromagnéticas prensadas y utilizando electrodos macroscópicos, se observan fenómenos como el bloqueo de Coulomb y curvas de corriente-voltaje no lineales que evidencian la presencia de juntas aislantes. Por otro lado, reportamos en varios sistemas que la superficie de las nanopartículas, cristalinamente desordenada, afecta la magnetización de saturación del material, reduciendo hasta un 30% su valor. Este hecho sugiere una correlación entre el desorden cristalino de la superficie, la reducción de la magnetización y también podría explicar el origen de las juntas que afectan a las propiedades de transporte. Una de las preguntas que tenemos

pendiente por responder es si en una sola nanoestructura tendremos la presencia de estas barreras, si también se observarán curvas no lineales de corriente voltaje, si podremos observar fenómenos como conductividad por túnel cuántico o el bloqueo de Coulomb.

Hay que destacar que el uso de nuevos materiales a escala nanométrica sólo será posible si los mismos están organizados en la configuración apropiada, y puedan ser soportados, separados y aislados eléctricamente en un diseño específico; de ahí la importancia de lograr la nanomanipulación y caracterización de nanoestructuras individuales.

La inyección de una corriente eléctrica a los componentes se realiza a través de los contactos eléctricos con los electrodos. Estos juegan un papel importantísimo porque se genera entre el electrodo y el componente una región o interfaz donde ocurre una cantidad interesante de fenómenos que son materia de estudio actual. Modelos que tienen en cuenta el movimiento de las vacancias de oxígeno en la interfaz produciendo cambios en la polarización de los electrodos en uno u otro sentido son un ejemplo de ello. Estos sistemas son estudiados para aplicarlos como memorias no volátiles cuyo mecanismo es semejante a la histéresis magnética o a los procesos de carga de capacitores. Por otro lado el proceso de acumulación de espines en una interfaz metálica/semiconductor está siendo profundamente estudiado desde el año 2000 en diferentes sistemas. Al inyectar una corriente polarizada en las nanoestructuras con bordes de grano, si bien esta tendrá una longitud de difusión del tamaño de grano, el proceso de acumulación de espines en el borde puede hacer que la polarización se propague más allá de lo esperado.

Nuestro camino

Nuestro grupo de investigación se encuentra dedicado a la investigación de distintos tópicos en el área de Física de Óxidos y sus propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y magnéticas, además de estudiar cómo estas propiedades se ven afectadas al reducir las dimensiones de los componentes. El grupo incluye a investigadores del

Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CNEA-CO-NICET) y de diferentes laboratorios del Centro Atómico Bariloche especializados en diferentes métodos para la preparación y fabricación de materiales y en distintas técnicas de caracterización (magnetometría, resonancia magnética, transporte eléctrico, capacidad eléctrica, microscopia electrónica de transmisión y de barrido, difracción de rayos X y de neutrones). Los integrantes del grupo hemos colaborado en forma ininterrumpida durante los últimos 20 años con más de una centena de trabajos que respaldan el conocimiento en las áreas mencionadas. El interés del grupo está orientado al estudio de las propiedades magnéticas y eléctricas de nuevos óxidos a escalas nanométricas, focalizado sobre la investigación básica pero sin perder de vista que estos sistemas pueden generar un dispositivo simple de interés tecnológico.

En el estudio de óxidos con estructura tipo perovskita ABO_3 , podemos destacar la experiencia adquirida en el estudio de manganitas ($A_{1-x}A'_xMnO_3$). Nuestras contribuciones sobre las propiedades del material en estado masivo nos han permitido encontrar las condiciones experimentales para obtener tanto manganitas ferromagnéticas-metálicas, antiferromagnéticas-aislantes, como así también compuestos con orden de carga y con separación de fases. En esta línea se dirigió la tesis doctoral «*Separación de Fases Electrónicas en $Pr(Ca,Sr)MnO_{3-\delta}$ y Magnetorresistencia Túnel en Sr_2FeMoO_6* » (Niebieskikwiat, 2003), la cual fue galardonada con el premio Sábato a la mejor tesis Argentina en el área de Ciencia de Materiales. Siguiendo este trabajo, se realizó en el grupo un detallado estudio mediante difracción de neutrones (DN), con el objetivo de esclarecer y caracterizar las fases magnéticas presentes en las mismas manganitas y correlacionar los cambios observados con las propiedades estructurales y magnéticas del sistema. Las medidas de DN se realizaron en el *Institut Laue-Langevin* de Grenoble-Francia (ILL) y el modelado e interpretación de los resultados estuvo a cargo de la Dra. Gabriela Aurelio.

Paralelamente, se amplió el espectro de óxidos bajo estudio para incluir compuestos con $B = Co$ (del tipo $A_{1-x}A'_xCoO_3$ y estructuras derivadas), en los cuales aparece un fenómeno adicional relacionado con la susceptibili-

dad magnética del Co en función de la temperatura. En estos casos, se observan comportamientos complejos debido a las posibles transiciones del estado de espín del Co^{3+} . Las perovskitas con Co (del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3+d}$), presentan una transición metal-aislante que ha sido objeto de varios estudios: nuestros resultados mostraron que diversos tratamientos térmicos y el envejecimiento de las muestras afectan tal transición. Una hipótesis preliminar sugiere que estos efectos se deben a un cambio del número de portadores asociado a la no-estequiometría de oxígeno en la interfaz electrodo/óxido. Se han observado fenómenos peculiares en el punto cercano a la percolación de la fase metálica, entre ellos un aumento del ruido en la medición de resistividad eléctrica.

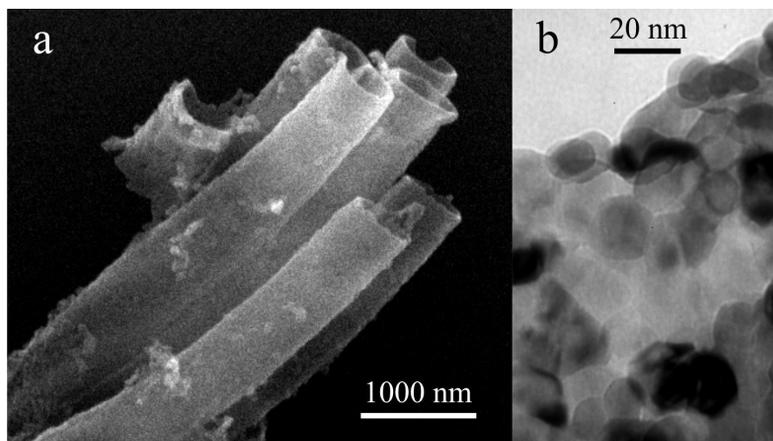


Figura 1 (a) Micrografía SEM de nanotubos de $\text{La}_{0.66}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ obtenidos de un molde de policarbonato de 1000 nm de diámetro nominal. (b) Micrografía TEM de una sector de la pared de un nanotubo de $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ obtenido a partir de un molde de policarbonato de 1000 nm de diámetro nominal, donde se puede apreciar en detalle la estructura granular del mismo.

En cuanto al área de nanomagnetismo, el grupo posee amplia experiencia en la investigación de nanopartículas magnéticas. Desde 1994 se trabaja en esta temática en forma ininterrumpida con el fin de tener una imagen

global y lo más completa posible sobre la física de estos materiales. Este propósito condujo a establecer estrechas colaboraciones con diversos grupos argentinos y extranjeros que trabajan en el tema. A partir del descubrimiento de la magnetorresistencia colosal en manganitas, un importante aporte del grupo fue la síntesis y estudio de las propiedades magnéticas y eléctricas en nanopartículas de manganitas magnetorresistentes, demostrando la amplificación del fenómeno por la nanoestructuración del sistema y abriendo una ventana potencial para la fabricación de sensores magnetorresistivos. Trabajando con muestras compuestas por partículas de reducido tamaño (<30 nm), hemos estudiado la influencia de diferentes métodos químicos sobre la magnetorresistencia de bajo campo, sobre la no-linealidad en las curvas tensión – corriente, así como estudios generales en las propiedades de nanopartículas magnéticas. Todos estos sistemas brindan un excelente marco para estudiar la reciente propuesta de utilizarlos como método alternativo a los medios tradicionales de almacenamiento de información con soporte magnético. Otros sistemas estudiados, como algunos tradicionales óxidos ferrimagnéticos del tipo YIG (*Yttrium Iron Garnet*) han despertado un notable interés en el área de la hipertermia y del «*Drug-Delivery*».

Aprovechando la experiencia adquirida en sintetizar nanohilos de metales magnéticos (Co, Ni) por depósito electroquímico sobre membranas poliméricas, pudimos ensayar con un grupo de colaboradores del Centro Atómico Constituyentes (G. Leyva y Pablo Levy), una variante sobre la síntesis de óxidos en forma de nanotubos y nanohilos. Estos óxidos de manganita abrieron una nueva línea de investigación, que permaneció en constante crecimiento, y que ha dado lugar a la Tesis Doctoral «*Nanohilos y nanotubos magnéticos. Preparación, caracterización microestructural y estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas*» (Curiale, 2008), seleccionada por el Instituto Balseiro para ser postulada al premio J. Giambiaggi.

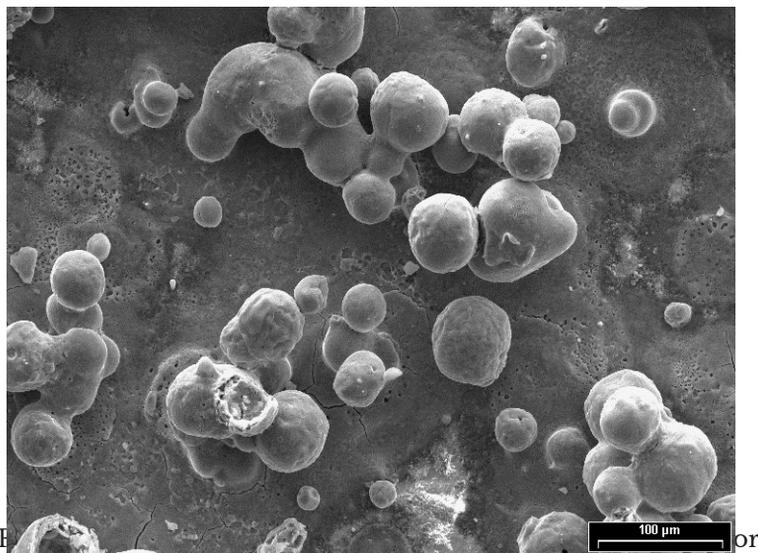
Nuestro grupo y sus colaboradores hemos sido pioneros a nivel mundial en la síntesis y estudio del nanomagnetismo de nanotubos inorgánicos y magnéticos. Hemos estudiado la morfología y las propiedades magnéticas de tubos con un diámetro externo de 800 nm y 3-5 μm de

longitud, que fueron los primeros nanotubos de óxido de manganita reportados en la literatura (en la fig. 1 se puede apreciar un conjunto de nanotubos y el detalle de sus paredes). En siguientes etapas fabricamos nanotubos y nanohilos de otros diámetros y más recientemente de otras composiciones. Si bien en la literatura puede observarse una gran cantidad de estudios sobre nanotubos orgánicos, los nanotubos inorgánicos han representado una alternativa y un incentivo para la imaginación sobre una cantidad importante de aplicaciones, que fueron mencionadas en la revista *Nature* en un comentario sobre nuestro artículo. Desde entonces, nuestra participación en la temática ha tenido un papel importante, estudiándose óxidos de manganitas ferromagnéticas, manganitas con separación de fases electrónica y nanotubos de perovskitas metálicas.

Asimismo, en la última década y en el marco del trabajo de tesis doctoral del Dr. Martín E. Saleta (tesis presentada en el Instituto Balseiro, 2011) hemos estudiado y caracterizado exhaustivamente nanotubos de óxido de vanadio (VO_x). Estos nanotubos multipared están constituidos por capas de óxido de Vanadio separadas por una cadena orgánica (polianilina o amina primaria) que actúa como esqueleto o *template* formando una nanoestructura híbrida óxido/material orgánico. Esta línea de trabajo surgió de una colaboración con el Departamento de Química de la Universidad de San Pablo – Brasil (USP), quienes nos suministraron las muestras originales. En el marco de la colaboración con la USP también el Dr. Saleta aprendió en Brasil los procesos de la síntesis hidrotermal, lo cual nos permite en la actualidad sintetizar en nuestro laboratorio este tipo de material. Se estudiaron los efectos que produce la incorporación de metales de transición (Fe, Mn, Ni y Co) a la estructura, la aplicación de sucesivos tratamientos térmicos a los nanotubos, la síntesis con distintos *templates* empleando como espaciadores diferentes aminas ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$, $n=4, 6, 8, 12, 14, 16$) y como precursor tres tipos diferentes de VO_x , etc. Estas modificaciones se realizan con el fin de variar la distancia entre capas de VO_x y obtener tubos con iones de V en diferentes estados de oxidación.

En lo que respecta a la fabricación de películas delgadas

nanoestructuradas, el Dr. Martín Saleta adquirió experiencia durante su tesis doctoral dirigida por el Dr. Rodolfo Sánchez. Las técnicas a utilizar estuvieron basadas en el depósito del aerosol de una solución sobre un sustrato y/o en forma complementaria en la utilización de técnicas de «*sputtering*». Hemos puesto en funcionamiento recientemente un equipo diseñado en nuestro grupo para realizar el depósito de películas de óxidos magnéticos por aerosoles. Como punto de partida, hemos sintetizado el compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, ya que con anterioridad había sido exhaustivamente estudiado por nosotros. Las películas obtenidas tienen en su superficie partículas esféricas huecas, siendo esta geometría óptima para el diseño de sensores de gas (ver fig. 2). Este método permite la fabricación de películas granulares y partículas, siendo la microestructura de las muestras fuertemente dependiente de las condiciones de la síntesis.



técnicas de aerosol en el Laboratorio del CAB

De 2006 a 2010 trabajamos en la optimización de las condiciones de la síntesis para controlar la morfología de

las muestras y entre 2007 y 2008 el Dr. R. Sánchez adquirió experiencia en el uso de esta técnica durante un sabático en la Universidad de Göttingen en el grupo del Prof. K. Samwer, fabricando películas epitaxiales de espinelas ZnAl_2O_4 y de óxidos de vanadio.

Por último, desde 2009 disponemos de un nanomanipulador que opera dentro un microscopio SEM y de todo el equipamiento adicional para realizar la caracterización eléctrica *in-situ*: curvas corriente-voltaje, impedancia en función de frecuencia, capacidad eléctrica e inclusive variar la temperatura en el rango entre -50°C y 150°C . Finalmente queremos destacar que las actividades de nuestro grupo han tenido un gran impacto sobre las capacidades institucionales actuales, ya que se lograron aportar varias e importantes facilidades experimentales: 1) nuevas instalaciones para nanociencia en el CAB que incluyen salas limpias y laboratorios de química; 2) adquisición de un nanomanipulador para SEM y equipamiento para realizar la caracterización eléctrica *in-situ*; 3) finalización del montaje del equipo para depositar las películas de óxidos mediante la técnica de pirolisis de aerosoles.

Desarrollando capacidades y obteniendo resultados

A continuación describiremos varias capacidades que el grupo ha desarrollado a lo largo de los años.

Síntesis de elementos nanoestructurados

El grupo tiene una experiencia de más de veinte años en la fabricación, caracterización morfológica, estudio de propiedades de transporte y propiedades magnéticas de sistemas constituidos por nanoestructuras. Tenemos diferentes capacidades de síntesis de nanopartículas, estructuras unidimensionales y más recientemente de micropartículas huecas de óxidos. Además contamos con colaboraciones con grupos de Química que nos proveen también varios sistemas.

Las nanoestructuras que tenemos capacidad de fabricar en el laboratorio se pueden clasificar en:

i) Fabricación de nanohilos metálicos de Ag, Cu, Co y Ni y posterior oxidación, utilizando membranas porosas

y técnicas de formación de depósito por electroquímica. Estos nanohilos se someterán a tratamientos bajo atmósfera de oxígeno para formar el óxido correspondiente de cada uno de ellos.

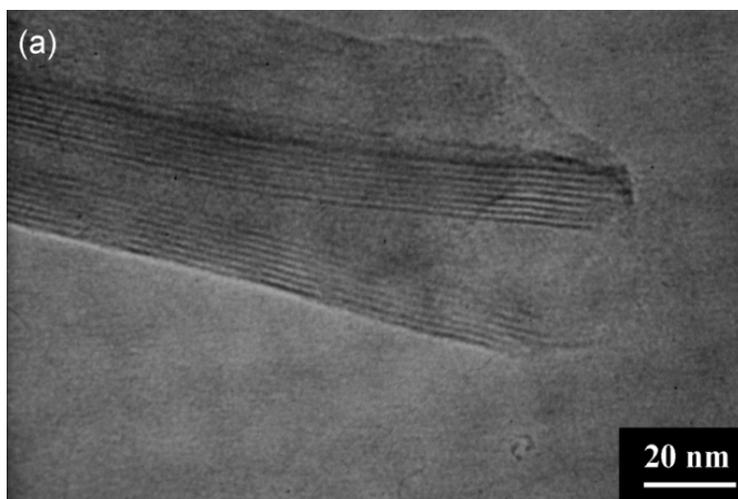
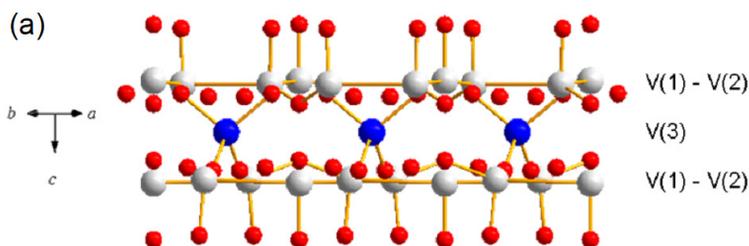


Figura 3. Arriba, modelo estructural de la capa de óxido de los nanotubos híbridos de óxido de vanadio/hexadecylamina. Abajo, microfotografía TEM. Las líneas oscuras muestran las paredes de óxido en los nanotubos multipared.

ii) Fabricación de nanohilos y nanotubos de óxidos por llenado de soluciones acuosas de metales de transición en membranas porosas (pueden ser de Mylar o de alúmina, las mismas que utilizamos en los procesos electroquímicos). Dentro de este punto contamos con diferentes nanotubos y nanohilos ferromagnéticos y magnetorresistivos de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, semiconductores

de TiO_2 , superconductores $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ y con separación de fases electrónicas $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$. Esta línea de trabajo se desarrolló en colaboración con la Dra. Gabriela Leyva, del Centro Atómico Constituyentes.

iii) Fabricación de nanotubos híbridos, compuestos por un óxido laminar y compuestos orgánicos que sirvan de soporte a la nanoestructura (*template*). En particular estamos fabricando y estudiando óxidos multipared (ver fig. 3) de VO_x y hemos utilizado bombas digestoras para el método de síntesis hidrotermal. Estos nanotubos están siendo caracterizados desde el punto de vista morfológico (TEM), microestructural (SAED), de composición (EDS y Activación Neutrónica) y magnético (EPR y susceptibilidad DC). Sabemos que los estados de oxidación de los átomos de vanadio presentes son: +4 (magnético) y +5 (no magnético). Estudiamos diferentes alternativas en forma sistemática para ver la influencia del *template* que separa los planos de VO_x y veremos si existe una correlación con la formación de dímeros magnéticos V-V formados por iones V^{4+} . Esta idea surge porque ya determinamos que utilizando distintos métodos de síntesis se obtienen distintas propiedades magnéticas, como así también al utilizar distintos *templates*. Los compuestos orgánicos utilizados hasta el momento han sido hexadecylamina y polianilina (polímero conductor que potencia las propiedades del V_2O_5 como cátodo de baterías de Li). Incorporamos aminas diferentes con mayor número de átomos de C en la cadena y de esta forma separar más aún los planos de VO_x . Por otro lado avanzamos en comprobar los efectos de la intercalación de metales de transición (Fe, Co y Ni) dentro del *template*, con la idea de disminuir la relación V^{4+}/V en los nanotubos ya que el V^{4+} es un contaminante para la aplicación de estos materiales como electrodos en pilas de Li. Esta línea de trabajo, cuya tesis doctoral y responsabilidad de llevarla adelante estuvo a cargo del Dr. Martín Saleta, la desarrollamos en colaboración con químicos de Brasil, el Dr. R. Torresi de la USP (*São Paulo*) y el Dr. Marcos Malta (*Universidade do Estado da Bahia*).

iv) Fabricación de muestras por técnicas de aerosol de soluciones. En la fabricación de muestras con microsferas de óxido o películas granulares, utilizamos la técnica

de pirolisis de aerosoles a partir de soluciones líquidas. Esta técnica, elaborada y diseñada por nuestro grupo, se montó adquiriendo ciertas piezas claves como los cabezales ultrasónicos, el generador de la señal de ultrasonido que alimenta a los cabezales, un horno tubular con controlador automático de temperatura, tubos de cuarzo para la cámara de reacción, flujímetros para regular el flujo de gases, bombas peristálticas, tres reguladores de presión, tubos de gas de Ar, N₂ y O₂. Por otro lado, se han fabricado en los talleres de nuestro laboratorio (por el técnico Rubén Benavides) las demás piezas de tornería y montaje: varilla porta-sustrato (con termocupla adosada para medir la temperatura del depósito), acoples para los tubos de cuarzo, la cámara para depósito de partículas, recipientes para la solución y sistemas de alimentación de líquido y gas.

El equipo (ver fig. 4) ha sido montado en el laboratorio de Química Gris en el edificio de la Salas Limpias del INN y probado exitosamente fabricando películas granuladas y micropartículas huecas. Su funcionamiento consiste en inyectar sobre una boquilla ultrasónica (SONOTEK) una solución química a través de una bomba peristáltica para controlar en forma exacta la dosificación y por ende el espesor de la película o cantidad de partículas. En este caso, tenemos dos boquillas, una que funciona a 120 kHz y otra a 48 kHz produciendo dos tipos diferentes de tamaño de gotas en el rango de los micrones. Estas microgotas que componen el aerosol son arrastradas por un flujo de gases en una cámara de reacción. Durante el trayecto, las gotas evaporan parte del solvente y llegan al sustrato (SiO₂, SrTiO₃, YSZO, MgO) el cual está a la temperatura de síntesis o de reacción. En esta instancia el solvente se termina de evaporar y se forma el compuesto. Con esta técnica fabricamos en nuestro laboratorio las películas porosas de La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃. En esta parte del trabajo han trabajado el Dr. Martín Saleta, la Dra. Mara Granada y el Dr. Carlos López.

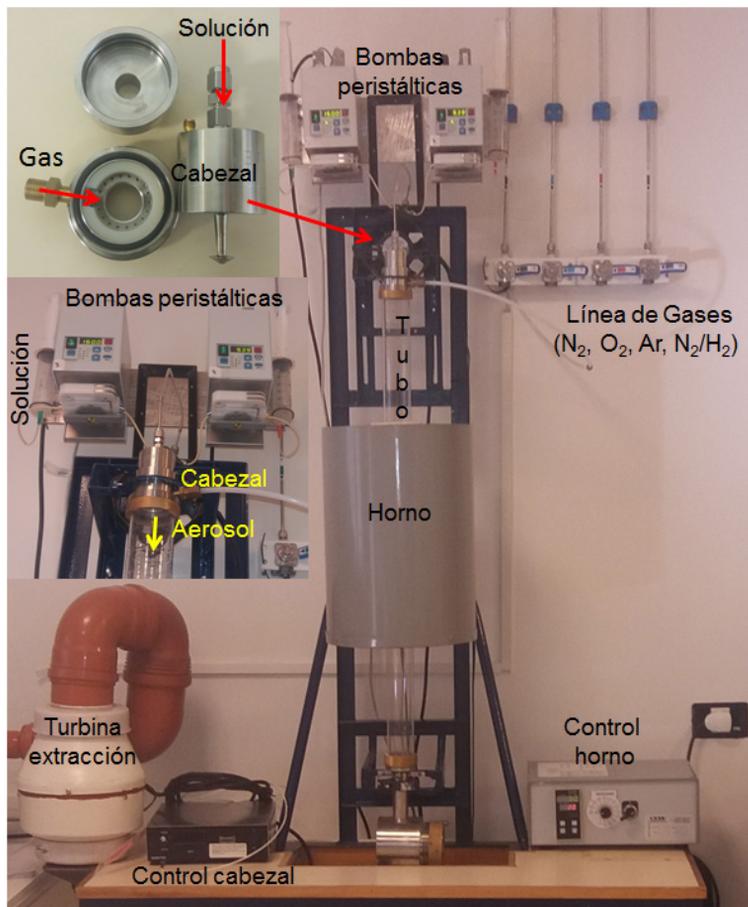


Figura 4. Equipo de fabricación de películas por técnicas de aerosolización montado en La Sala Gris de Química del edificio de las Salas Limpias del INN-CAB.

La técnica de pirolisis de aerosoles es ampliamente usada en la industria farmacéutica para hacer recubrimientos de medicamentos, y entre otras grandes ventajas podemos mencionar que pueden obtenerse pequeñas partículas con una importante esfericidad, en ciertas condiciones se consiguen estructuras huecas y es posible obtener distribuciones de tamaños angostas. Además, esta técnica permite conservar la estequiometría de los reactivos y cuenta con la facilidad de preparar óxidos complejos.

Por otro lado, la variante llamada *Metalorganic Aerosol Deposition* presenta una alternativa para fabricar películas de óxidos a bajo costo y de alta calidad compitiendo con otras como por ejemplo la técnica PLD (*Pulse Laser Deposition*).

El desarrollo completo de estas técnicas nos da la capacidad de generar películas de óxidos de alta calidad y bajo costo. Variando las condiciones de síntesis se pueden crecer películas en forma epitaxial, ideal para estudios básicos, o como electrodos para medir capacidad eléctrica en compuestos isoestructurales, o películas porosas, ideales para la fabricación de elementos sensores de gases o catalizadores por su gran área efectiva.

En ambos casos, lograr una película con la composición deseada, implica realizar varias pruebas para optimizar la composición de partida de la solución, y otras características como uniformidad de tamaño, soporte en matrices, etc. Una vez conseguidas las películas fabricadas por ambos métodos serán caracterizadas y estudiadas a través de las siguientes técnicas: difracción de rayos X, microscopía electrónica, microscopía de fuerza atómica y magnética, mediciones de propiedades magnéticas utilizando SQUID, VSM, EPR.

Caracterización morfológica, estructural, magnética, ferroeléctrica y eléctrica

En general, nuestras muestras fabricadas son sometidas a caracterizaciones físicas, por ejemplo por difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y por microanálisis elemental (EDS), con el fin de comprobar su estequiometría y estructura. El estudio de la morfología se realiza mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de alta resolución y cuenta con la asistencia de especialistas en microscopías electrónicas como lo son el Dr. Horacio Troiani y el Dr. Teobaldo Torres Molina. Estos estudios y caracterizaciones se realizan con el equipamiento de difracción de rayos-X, SEM y TEM disponibles en el Centro Atómico Bariloche.

A través de mediciones de susceptibilidad DC estudiamos el comportamiento magnético de estos materiales en función de temperatura y campo magnético aplicado. Se determinan las transiciones de orden magnético y las

características de este orden, tanto como su relación con las propiedades eléctricas del material. Estas mediciones se realizan en el magnetómetro VSM (magnetómetro de muestra vibrante) y cuando fuese necesario en el magnetómetro SQUID disponibles en el CAB. También existe la posibilidad de realizar estudios complementarios de Resonancia de Espín Electrónico (ESR), ya que en algunos casos con esta técnica se puede identificar el estado de oxidación de los iones magnéticos, observar señales de baja intensidad, detectar la coexistencia de dos fases diferentes o determinar la magnitud de la anisotropía magnética del sistema. También se encuentra disponible en el laboratorio de Resonancias Magnéticas del CAB un microscopio de fuerza magnética (MFM) que puede utilizarse para estudiar la topografía y características magnéticas de las películas fabricadas.

En vista de las nuevas capacidades técnicas incorporadas y la experiencia demostrada de nuestro grupo en el estudio y síntesis de óxidos, en los últimos años surgió el nuevo desafío más aplicado de estudiar las propiedades y materiales aplicables como sensores y/o detectores de compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Durante 2016/2017, tras la reincorporación del Dr. Saleta al grupo, ya como investigador luego de una estadía postdoctoral en la Universidad de Campinas y en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (Brasil), comenzamos a trabajar en la síntesis y caracterización del sistema $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, el cual posee propiedades magnéticas interesantes y es utilizado como sensor de gases y VOCs. En un primer lugar sintetizamos por el método de polimerización de los citratos la muestra $\text{Cr}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$, la cual posee un comportamiento antiferromagnético y una resistencia que puede modelarse según un modelo de pequeños polarones. Desde el punto de vista de su utilización como sensor, hemos obtenido respuesta a la humedad ambiente del aire y a la acetona (fig. 5).

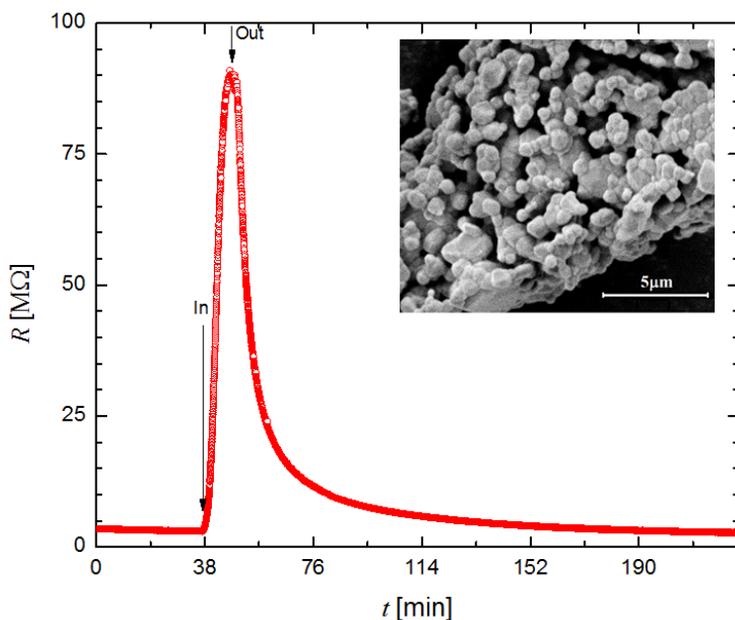


Figura 5. Variación de la resistencia eléctrica al inyectar 1300 ppm de concentración de vapor de acetona en la cámara de reacción. Recuadro: Imagen SEM de la muestra donde se observa una gran porosidad.

La caracterización de las propiedades de transporte eléctrico de un conjunto de nanoestructuras (pastilla prensada) o películas se realizará con el equipamiento disponible en el laboratorio. El grupo desarrolló equipamiento para medir resistividad en función de la temperatura ($4.2 < T(K) < 1000$) y del campo magnético (hasta 90 kOe), equipos para medir poder termoeléctrico (Seebeck) y capacidad eléctrica en función de la temperatura desde temperatura de He líquido (4.2K) hasta ambiente (300K). Para el montaje de estas facilidades se adquirieron ciertas componentes (electrómetro, fuente de corriente, nanovoltímetro, puente de capacitores, controladores de temperatura, etc.) y otras se han fabricado en los talleres de nuestro laboratorio y del CAB (termos, lanzas cableadas con cables coaxiales, conexiones de gases, vacío y recupe-

ración de He). Además el grupo cuenta con un analizador de impedancia, Agilent 4294A, que permite realizar espectroscopía de impedancia (40 Hz – 110 MHz). Esta última técnica es muy utilizada en los estudios de influencia del borde de grano en el transporte eléctrico. En nuestro grupo la hemos utilizado para estudiar la conductividad propia de material y el aporte del borde de grano en las perovskitas dobles $\text{Sr}_3\text{MnMo}_2\text{O}_9$ y $\text{Ba}_3\text{MnMo}_2\text{O}_9$ (López, 2016), en $\text{LaCo}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_3$ con diferente tamaño de grano (López, 2015) y en el composito $x[\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3]-(1-x)[\text{BiFeO}_3]$ (Tesis doctoral de Lohr, 2016).

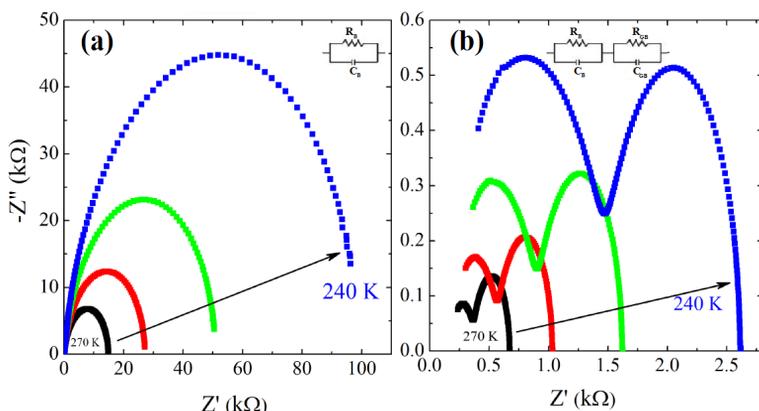


Figura 6. Espectros de impedancia en función de la temperatura de $\text{LaCo}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_3$ sintetizado a: a) 1200°C y b) 600°C (nanométrico). En la muestra a 1200°C (granos grandes), sólo se observaba la relajación *del estado masivo* (B) porque el efecto de borde de grano (GB) es despreciable. En cambio, en la muestra a 600°C se observan dos arcos asociados con los procesos de relajación del material en estado *masivo* (B) y en el borde de grano.

A modo de ejemplo, en la fig. 6 se muestran espectros de impedancia a diferentes temperaturas para el sistema $\text{LaCo}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_3$ con diferente tamaño de grano. Puede verse que en la muestra con mayor tamaño de grano (fig. 6a) la contribución del estado masivo domina el espectro ya que la contribución del borde de grano es despreciable. Por otro lado para la muestra con grano más pequeño (fig. 6b) la impedancia está fuertemente afectada por la

interface ya que esta no sólo posee la contribución del estado masivo, sino también posee la del borde de grano.

Por último, durante el transcurso de la tesis de doctorado del Dr. Javier Lohr (2012-2017) se han desarrollado capacidades para medir el acople magnetoeléctrico y propiedades ferroeléctricas en función de la temperatura. Estas permiten la medición de: (a) corriente piroeléctrica, (b) ciclos ferroeléctricos mediante un circuito Sawyer-Tower, (c) magneto capacitancia y (d) acople magnetoeléctrico. A modo de ejemplo en la fig. 7 se presentan fotografías de los portamuestras para medición de ciclos ferroeléctricos (curvas P vs E) y una medición de una muestra de BaTiO₃.

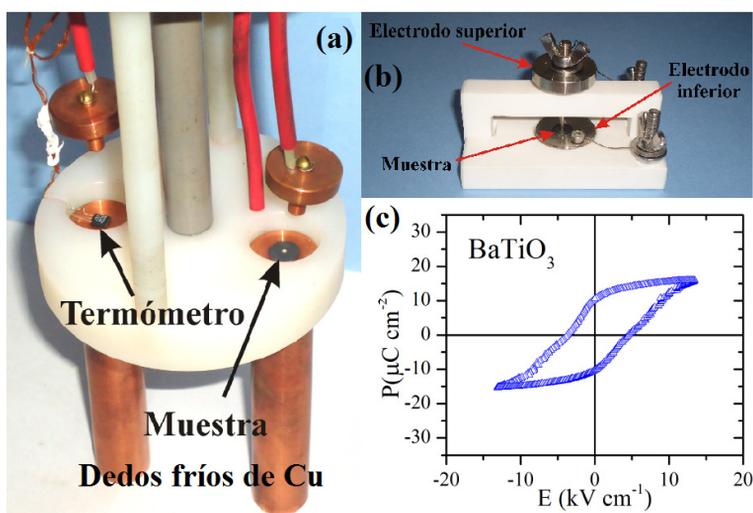


Figura 7. Portamuestras diseñados y construidos para las mediciones de curvas P vs E a: (a) bajas temperaturas (77 K a temperatura ambiente). (b) alta temperatura (temperatura ambiente a 900 K). (c) Curva P vs. E (ciclo ferroeléctrico) de BaTiO₃ medida a $f = 100$ Hz y a temperatura ambiente utilizando el portamuestra de alta temperaturas.

Nanomanipulación y Transporte eléctrico en una sola nanoestructura in situ y ex situ.

Para realizar experimentos, en particular con una única nanoestructura con bordes de grano y corroborar que el desorden estructural observado en estos genera la forma-

ción de juntas aislantes y consecuentemente el transporte eléctrico mediado por efecto túnel, utilizamos un sistema ampliamente conocido por nosotros como son las perovskitas $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$.

Contamos actualmente con nanotubos y microesferas huecas fabricados por el grupo y por colaboradores con un diámetro externo de 800 nm y 5-8 mm de longitud y 10-13 mm de radio respectivamente. Hemos mostrado que las paredes de ambos están formadas por agregados de partículas de unos 25 nm de diámetro (ver fig. 8a), que las mismas son monodominios magnéticos y que interactúan débilmente entre sí (en forma dipolar). Esto es debido a la existencia de una «capa magnéticamente muerta» que rodea a cada una de las partículas, cuyo efecto es inhibir el mecanismo de intercambio directo (ver Figs. 8b y 8c). Más recientemente, hemos corroborado que la capa externa de las partículas que conforman las paredes de los nanotubos está desordenada estructuralmente y por ende esto afecta el magnetismo del sistema. En este caso lo hace con consecuencias importantes, ya que el 30% del material está ocupando esta capa externa de los nanogranos, de unos 2 nm de espesor. La interacción dipolar contribuye al cambio de dirección de los momentos magnéticos favoreciendo una configuración de equilibrio denominada «*fanning*». En ciertos nanotubos, que a temperatura ambiente presentan un estado ferromagnético, encontramos que existe una anisotropía de forma a lo largo del tubo que permite alinearlos ante la presencia de un campo magnético y resulta ser aproximadamente un orden de magnitud menor que la de los granos que componen el nanotubo.

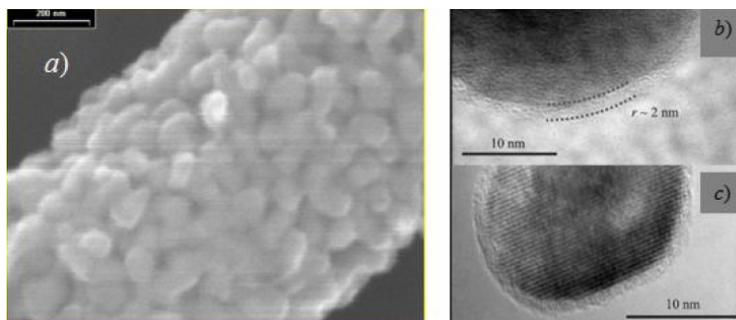


Figura 8 a) detalle de los granos en la pared de un tubo, b y c) detalle de la capa magnética muerta con desorden estructural.

En la actualidad, una parte importante de los esfuerzos del grupo se orientan a la obtención de resultados sobre propiedades físicas de una sola nanoestructura aislada. Logramos medir ciclos de histéresis y magnetización como función de la temperatura en sólo dos nanotubos y comparar estas medidas con los resultados que obtuvimos en muestras con polvos de estos. Lo máximo que nos habíamos aproximado a unos pocos elementos fue estudiando por resonancia ferromagnética las anisotropías presentes en cadenas de cientos de nanotubos ferromagnéticos alineados. Sin embargo, la medición de las propiedades eléctricas de un único nanotubo resultó ser una tarea difícil y ardua con magros resultados. La realización mediante técnicas de litografía electrónica de los contactos sobre la nanoestructura acarreó un sinnúmero de problemas experimentales. Podemos decir que, hasta ahora, el éxito relativo en este campo ha estado limitado por la manipulación bajo un microscopio óptico de los nanotubos de mayor diámetro y longitud excluyendo la manipulación de partículas, tubos e hilos de dimensiones menores. Sin embargo, gran parte de los inconvenientes experimentales logran subsanarse con la reciente incorporación del nanomanipulador que trabaja dentro de un SEM y que permite colocar nanoestructuras individuales sobre contactos eléctricos o sobre un sensor magnético y así poder caracterizarlas en función de la temperatura y el campo magnético.

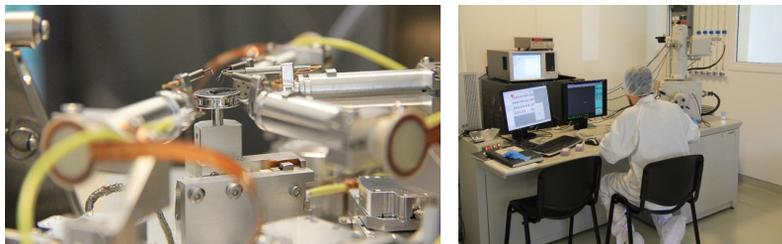


Figura 9. Izq.: Detalle de la platina que va en la cámara del microscopio electrónico, donde están las 4 puntas de prueba del nanomanipulador y sus actuadores piezoeléctricos. Der.: Microscopio SEM con Nanomanipulador. Sala limpia del INN-CAB.

La evolución de la línea de trabajo que llevamos adelante en los últimos 15 años nos planteó la necesidad de medir las propiedades físicas de una sola nanoestructura y en el caso de las propiedades eléctricas nos llevó a la necesidad de incorporar una herramienta adecuada para manipular mecánicamente objetos a escala nanoscópica, capaz de mover nanoestructuras de un sitio a otro, permitiendo construir distintos arreglos de objetos y haciendo viable la realización de medidas de las propiedades físicas de los materiales a escala nanoscópica. En particular, satisfacer la necesidad de medir sus propiedades eléctricas *in situ* (dentro del SEM) a través de una electrónica adicional. Esta herramienta es el Nanomanipulador (ver fig. 9), que ha sido adquirido con fondos de un PAE-PME de la ANPCyT a cargo del Dr. Rodolfo Sánchez como titular del Proyecto «*Visualización, Manipulación y Caracterización Física en la Nanoescala*». El equipo está en funcionamiento desde mayo de 2009. Si bien contamos con el microscopio SEM, este también es utilizado como herramienta de litografía electrónica, por lo que el tiempo de acceso que tenemos disponible para el uso del nanomanipulador es de aproximadamente un 25%.

El nanomanipulador consta de una platina con 4 pequeños brazos robóticos (basado en picomotores y actuadores) comandados alternativamente con un joystick, y se pueden acercar 4 puntas de prueba de tungsteno. Estas puntas, a través de una sistemática laboriosa deben ser tratadas para evitar la formación de una capa de óxido

en su superficie y que estas no adicionen una resistencia espuria de contacto afectando así la resistencia real que se busca medir. Las puntas de tungsteno (de alrededor de 50 nm en su extremo) permiten tocar y medir las propiedades eléctricas de la nanoestructura: nanotubo, esfera, barra, etc., (ver fig. 10) o de un circuito constituido por un arreglo de dos o más elementos. El costo de las puntas es de alrededor de 50 dólares cada una, y por semana de operación se utilizan entre 16 y 20. Alternativamente, contamos con un potencióstato/galvanostato electrónico (el mismo que utilizamos para fabricar los nanohilos metálicos) y comenzamos a fabricar nuestras propias puntas de prueba, ya que hay que adelgazarlas hasta el diámetro final deseado mediante corrosión química controlada. La Técnica en química Virginia Tognoli se especializó en la puesta a punto de la preparación de las puntas de prueba del nanomanipulador.

Conceptualmente, la cámara del microscopio electrónico de barrido permite obtener simultáneamente la imagen del objeto y del trabajo realizado en tiempo real. El microscopio tiene una cámara de 800 cm³ y conectores pasantes para conectar la electrónica del equipamiento. Nuestro microscopio consta también de una bomba turbomolecular para evitar condensación de aceite en el dispositivo y contamos además con un sistema, recientemente adquirido, que mediante un plasma elimina los residuos carbonosos y otros remanentes que quedan en la cámara del microscopio. Estos residuos sobre la superficie de trabajo suelen impedir el movimiento de los nano-objetos y/o introducir una resistencia de contacto importante entre las puntas. Como mencionamos anteriormente, este equipo además cuenta con la instrumentación necesaria para medir curvas I-V a través de un dispositivo de caracterización eléctrica Keithley SCS 4200 con resolución en el rango de los fA y nV, lo cual nos permite medir resistencias hasta del orden de TΩ. Además, tenemos un capacitómetro de ultra alta precisión a 1 kHz y un analizador vectorial para realizar medidas en frecuencia.

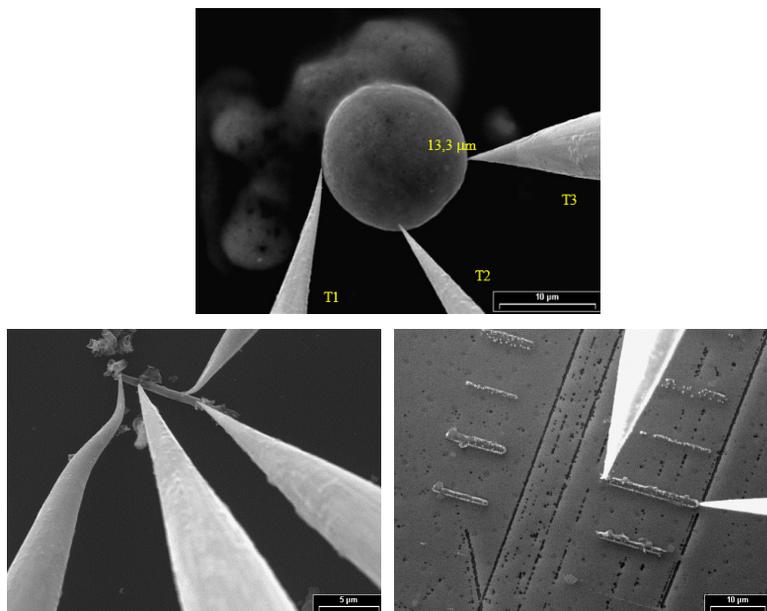


Figura 10. Contacto con las puntas de prueba del nanomanipulador sobre una microesfera hueca granular de manganita, un nanotubo granular de 8 μm del mismo material y barritas de un semiconductor de MnAs crecido sobre GaAs[100] cortesía de la Dra. Laura Steren y del Dr. Martín Sirena.

Los primeros resultados obtenidos por nuestro grupo incluyeron mediciones de curvas corriente – voltaje (I-V) sobre un importante número de nanotubos y/o esferas para tener una estadística confiable y/o seleccionar aquellos objetos más representativos. Las curvas I-V nos brindan información sobre el mecanismo de transporte de estas nanoestructuras. Estimamos que la capa externa de los granos que forman las paredes de los tubos es responsable de las curvas I-V no lineales observadas previamente en nanopartículas compactadas con electrodos macroscópicos. Consideramos que estas regiones desordenadas magnética y estructuralmente conforman juntas aislantes o barreras que afectan el transporte eléctrico. En este contexto, la conducción eléctrica es mediada por el efecto túnel y estimamos que al menos unas cien barreras son atravesadas por los electrones, permitiéndonos estimar el valor de resistencia aportado por cada una

de ellas. Además, medidas preliminares indicarían que podríamos observar fenómenos de túnel cuántico y/o efectos como los producidos por barreras del tipo Schottky, los cuales pueden originar asimetría en las curvas I-V.

Por otro lado, la caracterización *in situ* de nanoestructuras nos permite conocer la respuesta con diferentes campos eléctricos aplicados y su comportamiento con temperatura en el rango experimental que nos permite variar una celda de Peltier (-50° C a 150° C).

El nanomanipulador nos permite:

i) manipular objetos unidimensionales para colocarlos sobre electrodos previamente fabricados o ponerlos sobre un dispositivo que nos permita sensar alguna propiedad (por ejemplo un oscilador de paletas para medir la magnetización de uno de los entes en forma aislada).

ii) ensamblar dos o más objetos nanoestructurados para formar dispositivos artificiales.

iii) medir las curvas características de corriente-voltaje y su dependencia con la temperatura.

Con respecto a este último punto, nos permite caracterizar un único nanotubo o nanohilo y estudiar cómo son afectadas las propiedades de resistividad y capacidad eléctrica de nanoestructuras por los efectos de tamaño, superficie e interacciones involucradas. Para ello estudiamos óxidos con forma de nanohilos o nanotubos que presentan diferente orden magnético (ferro, antiferro y ferrimagnético) y características eléctricas (metal, semiconductor, aislante) como nanotubos y nanohilos ferromagnéticos y magnetorresistivos de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, semiconductores de TiO_2 , superconductores $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, óxidos con separación de fases electrónicas $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$, híbridos de óxido de vanadio (VO_x) con aminas primarias y cobaltitas laminares.

En particular, mostramos un estudio de nanohilos de plata (Lohr, 2017), fabricados en la Sala Gris de Química del INN-CAB por el Dr. Eduardo Martínez.

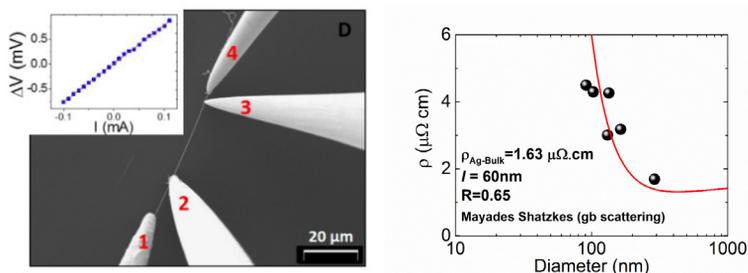


Figura 11. Contacto con las cuatropuntas de prueba del nanomanipulador sobre un nanohilo de plata. Sobre las puntas 1 y 4 pasa la corriente y sobre las 2 y 3 se mide la caída de voltaje eléctrico, graficada en el recuadro. Der: Línea es el modelo de Mayades Shatzkes y los puntos son las medidas de diferentes nanohilos con diferentes diámetros.

Sobre las puntas 1 y 4 (ver fig. 11) pasa la corriente eléctrica y sobre las 2 y 3 se mide la caída de voltaje eléctrico, la cual es graficada en el recuadro. De la pendiente de la recta, que muestra el comportamiento lineal óhmico esperado para un conductor metálico, se puede sacar información de la resistividad eléctrica, la cual es graficada en la fig. 8 a la derecha en función del diámetro de los nanohilos de plata medidos. Los datos experimentales pueden describirse por modelo de Mayades Shatzkes que, además de tener en cuenta el tema del confinamiento espacial (reducción del diámetro en la escala nanométrica), considera el aporte a la resistividad eléctrica de los bordes de granos o cristalitas de plata que forman el nanohilo. Es una evidencia de que el nanohilo es policristalino.

La manipulación *in situ* también permite hacer montajes de nanoestructuras sobre contactos previamente realizados y podemos llevar la muestra a un crióstato para medir su resistividad eléctrica en función de temperatura y en función de campo magnético. Para realizar estudios de las propiedades eléctricas *ex situ*, el punto de partida es tener asegurada la conductividad eléctrica de los objetos y/o dispositivos. Una vez que esto está garantizado, podemos sacarlos del interior de la cámara del microscopio y llevarlos a alguno de los diversos equipos con los que cuenta el CAB. Disponemos de un crióstato que opera desde 4K hasta 300 K y que consta de una bobina superconductora de 9 Teslas. Además de este último, dispo-

nemos de otros equipos que permiten realizar mediciones de magnetorresistividad a bajo campo y además con rotación angular. Podemos medir la capacidad eléctrica con un puente de capacidades de ultra alta precisión y la dependencia en frecuencia de la resistividad eléctrica, lo que nos permite observar fenómenos no-lineales.

Conclusiones

Como ya mencionamos, uno de los objetivos generales del grupo es dominar la nanomanipulación y caracterización eléctrica *in situ* y explorar la capacidad de los elementos nanoestructurados como componentes en dispositivos artificiales como válvulas de espín, transistores o memorias de acceso rápido y/o sensores con una tecnología alternativa de bajo costo. Esta no es una tarea sencilla y conlleva un alto riesgo en cuanto al éxito de este punto, pero creemos que es un planteo original y un desafío necesario que debemos llevar adelante. Los pasos que hemos dado nos llevan a otro punto específico, no menos complejo, que es estudiar el efecto de los bordes de grano e interfaces sobre la polarización de la corriente y la acumulación de espines y de carga en diferentes nanoestructuras.

En términos generales, podemos mencionar que dominamos los campos de: síntesis de los elementos nanoestructurados; caracterización morfológica, estructural, eléctrica, ferroeléctrica y magnética; caracterización eléctrica *in situ* utilizando el nanomanipulador; y caracterización eléctrica y magnética *ex situ* para hacer medidas en función de temperatura y campo magnético.

Con esta metodología y capacidad de trabajo estudiamos fenómenos físicos en nanoestructuras que involucran el transporte eléctrico por efecto túnel a través de juntas aislantes; la influencia de la interfaz óxido/material orgánico sobre el transporte eléctrico en nanotubos híbridos y los diferentes problemas que ocurren en la interfaz óxido/electrodo de una sola nanoestructura individual, incluyendo electrodos que tienen la capacidad de polarizar en espín la corriente eléctrica.

SÁNCHEZ, Rodolfo D.

Doctor en Física. Investigador Principal CONICET / Investigador CNEA / Profesor Asociado Instituto Balseiro / Director Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CNEA-CONICET). Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Bariloche, Argentina.
E-mail: rodolfosanchez@cnea.gov.ar

Bibliografía

Curiale, Carlos J. (2008). Nanohilos y nanotubos magnéticos: Preparación, caracterización microestructural y estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas. Tesis Doctoral Instituto Balseiro – Univ. Nacional de Cuyo. <https://ricabib.cab.cnea.gov.ar/75/>

Lohr, Javier H. (2017). Propiedades eléctricas y magnéticas en óxidos multiferroicos y en materiales nanoestructurados. Tesis Doctoral Instituto Balseiro – Universidad Nacional de Cuyo. <https://ricabib.cab.cnea.gov.ar/642/>

Niebieskikwiat, Darío (2003). Separación de Fases Electrónicas en $\text{Pr}(\text{Ca},\text{Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$ y Magnetoresistencia Túnel en $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Tesis Doctoral Instituto Balseiro – Universidad Nacional de Cuyo. <https://ricabib.cab.cnea.gov.ar/17/>

Saleta, Martín E. (2011). Nanoestructuración y Magnetismo de Planos y Partículas de Óxidos Formando Nanotubos y Esferas Huecas. Tesis Doctoral Instituto Balseiro – Universidad Nacional de Cuyo. <https://ricabib.cab.cnea.gov.ar/323/>

Sánchez, Rodolfo D. y Zysler, Roberto D. (2005). Magnetismo de sistemas nanoscópicos, algunas aplicaciones. *Revista Ciencia Hoy*, Volumen 15, N° 85. <https://www.cienhoy.org.ar/ch/ln/hoy85/magnetismo.htm>