UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
DE INGENIEROS DE TELECOMUNICACIÓN

**DISPOSITIVOS DE CRISTAL LÍQUIDO DOPADOS CON
NANOPARTÍCULAS**

NANOPARTICLE-DOPED LIQUID CRYSTAL DEVICES

TESIS DOCTORAL / Ph.D. THESIS

Autor: AMANDA GARCÍA GARCÍA

Ingeniera Superior en Telecomunicación

Master en Tecnologías y Sistemas de Comunicaciones –

MsC in Technologies and Systems of Communications

Co-Director: JOSÉ MANUEL OTÓN SÁNCHEZ

Doctor en Ciencias Químicas – Ph.D. in Chemistry

Co-Director: MORTEN ANDREAS GEDAY

Doctor en Ciencias Físicas – Ph.D. in Physics

2016

DISPOSITIVOS DE CRISTAL LÍQUIDO DOPADOS CON NANOPARTÍCULAS

NANOPARTICLE-DOPED LIQUID CRYSTAL DEVICES

AUTOR/AUTHOR: Amanda García García

Ingeniera Superior en Telecomunicación –

M.Sc. Eng. in Telecommunication

Master en Tecnologías y Sistemas de Comunicaciones –

MsC in Technologies and Systems of Communications

Co-DIRECTOR/SUPERVISOR: José Manuel Otón

Doctor en Ciencias Químicas – Ph.D. in Chemistry

Co-DIRECTOR/SUPERVISOR: Morten Andreas Geday

Doctor en Ciencias Físicas – Ph.D. in Physics

Departamento de SEÑALES, SISTEMAS Y RADIOCOMUNICACIONES

El Tribunal de Calificación, compuesto por:

PRESIDENTE: _____

VOCAL: _____

SECRETARIO: _____

VOCAL SUPLENTE:

Acuerda otorgar la CALIFICACIÓN de: _____

Para Ana.

“No message could have been any clearer
(If you wanna make the
world a better place
take a look at yourself and
then make the change.
You gotta get it right,
while you got the time
'cause when you close your heart
then you close your...)
You can't close your...
your mind!”

Michael Jackson (1958-2009).
Man in the mirror.

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a J.M. Otón, mi co-director de tesis, permitirme entrar en su grupo de investigación y mostrarme la ciencia de los cristales líquidos además de tantas otras cosas, tanto en lo personal como en lo profesional. Me llevo lecciones tuyas para siempre, porque solo él y nadie más que él me las podía haber enseñado; word incluido☺. A M.A. Geday, mi otro co-director de tesis, su extrema (y a veces dolorosa :-P) sinceridad y sus constantes “lo haces tú sola” que me han hecho espabilar a pasos de gigante y aprender tanto (¡LabView!). A Xabi por sus constantes “momentos bricomanía” que han sacado a más de uno de un apuro y por su apoyo en las cuestiones de impedancia. Gracias por ser el apoyo *telequil* entre tanto físico y químico. A Bea y Charlie, por las risas de las cervezas y otras enseñanzas del tipo “manual para sobrevivir en Polonia”. A “Loles” por pedirme siempre la sonrisa y por esas minilecciones de CorelDraw/Matlab. A Susana por sacarnos siempre del apuro administrativo y sus constantes frases de ánimo. A Nour y Eva, mis maestros principales de la cámara limpia. Sin las lecciones de Nour no habría podido desarrollar muchas de las ideas que se me han pasado por la cabeza ni haber solucionado tantos problemas que se me han presentado. Sin Eva no habría aprendido tanto del poder de la química, de la paciencia, del powerpoint, del cañón de electrones, de Japón ni del chocolate XD. A los niños que han pasado (Fer, Gippini, Unai, Karel, Rodri) porque siempre me contagiaban su optimismo. A Ana Rosa, compañera y apoyo moral dentro y fuera del despacho. A Pode, *McMardigan* y su frase “Amanda, vente a Cambridge conmigo” y por todo lo que vendría después. Gracias por Cambridge, Londres, Varsovia, Ámsterdam y Ankara. Gracias por ejercer a veces de voz de la conciencia. Faltó Praga... lo dejamos para otra ocasión ¿ok? Eso sí, sin chistes malos, por favor :-P.

Quiero agradecer a todos y cada uno de los compañeros de la U. Carlos III el haberme tratado como a una *Charlie* más, con tanto respeto y caballerosidad. A J.F. Algorri por sus preguntas fastidiosas que tanto han mejorado este trabajo y por responder siempre a una llamada de socorro a la velocidad del rayo. Pero sobre todo quiero agradecer a otro de mis maestros, R. Vergaz, sus lecciones, su paciencia y su implicación. Gracias por estar al otro lado del correo electrónico, por cada uno de los momentos delante del analizador de impedancias, por hacerme reír con el bote de indio, por escuchar y por las miradas que lo dicen todo. Gracias por los *pseudodominions* y los *índices Hamanda*. Ufff... que poco faltó. Espero que este sea el comienzo de una gran amistad.

I would like to thank A.Marino for inviting me to Naples, the best city in the world. This goes also to Teresa and Vlodimyr. Great questions, great ideas, great measurements, great notes, great group. I would also like to thank to G. Zito, one of the most wonderful researcher that I have ever met. Thank you for showing me that a different approach to research is possible. Thank you for enhancing my research methods. I am really lucky that I had the opportunity to work at your side. Finally I would like to thank Roberta Carusso, *la mia mamma*. Thank you for changing my life. I thank the city of Naples for making me feel the happiest person in the world for 30 days.

Je voudrais remercier à tous les collègues du Laboratoire Charles Coulomb (Univ. Montpellier 2) pour les sourires, les leçons du français, les nuits du Quiiiiiz, la musique jazz d'ambient au laboratoire, les messages (que j'encre encore reçois malgré le temps!) A F. Torres por las lecciones Raman y el apoyo venezolano/castellanoparlante. Je voudrais remercier à Ivan son cadeau. Ça été un simple geste qui m'a donné beaucoup de choses. Je voudrais remercier spécialement à D. Coursault, la femme blue, "l'élégance personnifiée", pour toutes les leçons de la recherche, du français, de parisiennes et de la vie. Vous êtes une grand collègue. Je voudrais nous retrouver bientôt, dans la recherche ou devant un morceau de fromage. Finalement, à C. Blanc, pour ses leçons des nanotubes et de la vie en France. Merci pour être avec moi pendant tout le temps que j'ai été à Montpellier et tes messages que j'ai reçu après. Merci pour tes leçons de «comment faire une présentation orale», ta sourire, pour la phrase «ok... je vais te laisser réfléchir. Je serai au bureau si tu me demandes » et pour confier à moi et à mes idées folles.

Gracias a J. De Frutos por estar siempre dispuesto a darme apoyo y unas clases rápidas de espectroscopía de impedancia. Gracias por la cantidad de dibujos que has hecho para que comprendiera tantas cosas. De igual forma me llevo un caluroso recuerdo de F. Cebollada, que siempre estaba dispuesto a ayudar con herramientas y aparatos de medidas. Gracias por nuestras interesantes conversaciones sobre viajes y otras culturas.

Quiero agradecer a los compañeros del otro pasillo que con su "me alegro mucho por ti" cambiaron muchas cosas. Thanks COST - colleagues for coming to my talks and paying attention (most of you :-P), for showing me your country habits, and your lovely words and research ideas after every talk.

A M.G. por nuestros momentos a solas delante del ordenador. Gracias por impulsar mis dedos a teclear esta tesis. Gracias por darme un símbolo de superación. *'Cause I believe in a world where we all belong and I'm so tired to seein' every good man gone.*

A la *familia urbana* que me ha apoyado tanto este tiempo. A los SantaMaris, a los de Sanfer, a Garion, a Feeeer, a Adri (espero que pertenezcamos al grupo del 44% algún día), a Javi H., a la Isa, a Cris Barcelona, a Marina... Sin embargo, quiero nombrar especialmente a V. Moreno, que ha sido tan buena amiga durante esta tesis. Gracias por quererme tanto a

pesar de la distancia y de los continuos viajes que nos convertían en Lady Halcón. A pesar de la distancia, amigas.

A mi familia. A M, a T y a B, por ser las luces que siempre iluminan un camino oscuro. Gracias por no dejar de sorprenderme y por hacerme consciente de lo que se esconde tras esa mirada. A Álex, por enseñarme tantas cosas; tus lecciones artísticas, culinarias, frikis y personales impagables. A mis padres. A mi madre por la tortilla de patatas que siempre tiene lista, ya sea para reír o llorar. Por darme su amor incondicional y la sabiduría femenina que nos caracteriza. A mi padre por una de las lecciones más importantes de mi vida: “Amanda, lee”. Sin eso no estaría yo aquí siendo quien soy, con todas las cosas que tengo en la cabeza y con una tesis en las manos. Es imposible cuantificar la de problemas e interrogantes que no se habrían solucionado durante esta tesis de no haber recibido esa orden-consejo. Al final se ha convertido en un arma de doble filo, pero ese riesgo existía. Gracias por enseñarme tanto y por no domar del todo al potro salvaje. Os quiero.

A mis cuatro abuelos, de cuya tesis solo conocí el último capítulo, pero de la que nunca me atreví a preguntar las conclusiones. Mis padres me dieron la vida, pero vosotros me enseñasteis a vivirla.

Y por último a la más importante y a la más grande: a Ana Campoy. Mi socia, mi alma gemela, la mejor maestra y la más importante. Gracias por estar CADA SANTO DÍA. Siempre serás la Candela de esta Pepa, aunque muchas veces se intercambien los papeles. Recuerda: *la pluma es más fuerte que la espada*. Ojalá nos bajemos juntas, dentro de muchos años, del tren cogidas del brazo. Te quiero.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	IX
ÍNDICE DE TABLAS	XV
ÍNDICE DE FIGURAS	XVII
ACRÓNIMOS	XXIII
ABSTRACT.....	1
RESUMEN.....	5
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	11
1.1. NANOTUBOS DE CARBONO	14
1.1.1. NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED SIMPLE (SWCNTs)	15
1.1.2. NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE (MWCNTs)	18
1.1.3. SÍNTESIS DE CNTS	19
1.2. DOPADO DE CL CON CNTS	21
1.2.1. LOS CRISTALES LÍQUIDOS.....	22
1.2.2. DOPADO DE CL CON CNTs: ESTADO DEL ARTE.....	28
1.2.3. APLICACIONES	34
1.3. OBJETIVO Y ESTRUCTURA DE LA TESIS	35
1.3.1. OBJETIVO DE LA TESIS.....	35
1.3.2. ESTRUCTURA DE LA TESIS.....	37
CAPÍTULO 2: DISEÑO Y FABRICACIÓN	39
2.1. CÁMARA LIMPIA.....	40
2.2. PROTOCOLO DE FABRICACIÓN DE CÉLULAS DE CL.....	43
2.2.1. CORTE Y LIMPIEZA DE VIDRIOS	43
2.2.2. PROCESO DE FOTOLITOGRAFÍA.....	44
2.2.3. DEPOSICIÓN DE LAS CAPAS DE ALINEAMIENTO.....	47
2.2.4. DEFINICIÓN DEL ESPESOR Y ENSAMBLAJE DE LA CÉLULA	49
2.2.5. LLENADO DE LA CÉLULA Y COLOCACIÓN DE CONTACTOS.....	51
2.3. FABRICACIÓN DE MEZCLAS DE CL CON CNTS	52
2.3.1. TOXICIDAD, MANIPULACIÓN Y TRATAMIENTO DE RESIDUOS EN EL USO DE CNTs	52
2.3.2. PROTOCOLO DEL DOPADO DE CL CON CNTS.....	54

CAPÍTULO 3: MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	57
3.1. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA	57
3.1.1. DISPERSIÓN MOLECULAR Y MECANISMOS DIELECTRICOS.....	61
3.1.2. ADQUISICIÓN DE LAS MEDIDAS DE IMPEDANCIA.....	64
3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	66
3.2.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN DE LOS CNTs.....	68
3.2.2. ADQUISICIÓN DE MEDIDAS RAMAN	71
3.2.3. ESPECTRÓMETROS RAMAN UTILIZADOS	72
CAPÍTULO 4: DOPADO DE CLS POSITIVOS CON NANOTUBOS DE CARBONO	75
4.1. ESTUDIO ELECTROÓPTICO	76
4.1.1. CURVA DE TRANSMISIÓN.....	77
4.1.2. EFECTO MEMORIA	78
4.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA.....	84
4.2.1. ESTUDIO DE IMPEDANCIAS CON DOPADO MWCNT.....	86
4.2.2. CIRCUITO EQUIVALENTE	89
4.2.3. ESTUDIO DE IMPEDANCIAS CON DOPADO SWCNT	94
4.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN	96
4.3.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN EN IR.....	98
4.3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN EN EL VISIBLE	102
4.4. RESUMEN DEL CAPÍTULO.....	106
CAPÍTULO 5: DOPADO DE CLS NEGATIVOS CON NANOTUBOS DE CARBONO .	109
5.1. CÉLULAS DE CL NEGATIVO CON ALINEAMIENTO HOMOGÉNEO.....	111
5.1.1. ESTUDIO DE IMPEDANCIAS EN FASE NEMÁTICA	112
5.1.2. ESTUDIO DE IMPEDANCIAS EN FASE ISÓTROPICA	114
5.1.3. ESTUDIO CON ESPECTROSCOPIA RAMAN	116
5.2. CÉLULAS DE CL CON ALINEAMIENTO HOMEOTRÓPICO	123
5.2.1. CARACTERIZACIÓN ELECTROÓPTICA	125
5.2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	126
5.3. RESUMEN DEL CAPÍTULO	128
CONCLUSIONS	129
FUTURE LINES.....	131
BIBLIOGRAFÍA	133

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Métodos de síntesis para cada tipo de CNT	21
Tabla 2: Alineamiento y método de deposición de los materiales usados como capa de alineamiento.	43
Tabla 3: Centrifugado de las capas de alineamiento homogéneo. El tiempo incluye la aceleración	48
Tabla 4: Temperatura y tiempo de curado de las capas de alineamiento homogéneo.	48
Tabla 5: Detalles de los SWCNTs y MWCNTs utilizados	55
Tabla 6: Detalles de los CLs utilizados	55
Tabla 7: Características de las células en el dopado de CL positivo-CNTs. Estudio de impedancias.	86
Tabla 8: Variación de los elementos del CEE con la tensión aplicada a la célula de CL no dopada.	91
Tabla 9: Variación de los elementos del CEE con la tensión aplicada a la célula de CL-MWCNT.	92
Tabla 10: Características de las células CL positivo –SWCNTs para Espectroscopía Raman IR.	98
Tabla 11: Características de la célula SWCNT-CL positivo. Espectroscopía Raman en el visible.....	102
Tabla 12: Características de las células de CL negativo con alineamiento homogéneo.....	111
Tabla 13: Características de las células de CL negativo con alineamiento homeotrópico.....	124

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Nanohilos de oro (gold nanowires) dispersos en tolueno.	12
Figura 2: Representación esquemática de un FET fabricado con un CNT.....	13
Figura 3: Dispersión de CNTs (de color negro) en tolueno (incoloro).	13
Figura 4: Sumio Ijima (1939-), descubridor de los CNTs.....	14
Figura 5: Vectores que definen la quiralidad de un SWCNT.....	15
Figura 6: Representación de los tipos de nanotubos.a) zig-zag, b) armchair, c) quiral. Ilustración creada a partir de la referencia [190].....	16
Figura 7: Esquema de los vectores quirales definidos por los índices Hamada (n, m) para diferentes SWCNTs. Las circunferencias indican los CNTs que son semiconductores, mientras que los círculos indican los metálicos.....	17
Figura 8: Esquema de síntesis por evaporación láser.....	19
Figura 9: Esquema del método de síntesis por arco eléctrico.....	20
Figura 10: Esquema de síntesis por CVD.	20
Figura 11: Esquema de la reorientación de CNTs por medio del CL. (Caso CL nemático positivo). Al aplicar el campo eléctrico las moléculas de CL cambian su orientación de homogéneo a homeotrópico. Se contempla que los CNTs presentes siguen la misma reorientación.....	21
Figura 12: Diagrama esquemático de los parámetros para definir el orden orientacional del CL.....	22
Figura 13: Representación de los ejes de anisotropía.....	23
Figura 14: Índice de refracción detectado cuando a) la polarización de la luz es paralela al eje director (n_e) y b) cuando es perpendicular (n_o).....	24
Figura 15: Diagrama de la reorientación de un CL positivo por acción del campo eléctrico con alineamiento homogéneo y frotado antiparalelo. a) Ausencia de campo eléctrico: las moléculas se encuentran colocadas paralelas a los sustratos. b) Aplicación del campo eléctrico: las moléculas se reorientan perpendiculares a los sustratos. Las más próximas a los sustratos, debido a la fuerza de anclaje, no varían su orientación.....	27
Figura 16: Hipótesis barajada por los investigadores. Se detecta la reorientación del CNT gracias al cambio en la conductividad del sistema.....	28
Figura 17: Teoría de percolación: tamaño del CNT. (a) CNTs lo suficientemente cortos podrán reorientarse y realizar las conexiones entre los electrodos. (b) La longitud excesiva de los CNTs provocaría que no se puedan mover ni reorientar para formar los caminos eléctricos.....	31
Figura 18: Teoría de percolación: concentración (a) A concentraciones muy bajas (0,001%wt) los cambios en la conductividad serán prácticamente inexistentes. Sin embargo, (b) excederse en el límite de percolación (0,25%wt), producirá conexiones permanentes o aglomeraciones de CNTs que originan una estructura óhmica homogénea. Esto produce que el	

material deje de comportarse como un dieléctrico y pase a ser un conductor.....	32
Figura 19: Esquema de formación de pseudodominios nemáticos. Las líneas discontinuas amarillas indican la frontera entre las moléculas de CL ancladas y el resto de moléculas del CL.	33
Figura 20: Estructura del sistema propuesto para conectar entre sí dos electrodos coplanares por reorientación de CNTs en CL basado en la configuración de conmutación “in-plane”. Para aislar los electrodos se debe colocar entre ellos una capa de material aislante.....	34
Figura 21: Estructura general de la célula de CL propuesta para realizar este trabajo. La gran novedad es la utilización de un material conductor (PEDOT:PSS) como capa de alineamiento. (Caso de célula de CL nemático positivo).....	36
Figura 22: Estructura y comportamiento con el campo eléctrico aplicado de una célula de CL.	39
Figura 23: Plano de la cámara limpia del CEMDATIC	41
Figura 24: Esquema de fabricación de células de CL empleado en esta tesis.	42
Figura 25: Esquema del proceso de fotolitografía.....	44
Figura 26: Máscaras de los electrodos empleadas en el proceso de fotolitografía. Con cada conjunto se pueden fabricar cuatro monopixel de 1cm ²	45
Figura 27: Elementos que forman la frotadora y esquema de funcionamiento.	48
Figura 28: Esquema de la evaporación de SiO ₂ por bombeo de electrones.....	49
Figura 29: Colocación de los sustratos y adhesivo para el ensamblado de la célula (frotado antiparalelo).....	50
Figura 30: Grado de toxicidad dependiendo del tamaño, forma y tipo de nanotubo en relación al fullereno.	53
Figura 31: Gafas de protección, guantes de nitrilo y mascarilla de seguridad para la manipulación de CNTs.....	53
Figura 32: Representación en diagrama de Bode de la impedancia de una resistencia y un condensador ideal en módulo y fase. Nótese que los ejes del módulo y de la frecuencia están en escala logarítmica.....	59
Figura 33: Circuito ejemplo para la representación en diagrama de Cole-Cole de la impedancia.....	59
Figura 34: Representación de la variación del diagrama de Cole-Cole del circuito propuesto en el ejemplo. (a) Los valores más cercanos al origen del eje de abscisas tienen una frecuencia mayor que los más alejados. Al incrementar el valor de R ₂ , el semicírculo adquiere un diámetro mayor. (b) La disminución del valor de C provoca que el valor de Z (a una misma frecuencia) se desplace hacia la derecha del eje Z', cerrándose cada vez más el arco hasta completar el semicírculo.....	60
Figura 35: Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia y mecanismos dieléctricos asociados.....	62
Figura 36: Representación de la ecuación de Debye para la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica.....	63
Figura 37: Circuito equivalente de Debye. El número de ramas R-C ₂ conectadas en paralelo será el mismo que el número de constantes de tiempo de relajación disponga el dieléctrico.....	64
Figura 38: Señal de excitación diseñada especialmente para la adquisición de las medidas de impedancia.	65
Figura 39: Diagrama de los principales tipos de dispersión.	67

Figura 40: Espectro Raman de CNTs con indicación de las principales bandas. El espectro es una adaptación de la referencia [173].....	68
Figura 41: Gráfica de Kataura, en la que se aprecia las bandas de absorción E_{11}^S , E_{22}^S , E_{11}^M , E_{33}^S (S-semiconductor; M-metálico).	69
Figura 42: Espectro Raman de SWCNT, MWCNT, grafito policristalino y de grafito HOPG (High Oriented Pyrolytic). Figura extraída de [178].....	70
Figura 43: Esquema de incidencia de la luz sobre la muestra en el estudio con espectroscopía Raman.....	71
Figura 44: Espectro Raman de SWCNTs excitados con 3 láseres de diferentes longitudes de onda [178]	72
Figura 45: Esquema del sistema de microscopio confocal WiTec alpha300	73
Figura 46: Esquema interno del Espectrómetro Raman Bruker RFS100 FT	74
Figura 47: Esquema de la reorientación del CL y de los CNTs con la aplicación del campo eléctrico (CL positivo y PEDOT:PSS)	76
Figura 48: Esquema del montaje de la medida de transmisión	76
Figura 49: Transmisión de las células de CL sin dopar y dopadas con CNTs.....	77
Figura 50: Efecto memoria en células de CL positivo dopadas con MWCNT. Las moléculas no adoptan la orientación horizontal inicial ya que el aspecto de la célula en la zona activa (magenta) no ha recobrado su color original (verde).	78
Figura 51: Desplazamiento de los máximos de transmisión cuando se produce el efecto memoria. En el estado inicial (todas las moléculas con orientación horizontal) el máximo de transmisión es a 576nm (verde). Debido al efecto memoria (E.M) el máximo de transmisión se desplaza (420nm) y se introduce uno desde el IR (700nm). La superposición de ambos produce el color magenta observado en las muestras.	79
Figura 52: Carta de Michel-Levy o de birrefringencia. La línea negra horizontal marca la intersección con los valores de birrefringencia para una cavidad de espesor de 12 μ m.	80
Figura 53: Efecto memoria. Célula de CL-MWCNT con concentración 0,025%wt. La aparición de los puntos de color magenta indica la presencia del efecto memoria.	82
Figura 54: Efecto memoria en la mezcla CL-MWCNT con concentración 0,01%wt (a) evaporado el tolueno y (b) sin evaporar. Los puntos blancos de las fotografías son los puntos de color magenta de las imágenes registradas a color.	82
Figura 55: Efecto memoria en de la mezcla CL-MWCNT (0.01%wt) con tolueno (a) después de señal sinusoidal de 22Vp y 10kHz y después de (b) señal sinusoidal de 22Vp de 100Hz. Los puntos blancos se corresponden con los puntos color magenta de las fotografías a color.....	83
Figura 56: Parámetros de la estructura de la célula de CL. Equivalente a condensador.	84
Figura 57: Secuencia de señales de polarización en las medidas de impedancia.	86
Figura 58: Evolución de la impedancia con la reorientación de las moléculas de CL (0V, 3Vp y 8Vp) en células de CL no dopadas y dopadas con MWCNTs.....	87
Figura 59: Estudio de la reversibilidad de las células de CL no dopadas y dopadas con MWCNTs. Medida a 0V inicial tras la excitación de 3Vp y de 8Vp.....	88
Figura 60: Circuito equivalente propuesto.....	89

Figura 61: Medidas (símbolos) y aproximación del CEE (línea) de la célula de CL no dopada	90
Figura 62: Medidas (símbolos) y aproximación del CEE (línea) de la célula dopada con MWCNTs.....	91
Figura 63: Evolución de las resistencias del CEE durante la secuencia de excitación de la célula de CL dopada con MWCNTs (símbolos en color) y sin dopar (símbolos en escala de grises). El valor de R_4 presentado a 8Vp es una estimación, ya que parte de los elementos circuitales desaparecen. A 8Vp el CEE del sistema es el representado bajo la leyenda.....	94
Figura 64: Impedancia de la célula de CL positivo dopada con SWCNTs (Diagrama de Bode).....	95
Figura 65: Diferencias en la organización de una célula de CL dopada con MWCNTs o SWCNTs (hipótesis).....	96
Figura 66: Esquema de incidencia de la polarización del haz de luz monocromático sobre una molécula de CL y un SWCNT.....	97
Figura 67: Esquema de la variación de intensidad del espectro Raman detectado dependiendo de la orientación del SWCNT respecto a la polarización del haz de luz incidente.....	97
Figura 68: Espectro Raman IR de la célula vacía (tonos verdes) y llena con el CL (naranja y rojo). Diferencias entre la luz incidente polarizada en V y H.....	99
Figura 69: Espectro Raman IR de células dopada y no dopada-6290. Orientación homogénea inicial (OV)	100
Figura 70: Espectro Raman IR de la reorientación del CL a homeotrópico (10Vp).....	100
Figura 71: Secuencia de excitación para el estudio de espectroscopía Raman IR para células de SWCNTs-CL positivo.....	101
Figura 72: Cambio de orientación a homeotrópico. (a) Espectro Raman IR de células de CL dopado y no dopado. (b) Ampliación de la zona de $1500-2000\text{ cm}^{-1}$	101
Figura 73: Estudio de reversibilidad (a) Espectro Raman IR de células dopada y no dopada. (b) Ampliación de $1500-2000\text{ cm}^{-1}$	102
Figura 74: Espectro Raman en el visible (532nm) del CL positivo (MLC-6290-000) y de los SWCNTs.....	103
Figura 75: Estudio del alineamiento mediante espectroscopía Raman en el visible. CL no dopado y agregación (agreg) de SWCNT.....	103
Figura 76: Evolución del espectro Raman en el visible de SWCNT-CL positivo con la aplicación del campo eléctrico.....	104
Figura 77: Comparación medidas de la intensidad Raman en IR y de impedancia de la célula de SWCNTs-CL positivo.....	105
Figura 78: Esquema del comportamiento de la célula de CL negativo dopado con CNTs y PEDOT:PSS como capa de alineamiento. Debido a la capa de alineamiento utilizada, las moléculas de CL no van a variar su posición con la aplicación del campo eléctrico.	110
Figura 79: Célula de CL negativo alineada con PEDOT:PSS entre polarizadores cruzados.....	111
Figura 80: Impedancia de la célula de CL negativo sin dopar con alineamiento homogéneo (fase nemática). No existe variación de la impedancia con la tensión aplicada.....	112
Figura 81: Impedancia de la célula de SWCNTs-CL negativo con alineamiento homogéneo (fase nemática). Con la aplicación del campo eléctrico la	

impedancia disminuye. El comportamiento eléctrico equivalente pasa de capacitivo a resistivo a bajas frecuencias.....	113
Figura 82: Evolución de la impedancia con la tensión a frecuencias fijas de la célula de SWCNTs-CL negativo con alineamiento homogéneo (fase nemática).....	114
Figura 83: Impedancia de la célula de CL negativo sin dopar (fase isotrópica). No hay variación en la impedancia con la aplicación del campo eléctrico.....	115
Figura 84: Evolución de la impedancia con la tensión a frecuencias fijas de la célula de SWCNTs-CL negativo en fase isotrópica.....	116
Figura 85: Espectros Raman (532nm) del CL negativo (MLC-6608-000) y los SWCNTs utilizados.....	117
Figura 86: Espectro Raman (532nm) del CL negativo dopado con SWCNTs, introducido en la célula de CL con capa de alineamiento PEDOT:PSS.....	117
Figura 87: Apariencia de la superficie a (a) 0V, (b) 5.5Vp y a (c) 0Vp después de aproximadamente 5 min de excitación. El cuadro delimita un área en la que en el estado inicial (a) no se divisan CNTs. Con la acción del campo eléctrico (b) aparecen cuatro puntos blancos (los CNTs), pero solo uno de ellos vuelve a desaparecer una vez suprimido el campo (c).....	118
Figura 88: Distribución de las moléculas de CL alrededor del CNT (a) 0V y a (b) con campo eléctrico (hipótesis).....	119
Figura 89: Evolución del espectro Raman del CL-SWCNT con la aplicación del campo eléctrico. La señal Raman de los CNTs disminuye con la tensión confirmando la reorientación de los CNTs paralelos a la dirección del campo, mientras que la del CL se mantiene constante. Las fotografías corresponden a la variación en la apariencia de la superficie bajo estudio para cada tensión.	120
Figura 90: Detección de la tensión de conmutación de los SWCNTs (espectroscopía Raman). La intensidad Raman varía cuando se alcanza un valor en la tensión de entre 2 y 2,5Vp.....	121
Figura 91: Variación de la amplitud del pico G de los SWCNT y del pico 1440cm^{-1} del CL con el tiempo aplicando una señal de polarización entre 0V y $11V_{\text{rms}}$	122
Figura 92: Variación de la superficie de la muestra con la aplicación de la tensión a 10Vp. El espaciador tiene $8,25\mu\text{m}$ de diámetro. El recuadro muestra la variación del scattering producida por una aglomeración de CNTs.....	123
Figura 93: Célula de CL negativo alineada con SiO_2 entre polarizadores lineales cruzados. Pretilt aproximado, 50°	123
Figura 94: Esquema de funcionamiento de la célula de SWCNTs-CL negativo alineada con SiO_2 (homeotrópica). Con la aplicación del campo eléctrico las moléculas de CL se orientan de forma homogénea.	124
Figura 95: Curva de transmisión de las células de CL negativo con alineamiento homeotrópico.....	126
Figura 96: Variación del espectro Raman con el campo eléctrico de SWCNT-CL negativo en las células de alineamiento homeotrópico.....	126
Figura 97: Variación de la amplitud del pico G (1585cm^{-1}) y del pico del CL (2820cm^{-1}) con el tiempo al aplicar una señal entre 0 y $10V_{\text{rms}}$	127

ACRÓNIMOS

AC	<i>Alternative Current</i>
CA	Corriente Alterna
CC	Corriente Continua
CEE	Circuito Eléctrico Equivalente
CNT	Nanotubo de carbono – <i>Carbon nanotube</i>
CL	Cristal Líquido
CVD	Deposición por vapor químico
DC	<i>Direct Current</i>
DWCNT	Nanotubo de carbono de pared doble
HEPA	<i>High Efficiency Particulate Air</i>
IR	Infrarrojo
ITO	Óxido de estaño e indio
LC	<i>Liquid Crystal</i>
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i>
MWCNT	Nanotubo de carbono de pared múltiple
NP	Nanopartícula
OSA	Analizador de Espectros Ópticos
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilendioxitiofeno) poli(estirensulfonato)
RBM	<i>Radial Breathing Mode</i>
SWCNT	Nanotubo de carbono de pared simple

This Ph.D. work is focused on the study of doping conductive and semiconductive nanoparticles in liquid crystal (LC) material and the reciprocal interaction between the matrix and the nanoparticles.

Doping with nanoparticles modifies a number of fundamental properties of many materials. Specially, carbon nanotubes (CNTs) are anisotropic particles that can change the LC electrical and optical properties depending on the relative orientation of the CNT with the applied electric field. CNTs are elongated nanoparticles formed from one to several rolled-up graphene sheets. They have anisotropic properties. For example, the CNT conductivity is higher along the longitudinal axis than in the transversal. Furthermore, the electronic transport occurs without scattering, enabling the CNT to carry high currents with essentially no heating. Due to their anisotropic properties, controlling CNTs alignment opens up a way to change the LC properties at will. This means that a new devices generation could be created, such as electrically controlled switches, or improve the performance of current LC devices.

Conductivity differences between CNT-doped and undoped LC cells have been reported. The studies show that the CNT-doped LC cell conductivity is higher when the LC molecules are in homeotropic alignment than in homogeneous. This suggest that the increase in the conductivity is related with CNT reorientation from planar (i.e. the longitudinal axis parallel to the plates that form the LC cell electrodes) to vertical position (i.e., longitudinal axis perpendicular to the plates) following the LC molecules reorientation. According to this observation, authors suggest that LC alignment and reorientation properties may regulate the orientation of dispersed CNTs. Nevertheless, studies have showed that CNTs can change their orientation by an applied electric field in an isotropic medium. Therefore, LC reorientation might not be the actual cause of this reorientation. Furthermore, LC cells manufactured in the LC-CNT mentioned studies did not guarantee electrical continuity between the LC-CNT media and the electrodes. This puts the previous studies conclusions in doubt. Due to these divergences, the mechanism behind the CNT orientation and conductivity variation must be studied in depth. The CNT reorientation and the LC-CNT iteration are the main focus that this Ph.D. work attempt to clarify. Undoped and CNT-doped LC cells have been studied using different characterization methods and LC alignment conditions.

Description of the system

A typical LC cell is formed by two parallel plates with conductive inner surfaces, located at a few μm to each other the electrodes. The LC is sandwiched between the plates, and a preferred molecular orientation is induced by previous surface conditioning. In this work polyimide and PEDOT:PSS were used for provide homogeneous alignment. Silicon dioxide, SiO_2 , deposited by e-gun evaporation at 50° was used to promote homeotropic alignment. Two LCs have been used in this work. One has positive dielectric anisotropy (the LC molecules director reorients parallel to the electric field propagation) and the other one has negative anisotropy (the director reorients perpendicular to the electric field). The combination of the two dielectric anisotropy possibilities with the three alignment layers allows many different LC reorientation possibilities.

The impedance study demands a LC cell structure which guarantee the electrical continuity between the media (undoped LC or CNT-doped LC) and the electrodes. Polyimide acts as isolating layer, hindering eventual CNT-derived conductivity effects. PEDOT:PSS has a remarkably higher conductivity than polyimide, what is essential to keep electrical continuity across the layer. Therefore, LC-cells using PEDOT:PSS as alignment layer have been specially designed to study the system by the impedance spectroscopy. In addition to the LC cell structure design, several methods of creating CNT dispersions in LCs have been studied.

Characterization methods

The impedance study was carried out using an impedance analyzer. The electric field parameters applied to the cell play an important role as well. Direct current (DC) voltage leads to electrolytic degeneration of the LC cell by ion generation and migration, and eventual adsorption of the charges onto the alignment layers. A special alternative current (AC) signal has been programmed to avoid this issue. DC bias has been substituted by a low frequency (1 Hz) AC square wave to which the low amplitude AC probe voltage signal is added up. Being a square signal, reorientation of the LC is minimally affected by polarity changes; yet sampling is performed near the end of every cycle to allow the LC to stabilize further.

Raman studies have been confirmed and complemented the conclusions extracted by the impedance spectroscopy studies. Due to the anisotropic properties of CNTs, the Raman intensity detected along the longitudinal axis is higher than the intensity along the transversal axis. Thus, changes in the CNT Raman spectrum intensity indicates a variation in the CNTs orientation.

Results and discussion

In relation to the electro-optical characterization, the CNT-doped positive LC cells show an interesting memory effect previously detected by other researches using negative LCs in the dispersion. The active area (i.e. the cell surfaces withstanding the applied electric field) does not show a reversible behavior once a high electric field is applied. This effect and his reversibility have been studied in this work. It is concluded that CNTs do not recover their original alignment once the driving voltage has been applied. LC molecules stuck on the CNT surfaces do not recover their homogeneous alignment either. This cause the observed alignment irregularities.

The impedance study has covered the conductivity variation of the samples. As a LC cell is formed by two parallel electrodes with a dielectric material between them (the LC), it may be described as a capacitor in impedance terms, whose capacitance depends on the dielectric permittivity of the LC. The presence of CNTs in the LC media, being conductive nanoparticles, may change the impedance of the system. Their reorientation from planar to perpendicular to the substrates (i.e., the longitudinal axis is perpendicular to the electrodes) may be detected as a LC-CNT cell conductivity increases, as the charge transport between the electrodes is favored along the CNT longitudinal axis. CNTs may even form conductive paths connecting the electrodes. This effect would lead to a dramatic impedance decrease (i.e. conductivity increase) and drastic changes of the equivalent electrical behavior. The system will change from a capacitor to a resistor behavior due to the possible direct electrodes connection. Undoped LC cells are equivalent to a capacitor for each driving voltage value. The capacitance varies according to the electric field due to the two dielectric permittivity values of the molecules. CNT-doped LC cells behave as a capacitor when no electric field has been applied. Nevertheless, the system conductivity increases when the electric field is applied to the cell. The electrical equivalent behavior turns from a capacitor to a resistor and is not reversible once the unbiased state has been recovered.

An electric equivalent circuit (EEC) has been designed to study in depth the impedance response. Each component of this circuit is linked to a different physical parameter of the samples. The variation of these components with the driving voltage provides information about changes in the inner structure of the sample (i.e. reorientation of LC molecules and CNTs) and other physical phenomena. The study shows that CNTs change their orientation from planar to perpendicular position according to a gradual increase of the voltage. At saturation voltage (LC molecules are in a completely vertical position) the impedance behavior is dominated by the electrodes resistivity. So, the CNTs could connect the two electrodes.

The impedance system behavior is not reversible. The EEC parameters variation study suggests that CNTs do not recover their original planar alignment. Furthermore, the study shows that many LC molecules are stuck on the blocked CNT surfaces. This corresponds to the conclusion deduced in the memory effect study.

The Raman study widens and confirms the conclusion drawn in the impedance study. Raman measurements show that CNTs are dispersed with the longitudinal axis in the same direction as the filled flow. At initial unbiased state, many of them are completely invisible (covered for perfectly aligned LC molecules), only detected thanks to the detection of their characteristic Raman signal. The results have showed that the CNTs change their reorientation according to the electric field applied to the cell. The CNT-Raman signal intensity varies gradually with the driving voltage. This study confirms the hypothesis considered about the irreversible impedance behavior. It has been detected that many CNTs remain in a vertical or half-way position once the driving voltage has been turned off. Consequently, the electric transport is favored by the longitudinal axis of CNTs blocked in vertical position. This increases the global conductivity and contributes to the irreversible behavior.

Results are substantially the same when CNTs are dispersed in positive and negative LC studied by impedance and Raman spectroscopy. The conductivity increases when the LC reorients from homogeneous to homeotropic alignment (positive LC) but also when the LC remains in an homogeneous alignment. LC cells with a negative nematic LC homogeneously aligned were designed. These cells do not reorient when an electric field is applied perpendicularly to the substrates, and consequently do not assist the CNT reorientation change. This demonstrates that LCs bound to CNTs may be present, but their effect is negligible compared to the electric field effect. Raman measurements show that CNTs reorient to homeotropic alignment when the electric field was applied to the sample. Therefore, reorientation is mainly due to the electric field action and not to the reorientation properties of LCs. Nevertheless, the LC seems to influence the voltage threshold that defines when the CNTs reorientation is possible. The impedance study using CNT-doped LC cells in isotropic phase has showed that the increase in the conductivity happens at voltage values lower than in nematic phase. The LC viscosity could interfere in the reorientation increasing the voltage value at the CNTs change their position from parallel to perpendicular.

Esta Tesis Doctoral se centra en el estudio del dopado de cristal líquido (CL) con nanopartículas conductoras y semiconductoras y en su interacción mutua.

El dopado con nanopartículas modifica muchas propiedades de los materiales. Concretamente, los nanotubos de carbono (CNTs) han demostrado ser nanopartículas anisótropas capaces de cambiar propiedades eléctricas y ópticas de los CL dependiendo de la orientación relativa del CNT con la aplicación del campo eléctrico. Los CNTs son nanopartículas alargadas formadas a partir de una o varias láminas de grafeno enrolladas concéntricamente. Tienen propiedades anisótropas. Por ejemplo, la conductividad de los CNTs es mayor a lo largo del eje longitudinal que del eje transversal. Además, el transporte eléctrico se lleva a cabo sin *scattering*, permitiendo que el CNT transporte altas corrientes sin que haya calentamiento. Debido a sus propiedades anisótropas, controlar el alineamiento que tiene un CNT dentro del CL, abre la posibilidad de cambiar las propiedades de éste a voluntad. Esto conllevaría el desarrollo de una nueva generación de dispositivos, como interruptores eléctricamente controlados, o mejorar el funcionamiento de los dispositivos de CL actuales.

Las diferencias de conductividad entre células de CL dopadas y no dopadas con CNTs ya han sido investigadas con anterioridad. Los estudios muestran que la conductividad en células dopadas con CNTs es mayor cuando las moléculas de CL se encuentran alineadas homeotrópicamente que en homogéneo. Esto hace suponer que el incremento en la conductividad está relacionado con una posible reorientación de los CNTs de una posición paralela a los sustratos, que forman la célula de CL, a perpendicular siguiendo la reorientación de las moléculas del CL. De acuerdo a estos resultandos, los autores han sugerido que las propiedades de alineamiento y reorientación propia de los CL podría regular la orientación de los CNTs dispersos en ellos. Sin embargo, otros estudios han mostrado que CNTs dispersos en medios isótropos pueden cambiar su orientación por la aplicación del campo eléctrico. Por lo tanto, las fuerzas de anclaje de las moléculas de CL pueden no ser la causa real que origine esta reorientación. Además, las células de CL fabricadas en los estudios con CL-CNT mencionados no garantiza la continuidad eléctrica entre el medio y los electrodos del sistema. Esto hace que las conclusiones extraídas de los estudios previos queden en entredicho. Debido a esto, resulta oportuno estudiar en profundidad el mecanismo que hay detrás de la orientación del CNT y las razones que hay

dentro de la variación en la conductividad del sistema. La reorientación de los CNTs en CL y su interacción mutua constituyen los focos principales de estudio de este trabajo.

Para llevarlo a cabo, se han estudiado células de CL dopadas con CNTs y sin dopar utilizando diferentes metidos de caracterización y condiciones de alineamiento

Diseño y fabricación

Una célula de CL está formada por dos sustratos paralelos, separados una pequeña distancia (algunos μm), recubiertos en su cara interna, por una capa conductora formando los electrodos. El CL se encuentra entre estos dos sustratos y su orientación molecular está inicialmente inducida por el acondicionamiento de las superficies de los sustratos. En este trabajo se ha depositado poliimida y PEDOT:PSS para originar el alineamiento homogéneo. Se ha depositado dióxido de silicio (SiO_2) por bombeo de electrones para alinear el CL homeotrópicamente induciendo 50° de *pretilt*. Se han utilizado dos CL. Uno de ellos tiene anisotropía dieléctrica positiva (el director de éstas moléculas se orienta paralelo a la dirección de propagación del campo eléctrico) y el otro es de anisotropía dieléctrica negativa (el director se orienta perpendicular al campo eléctrico). La combinación de estos dos CLs con anisotropía dieléctrica distinta y las tres capas de alineamiento permite fabricar células de CL con distintas posibilidades de reorientación.

El estudio de impedancias implica que la estructura de la célula de CL debe garantizar la continuidad eléctrica entre el medio (CL líquido dopado con CNTs o sin dopar) y los electrodos. La poliimida actúa como una capa aislante dificultando esta continuidad. El material PEDOT:PSS presenta una conductividad más elevada que la poliimida. Por lo tanto, se han diseñado células de CL usando PEDOT:PSS como capa de alineamiento y así poder llevar a cabo el estudio por espectroscopía de impedancia de forma correcta. Además del diseño de las células de CL, también se han estudiado distintos métodos de dispersión de CNTs en CL.

Métodos de caracterización

El estudio de impedancias se ha llevado a cabo haciendo uso de un analizador de impedancias. Los parámetros que definen la señal eléctrica que es aplicada a las células juegan un papel muy importante. Aplicar señales en corriente continua (CC) origina la acumulación de cargas en los electrodos de la célula y la degeneración del CL. Para esta ocasión, se ha programado en el analizador una señal en corriente alterna (CA) y así evitar estos efectos. La polarización del dispositivo en CC ha sido sustituida por una señal

cuadrada a baja frecuencia (1Hz) sobre la que se ha añadido otra señal AC de poca amplitud. Al ser una señal cuadrada, la reorientación del CL no se ve afectada por las cargas. La toma de medidas se ha realizado cerca del final de cada ciclo de la señal para asegurar que el sistema estaba estabilizado.

El estudio de espectroscopía Raman ha confirmado y añadido información a las conclusiones extraídas de las medidas de espectroscopía de impedancia. Debido a las propiedades anisótropas de los CNTs, la intensidad de la señal Raman detectada es mayor cuando el eje longitudinal está siendo excitado que cuando se excita el transversal. Por tanto, el cambio de la intensidad del espectro Raman indica la variación de la orientación de los CNTs.

Resultados

Los estudios realizados durante la caracterización electro-óptica de las células de CL positivo dopado con CNTs revelaron un *efecto memoria* anteriormente detectado por otros investigadores pero, en su caso, utilizando un CL negativo. El área activa (la superficie de la célula que ha sufrido el efecto del campo eléctrico) no presenta un comportamiento reversible una vez suprimido el campo eléctrico. Este efecto y su reversibilidad han sido estudiados en este trabajo. Se concluye que los CNTs no vuelven a su alineamiento original una vez que el campo eléctrico ha sido aplicado a la célula. De igual forma, las moléculas de CL adheridas a la superficie del CNT no vuelven al alineamiento homogéneo original. Esta es la razón de las irregularidades observadas en el alineamiento.

El estudio de impedancia trata aspectos relacionados con la variación de la conductividad. Dado que una célula de CL está formada por dos electrodos paralelos con un material dieléctrico entre ellos (el propio CL), se puede describir al sistema como un condensador, en términos de impedancia, cuya capacidad depende de la permitividad dieléctrica del CL. La presencia de CNTs en el medio CL, al ser nanopartículas conductoras, puede cambiar la impedancia del sistema. La reorientación de los CNTs desde una posición paralela a los sustratos a perpendicular (con el eje longitudinal del CNT perpendicular a los electrodos) puede ser detectado como un incremento en la conductividad de la célula ya que el traspaso de cargas entre los electrodos se ve favorecido a lo largo del eje longitudinal de los CNTs. A su vez, los CNTs pueden formar redes conductoras que conecten los dos electrodos. Este efecto puede desencadenar en una disminución del valor de la impedancia y cambiar drásticamente el comportamiento eléctrico equivalente. El sistema pasará de comportarse como un condensador a comportarse como una resistencia debido a la posible conexión entre electrodos.

Las células de CL no dopadas se han comportado como un condensador a todas las tensiones de excitación. El valor de la capacidad varía de acuerdo al campo eléctrico aplicado debido a los dos valores de permitividad dieléctrica que presentan las células de CL nemático. Las células de CL dopadas con CNTs se comportan como un condensador cuando el campo eléctrico aún no ha sido aplicado. Sin embargo, la conductividad del sistema aumenta al aplicar campo eléctrico. El comportamiento eléctrico equivalente pasa de ser el de un condensador a ser el de una resistencia. Este efecto no es reversible una vez se ha recuperado el estado de reposo.

Se ha diseñado un circuito eléctrico equivalente (CEE) para estudiar más en profundidad la respuesta en impedancia del sistema. Cada componente del circuito está íntimamente relacionado con un parámetro físico presente en las células. La variación de estos elementos con el voltaje aplicado proporciona información sobre los cambios que se producen dentro de la estructura (como la reorientación de las moléculas de CL y los CNTs) y otros fenómenos físicos. El estudio muestra que los CNTs han cambiado su orientación de homogénea a perpendicular de acuerdo a un incremento gradual del campo eléctrico. A la tensión de saturación (a la cual las moléculas de CL se encuentran en posición vertical) el valor de la impedancia lo constituye únicamente la resistividad de los electrodos. Por tanto, los CNTs podrían estar conectando los dos electrodos. El estudio de variación de los elementos del CEE indica que los CNTs no vuelven a su alineamiento homogéneo original. Además, el estudio muestra que algunas moléculas de CL están ancladas a la superficie de estos CNTs. Esto se corresponde con la conclusión propuesta durante el estudio del *efecto memoria*.

El estudio con espectroscopía Raman amplía y confirma las conclusiones extraídas en el estudio de impedancias. Las medidas muestran que los CNTs se han dispersado de forma que el eje longitudinal se encuentra en la misma dirección que el flujo de llenado de la célula. En un estado inicial sin señal de polarización aplicada, muchos CNTs son invisibles al microscopio (recubiertos por moléculas de CL perfectamente alineadas) y solo son detectados gracias a que aparece su señal Raman en el medidor. Los resultados han mostrado que los CNTs cambian su orientación en función del campo eléctrico aplicado a la célula. La intensidad de la señal Raman de los CNTs varía de forma gradual con la señal eléctrica aplicada. Este estudio confirma las hipótesis barajadas anteriormente en cuanto al comportamiento irreversible de la impedancia. Se ha detectado que muchos CNTs permanecen en su alineamiento vertical o incluso en una posición intermedia una vez la señal de excitación ha sido suprimida. Gracias a esto, la transmisión de cargas eléctricas se ve favorecida por el eje longitudinal de los CNTs que han quedado bloqueados en la posición vertical. Esto aumenta la conductividad global y contribuye a que el comportamiento no sea reversible.

Los resultados son substancialmente los mismos para en las células de CL con anisotropía dieléctrica positiva y negativa, tanto para el estudio en impedancias como de espectroscopía Raman. La conductividad aumenta cuando el CL se reorienta de su posición homogénea a homeotrópica (CL positivo) pero también lo hace cuando el CL se mantiene estático en su posición homogénea. Se diseñaron unas células en las que el CL negativo estaba inicialmente alineado homogéneamente, por lo que no se iba a producir reorientación cuando el campo eléctrico fuera aplicado perpendicular a los sustratos. Esto muestra que la presencia de moléculas de CL unidas a los CNTs, pero su efecto es insignificante en comparación a la que presenta el campo eléctrico. Las medidas por espectroscopía Raman revela que los CNTs se reorientaban homeotrópicamente cuando el campo eléctrico era aplicado a la célula. Por tanto, la reorientación de los CNTs es posible por la acción del campo eléctrico y no a las propiedades de reorientación de los CLs. Sin embargo, el CL parece influir en el valor del voltaje que es necesario aplicar para que la reorientación se produzca. El estudio de impedancias utilizando células de CL dopadas con CNTs pero con el CL líquido en fase isotrópica ha mostrado que el incremento de la conductividad ocurre a un valor de señal de excitación menor que cuando se encuentra en fase nemática. La viscosidad del CL puede interferir en la orientación incrementando de esta forma el valor del voltaje al cual los CNTs cambian su posición de homogénea a perpendicular.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

La nanotecnología ha supuesto toda una revolución en el ámbito científico y tecnológico desde la segunda mitad del siglo XX, ya que su dominio podría permitir el desarrollo de nuevos dispositivos nunca antes vistos. Esta tecnología es, al fin y al cabo, la manipulación de la materia a escala nanométrica, englobando todos los procesos y estudios que tienen que ver con las propiedades de la materia dentro de una dimensión de tamaño desde 1 a 100nm. El nombre a esta nueva área tecnológica fue dado por N. Taniguchi [1] en 1974 y se popularizó gracias al trabajo de K. E. Drexler [2, 3] y a los avances tecnológicos en la manipulación y visualización de átomos [4] en la década de los 80. A finales del siglo XX, importantes hallazgos [5, 6] terminaron de conceder a la nanotecnología un hueco relevante en la investigación mundial. Así, a principios del siglo XXI, mientras el potencial de la tecnología era analizado [7] los gobiernos y empresas realizaban una fuerte inversión en su desarrollo [8]. Su aplicación puede encontrarse dentro de distintos ámbitos; como la medicina, la industria automovilística, biotecnología, textil o cosmética [9].

Dentro de la nanotecnología se pueden encontrar aspectos dedicados a los nanomateriales (es el caso del grafeno [10, 11]), y más particularmente la rama dedicada a las nanopartículas (NPs): partículas microscópicas que no superan los 100nm de diámetro. Pueden utilizarse para la formación de *composites* [12-14] o ser estudiadas de forma individual; incluyendo el comportamiento que presentan en relación a otros materiales. En este grupo se encuentran los puntos cuánticos (*quantum dots*, en inglés),

que suponen un fuerte desarrollo tanto en tecnología fotónica como en los campos de la medicina, biosensores, etc. [15-18]. De igual forma se incluyen las NPs metálicas y las formadas a base de carbono.

El grupo de las NPs metálicas genera mucho interés debido a sus potenciales aplicaciones. Pueden ser de oro, plata, etc. y adoptar formas muy distintas; esféricas, de bastón (*nanorods*), de hilo (*nanowires*) (Figura 1), etc. Las NPs metálicas, además de conducir la electricidad, llevan asociado el estudio del fenómeno físico denominado *plasmones superficiales*; propio de los metales (oscilaciones colectivas de electrones

Figura 1: Nanohilos de oro (*gold nanowires*) dispersos en tolueno.

restringidos en pequeños volúmenes metálicos [19]). La frecuencia de estas oscilaciones depende de parámetros como la forma, tamaño de la NP, naturaleza del metal e incluso del medio que las contiene [20, 21]. Controlar detalles como su posición dentro de un medio o la dirección sobre la que se aplica la señal de excitación hará que la localización del plasmón superficial varíe [22]. Esto conlleva que sus propiedades y efectos estén fuertemente condicionados a distintas variables por lo

que su estudio es muy complejo y extenso, pero a la vez su utilización es muy versátil. Los plasmones de las NPs de oro y de plata se pueden localizar en el espectro visible (dependiendo del tamaño de la NP y de las condiciones de contorno), por lo que pueden emplearse en tecnologías como la fotónica [23], los sensores químicos y biológicos [24] o las células solares.

La utilización de NPs de oro ha supuesto un importante avance en la detección y eliminación de células cancerígenas, gracias a sus propiedades ópticas [25, 26]. Las NPs de plata se posicionan como elementos clave para la creación de dispositivos médicos y biosensores [27]. Además, se pueden *funcionalizar* (añadiendo a la superficie de la NP parte de otro compuesto como, por ejemplo, cadenas de ADN o polímeros), alterando nuevamente sus propiedades y abriendo otras muchas posibilidades de utilización tanto en biología [28, 29] como en medicina [30]. El estudio con NPs metálicas también tiene un pilar muy fuerte en la investigación de células solares, pues se ha podido comprobar que la eficiencia de estos dispositivos aumenta gracias a la acción de los plasmones superficiales y a sus propiedades eléctricas [31-34]. Por otro lado, las NPs metálicas, al ser conductoras de la electricidad, pueden suponer un avance en el desarrollo de la nanoelectrónica, lo que conlleva un salto importante en la fabricación de dispositivos para ordenadores, memorias, etc. [35, 36].

Las NPs a base de carbono forman un apartado distinto dentro de la clasificación; aquí se encuentran los fulerenos, de formas esféricas u ovoidales, y los nanotubos de carbono (CNTs).

Varios grupos científicos teóricos habían anunciado la existencia de una forma alotrópica de carbono estable, compuesta por decenas de átomos [37, 38], que adoptarían una forma cerrada más o menos esférica. El descubrimiento se le atribuye a R. Curl, H. Kroto y R. Smalley [6] cuando en 1985,

Figura 3: Dispersión de CNTs (de color negro) en tolueno (incoloro).

calentando un disco de grafito con un rayo láser de alta intensidad, obtuvieron pruebas irrefutables de que la molécula existía. Denominaron al descubrimiento *Buckminsterfullerene* (luego se simplificó el nombre por *fullerene* o fulereno en español), por el que recibieron el Premio Nobel en el año 1996. En 1990, a partir de un estudio relacionado con el polvo interestelar, D. Huffman y W. Krätschmer consiguieron sintetizar la molécula y caracterizar su estructura [39] constatando que los estudios teóricos estaban en lo cierto (incluyendo su forma esférica que acotaron en 0.7nm de diámetro). Con el descubrimiento del fulereno se desató una auténtica *fiebre* por el estudio de las NPs de carbono que aún llega hasta nuestros días. El fulereno y su estructura molecular contemplan distintos campos de investigación que, al igual que las NPs metálicas, van de la medicina (funcionando como antiviral, para diagnóstico, etc.) [40, 41], a las células solares [42].

Figura 2: Representación esquemática de un FET fabricado con un CNT

Además del fulereno, la otra NP formada a base del carbono que suscita más interés son los nanotubos, formas arrolladas del

grafeno –material bidimensional que a su vez suscita un enorme interés científico y tecnológico– con diámetros nanométricos. Los nanotubos de carbono (CNTs), ya sean de forma individual o en dispersión (Figura 3), han supuesto toda una revolución debido a sus particulares propiedades, entre las que se encuentra una alta conductividad. Las aplicaciones de los CNTs son muy extensas. Gracias a esta NP se han producido avances en el desarrollo de dispositivos muy variados, tales como células solares [43], sensores [44,

45], filtros de aire [46-49] e incluso una nueva generación de transistores de efecto de campo [50] (Figura 2) o de supercondensadores [51-54]. Además, utilizados como dopantes pueden alterar algunas propiedades básicas de otros materiales [13], especialmente su conductividad [12, 55-57].

A esto se le añade que el CNT es una NP anisótropa por lo que sus propiedades y efectos varían de acuerdo a la orientación que adopte y de la dirección en la que se produzca la excitación que se le aplique. Por lo tanto, caracterizar y controlar su posición cuando se encuentran dispersos en un medio proporcionaría muchos avances a las investigaciones relacionadas con esta NP y abriría la puerta a la creación de nuevos dispositivos basados en esta tecnología. La caracterización y control de la posición de CNTs dispersos en un medio dieléctrico es el tema en que se ha focalizado la investigación llevada a cabo en este trabajo.

1.1. NANOTUBOS DE CARBONO

Los CNTs son estructuras tubulares con dimensiones nanométricas formadas por redes hexagonales de átomos de carbono.

De entre los elementos presentes en la naturaleza, el carbono es uno de los que presenta unas propiedades más peculiares debido a la naturaleza de sus enlaces. Dependiendo del tipo de hibridación de sus orbitales, los átomos pueden unirse entre ellos formando distintos ángulos, originando materiales con propiedades muy dispares. Hace más de 100 años, en la primera década del siglo XX, se planteó la posibilidad de conseguir

Figura 4: Sumio Iijima (1939-), descubridor de los CNTs.

una fina capa de grafito [58]. Se la denominó *grafeno*, y no fue obtenida hasta el año 2005 [10] empleando un método muy simple, pero nada preciso, en el que se usaba una cinta adhesiva de oficina. Para el año 2009 se consiguió sintetizar la monocapa mediante deposición química de vapor (CVD) [59].

El estudio de grafeno y, del anteriormente mencionado, fullereno complementó en gran medida los estudios que se realizaban sobre la NP que más interesa en este trabajo: el CNT. Por esta razón, al CNT se le suele definir como una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. A mediados de siglo XX, los científicos rusos L. V. Radushkevich y V. M. Lukyanovich habían publicado fotografías tomadas de tubos nanométricos de carbono [60] en una revista soviética. Sin embargo, esta publicación no tuvo apenas repercusión. En el año 1958, Hillert [61], gracias a la utilización del

microscopio electrónico de transmisión (TEM), pudo conseguir fotografías en la que los nanofilamentos que se habían obtenido podrían ser en realidad nanotubos. Los estudios se sucedieron intentando desarrollar filamentos de diámetros nanométricos basados en el carbono [62, 63] utilizando el método de CVD. Fue en el año 1991, cuando S. Ijima (Figura 4) consiguió catalizar CNTs concéntricos [64], los llamados *nanotubos de carbono de pared múltiple* (MWCNTs, en inglés) y en el año 1993 obtuvo los preciados *nanotubos de carbono de pared simple* (SWCNTs, en inglés) [5]; prácticamente a la vez que D.S. Bethune [65].

1.1.1. NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED SIMPLE (SWCNTs)

Los SWCNTs se definen como una capa de grafeno enrollada sobre sí misma y cerrada por dos semiesferas similares a la mitad de un fullereno [66, 67]. El diámetro de los SWCNT puede ser de 0,4nm a 2nm [68] y la longitud puede ir de unas cuantas decenas de nanómetros a varios micrómetros, dependiendo del método de síntesis que se utilice. Existen varios tipos y se diferencian entre ellos de acuerdo a su **quiralidad**.

Figura 5: Vectores que definen la quiralidad de un SWCNT.

La quiralidad se define de acuerdo a cómo se podría haber enrollado dicha lámina de grafeno alrededor de un eje T (ver Figura 5). El vector quiral C_h es perpendicular al eje T y su expresión matemática es:

$$OA = C_k = ka_1 + ma_2 \quad (1)$$

siendo k y m números enteros y $\mathbf{a}_1$ y $\mathbf{a}_2$ los vectores unitarios de la celda de grafeno unidad. Los vectores unitarios siguen la relación:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{3 \cdot a_{C-C}}{2} \mathbf{x} + \frac{\sqrt{3} \cdot a_{C-C}}{2} \mathbf{y} \quad (2)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{3 \cdot a_{C-C}}{2} \mathbf{x} - \frac{\sqrt{3} \cdot a_{C-C}}{2} \mathbf{y} \quad (3)$$

donde a_{C-C} es la distancia entre los átomos de carbono 1,42Å [69, 70]. El ángulo quiral θ es el ángulo que forma el vector $\mathbf{C}_h$ con el vector unitario $\mathbf{a}_1$, cumpliéndose:

$$\theta = \arctan\left(\frac{m\sqrt{3}}{2k+m}\right) \quad (4)$$

Por lo tanto, el diámetro del CNT se puede calcular con la siguiente expresión:

$$d_{CNT} = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3}}{\pi} a_{C-C} \sqrt{k^2 + km + m^2} \quad (5)$$

Ya que los parámetros $\mathbf{C}_h$ y θ vienen definidos por los valores de k y m , para expresar la quiralidad que posee un CNT concreto bastará con indicar estos valores siguiendo la nomenclatura (k,m) , conocidos como como *índices Hamada del CNT* [71]. De esta forma, se distinguen los siguientes tipos de CNTs (Figura 6):

Figura 6: Representación de los tipos de nanotubos. a) zig-zag, b) armchair, c) quiral. Ilustración creada a partir de la referencia [190]

- **Zig-Zag:** el índice m es igual a cero. Esto hace que este tipo de CNTs tengan un θ igual a 0° . El eje mayor de simetría de la celda hexagonal queda paralela al eje longitudinal del CNT.

- **Sillón o armchair:** los índices n y m son iguales. El ángulo θ en este caso es siempre igual a 30° . En esta estructura, el eje menor de simetría de la celda hexagonal se sitúa paralelo al eje largo del CNT.

- **Quiral:** los índices k y m son distintos y θ cumple $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$. El eje

menor de simetría, en esta configuración adquiere un determinado ángulo con el eje largo del CNT.

Las propiedades eléctricas de un SWCNT vendrán determinadas por su quiralidad. Si se cumple la relación:

$$k - m = 3q \quad (6)$$

siendo q un número entero, el SWCNT es metálico [71]. En caso contrario, el SWCNT es semiconductor. De esta forma, los SWCNTs *armchair* son siempre metálicos; mientras que los SWCNTs quirales o zig-zag serán semiconductores o metálicos dependiendo de los valores de los índices Hamada. Se suele estimar, en igualdad de probabilidad, que en una muestra una proporción aproximada de 1/3 de los SWCNTs zig-zag serán metálicos y 2/3 serán semiconductores [72]. La Figura 7 resume los CNTs conductores y semiconductores de acuerdo a su quiralidad. Las circunferencias indican los SWCNTs que son semiconductores mientras que los círculos indican los SWCNTs metálicos. Por ejemplo, el tubo (6,6) es metálico, quiral y tendrá un diámetro de 0,825nm y un ángulo quiral de 30°.

Los SWCNTs metálicos presentan una conductividad muy alta. La densidad de corriente llega a un máximo de 10^9 A/cm² sin sufrir daños [73]. El transporte de los electrones se lleva a cabo de forma balística [74]; los electrones pasan a través del material sin experimentar ninguna dispersión proveniente de impurezas o incluso de los fonones. No existe ninguna disipación de energía dentro del conductor y por tanto, no va a haber calentamiento y no van a deteriorarse por esta causa. De esta forma, el traspaso de cargas es mayor a través del eje largo del CNT que a través del eje transversal.

Figura 7: Esquema de los vectores quirales definidos por los índices Hamada (n, m) para diferentes SWCNTs. Las circunferencias indican los CNTs que son semiconductores, mientras que los círculos indican los metálicos.

Los CNTs, además, son muy elásticos y resistentes. Al doblarse, los anillos cambian su estructura sin llegar a romperse.

Los SWCNTs han demostrado poseer fotoconductividad cuando son iluminados por un láser infrarrojo (IR). La fotocorriente depende de la longitud de onda, así como de la polarización de la luz [75]. Los SWCNTs también son fotoluminiscentes o fluorescentes. La emisión se produce a longitudes de onda cercanas al IR; entre 800 y 2500nm. El fenómeno fue demostrado con CNTs semiconductores [76], y posteriormente se propuso una metodología para caracterizar los índices Hamada combinando medidas de fotoluminiscencia con espectroscopía Raman [77].

1.1.2. NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE (MWCNTs)

Los MWCNTs podrían definirse como un CNT formado a partir de varios SWCNTs. El MWCNT más común es el que está compuesto de varios SWCNTs enrollados concéntricamente (c-MWCNTs, siguiendo una estructura como si fuera un juego de *matrioskas*), es decir, el ángulo de anidación es de 0°. Sin embargo, se han conseguido sintetizar otras estructuras de MWCNTs en las que el ángulo de anidación es distinto de 0°: los h-MWCNTs (*herringbone*, o espina de pescado) [78], donde las capas de grafeno se interconexionan de tal forma que se pierde el aspecto tubular de la nanoestructura. Sin embargo, para simplificar, se centrará la atención en el estudio de los c-MWCNT (para simplificar “MWCNT” a partir de ahora en el texto).

Aunque los CNTs que más se utilizan son los MWCNT, también son los que tienen menos datos científicos disponibles [79]. La separación entre las capas que los forman es similar a la interplanar del grafito; 0,34 nm [73]. Sus dimensiones oscilan entre los 2 y 100nm de diámetro y pueden alcanzar decenas de μm de longitud [80].

Dentro de un MWCNT, por tanto, se encontrarán SWCNTs con diferentes quiralidades. Aunque existe cierta disyuntiva con el carácter eléctrico de los nanotubos de carbono de pared doble (DWCNT) [81, 82], los MWCNT son siempre metálicos [83]. Además tienen una capacidad de transmisión de corriente similar a los de pared simple. En el transporte de electrones suele predominar el tubo más externo [84], lo que puede llegar a facilitar la conexión de electrodos a esta nanoestructura.

La conductividad térmica de un MWCNT medida a temperatura ambiente es de más de 3kW mK^{-1} [85], superando al diamante y en unas ocho veces al cobre. Esto abre la posibilidad a que los CNTs sean empleados para diseñar excelentes disipadores de calor. Su resistencia se ha datado en 150GPa [86] y son menos flexibles cuantas más capas tengan. Al igual que los SWCNTs, los MWCNTs son magnetorresistentes [87].

1.1.3. SÍNTESIS DE CNTS

A partir de su descubrimiento en 1991, sintetizar CNTs es uno de los retos que sigue de actualidad debido a que el proceso tiene bastantes limitaciones. Por un lado es muy difícil controlar el crecimiento de las NPs y qué tipo de CNT se va a sintetizar. Además surge el problema de que, durante la síntesis, se crean muchas partículas con estructuras y dimensiones variadas. Por otro lado, el proceso genera muchas impurezas metálicas o residuos catalíticos. Los CNTs resultantes se encuentran fuertemente unidos entre sí debido a las fuerzas de van der Waals y en el resultado siempre aparecen mezclados CNTs metálicos y semiconductores. Los MWCNTs pueden aparecer cerrados por un residuo de carbono [88].

En la actualidad existen muchos métodos distintos que permiten sintetizar gran cantidad de CNTs con una o varias capas, pero todos tienen en común que se requieren altas temperaturas y generar átomos individuales de carbono a partir de una porción de grafito. Dependiendo del caso también será necesaria la ausencia de oxígeno y un elemento catalizador. A continuación se describen de forma simplificada los más comunes.

1.1.3.1. Evaporación láser

La síntesis de CNT empleando evaporación láser surgió apenas diez años después [89] de la síntesis del fullereno por el mismo método.

Un tubo de cuarzo con argón gas y un blanco de grafito se calientan a 1200°C [90]. El blanco de grafito contiene pequeñas cantidades de níquel y cobalto que actuarán como catalizadores para obtener la formación de los CNTs. El láser incide sobre el blanco y el carbono empieza a evaporarse. El argón barre los átomos de carbono de la zona de alta temperatura hacia un colector con cobre a mucha menos temperatura sobre el que se condensan los átomos formando las estructuras tubulares (Figura 8).

Figura 8: Esquema de síntesis por evaporación láser.

En ausencia de catalizador se consiguen sintetizar MWCNTs concéntricos cuya longitud es de unos 300nm. Empleando el cobalto y el níquel, también se consiguen sintetizar en la misma muestra SWCNTs. Los SWCNTs tienen 5-20nm de diámetro y pueden alcanzar cientos de μm de longitud.

1.1.3.2. Arco eléctrico

Este fue el método utilizado por Sumio Iijima para obtener los primeros MWCNTs en el año 1991. Se preparan unos electrodos de grafito de unos 5-20 μm de diámetro, separados

entre sí 1mm (distancia crítica para poder producir un arco de corriente) con una presión alrededor de 500 torr de flujo de helio (también se puede utilizar argón). Para poder obtener SWCNTs es necesario utilizar grafito dopado con catalizadores, que pueden ser cobalto, níquel, hierro, etc. [91]. Se les aplica un potencial de entre 20 y 25V. Los átomos de carbono se desprenden del electrodo positivo, creándose una atmosfera entre los dos electrodos formada por el gas (helio o argón), vapor de carbono y los catalizadores presentes (Figura 9).

Figura 9: Esquema del método de síntesis por arco eléctrico

Se debe destacar que los SWCNTs van a parar a diferentes partes del reactor mientras que los MWCNTs lo harán (habiendo usado o no catalizador) en el cátodo. Además, las dimensiones de los CNTs obtenidos y dónde se depositarán dependen de las condiciones que se hayan impuesto, como el tipo de ánodo/cátodo y la presión [73].

1.1.3.3. Método de deposición por vapor químico (CVD)

Este método es uno de los más utilizados en la síntesis de CNTs debido a que es uno de los más productivos. Además emplea temperaturas menores (entre 600°C y 1000°C) que en los otros dos métodos anteriormente descritos. Mediante la descomposición de un gas

Figura 10: Esquema de síntesis por CVD.

(normalmente un hidrocarburo), los átomos de carbono formados se van condensando sobre un sustrato más frío que puede contener varios catalizadores; como el hierro, el cobalto o el níquel (Figura 10). Esta técnica permite obtener SWCNTs y MWCNTs.

Una de las aproximaciones a esta técnica es la HipCO™ (*High Pressure Carbon Monoxide*), desarrollada por [92]

y que produce SWCNTs con muy pocas impurezas. En ella se utiliza monóxido de carbono (CO) como precursor del carbono y pentacarbonilo de hierro ($Fe(CO)_5$) como catalizador. La reacción se lleva a cabo entre 800°C y 1200°C. Una de las ventajas es que este método emplea temperaturas y condiciones de presión aptas para aplicarlo en la producción

industrial. Gracias a este método se han logrado sintetizar los CNTs más delgados (0,7nm de diámetro). La Tabla 1 resume qué método sintetiza qué tipo de CNT:

Tabla 1: Métodos de síntesis para cada tipo de CNT

	Arco	E. Láser	CVD
SWCNT	Sí	Sí	Sí
MWCNT	Sí/No	No	Sí

1.2. DOPADO DE CL CON CNTS

Los CNTs han sido estudiados dispersos en muchos compuestos (tolueno, etanol, etc) no solo con el objetivo de caracterizar las mezclas y en qué compuestos se puede obtener una distribución lo más homogénea posible [93, 94], sino también con el objetivo de estudiar sus propiedades, entre las que se encuentra la anisotropía óptica [95], la fotoluminiscencia [96] o aspectos de su estructura molecular [97]. Sin embargo, las investigaciones también se han centrado en estudiar la variación de las propiedades de los materiales que han sido dopados con CNTs [13, 57]. El cristal líquido (CL) es uno de ellos.

Los CLs están formados por moléculas que se distribuyen de forma ordenada. Al aplicar al material un estímulo externo, como por ejemplo un campo eléctrico, las moléculas varían su posición. Esta propiedad los convierte en un material muy interesante para el estudio de los CNTs. Se contempla pues si el CNT, cuando es introducido en este medio, puede llegar a reorientarse de la misma forma que las moléculas de CL (Figura 11). De esta forma se pueden estudiar parámetros como la distribución o reorganización de CNTs dentro de un medio dieléctrico y, más concretamente, los efectos que produce en los parámetros característicos de los CLs.

Figura 11: Esquema de la reorientación de CNTs por medio del CL. (Caso CL nemático positivo). Al aplicar el campo eléctrico las moléculas de CL cambian su orientación de homogéneo a homeotrópico. Se contempla que los CNTs presentes siguen la misma reorientación.

1.2.1. LOS CRISTALES LÍQUIDOS

Descubiertos en el año 1888 por Friedrich Reinitzer (1857-1927) y caracterizados por el físico Otto Lehmann en 1889 [98], los CLs se consideran como un *cuarto estado de la materia*, ya que presentan propiedades intermedias entre los sólidos cristalinos y los líquidos. Tras los estudios realizados por V.K. Fréedericksz y V. Zolina en el año 1933, que analizaba sus características eléctricas y ópticas [99], y las publicaciones de G.W. Gray [100], R. Williams [101] y G.H. Heilmeyer [102] se intensificaron las investigaciones en relación a sus propiedades y las distintas aplicaciones en las que podría tener cabida. El uso más conocido de este material es la fabricación de pantallas o *displays* (LCD, *liquid crystal display*) que ha supuesto la sustitución de los voluminosos tubos de rayos catódicos tanto en pantallas de PC portátiles y de sobremesa como en TV doméstica [103]. También se utilizan en otros campos como en la tecnología de microondas [104-106], sensores [107], óptica adaptativa [108, 109] y, como no, en nanotecnología. La integración de NPs dentro del CL está abriendo la posibilidad a desarrollar una nueva gama de dispositivos o rediseñar los ya existentes para conseguir mejoras. Usando NPs metálicas se han propuesto dispositivos que basan su funcionamiento en la alteración de las propiedades del CL por la acción de las resonancias plasmónicas [23, 110, 111]. Gracias a las

Figura 12: Diagrama esquemático de los parámetros para definir el orden orientacional del CL.

propiedades anisótropas que presentan las NPs que tienen forma alargada, como son los CNTs, se ha conseguido alterar las propiedades de los CLs. Más adelante (Apartado 1.2.2) se detallan los avances más relevantes en lo que respecta al dopado de CL con CNTs.

Los CLs se clasifican en tres grupos (termotrópicos, liotrópicos y poliméricos) atendiendo al parámetro que controla que el material esté en *fase cristal líquido* (temperatura, concentración y componentes en la mezcla). Los CLs que se ha utilizado en este trabajo pertenecen al grupo de los nemáticos calamíticos termotrópicos, materiales en los que el estado CL aparece en un rango de temperaturas. No hay puntos de fusión, sino tránsito del estado sólido a varias fases CL y de ahí al estado líquido. Las temperaturas que marcan el tránsito de una fase a otra reciben el nombre de *temperatura de transición*.

Las moléculas de los CLs nemáticos calamíticos tienen forma alargada (ancho en torno a 5Å y de 15–40Å de largo) y se distribuyen de forma ordenada. En esta fase los ejes largos de las moléculas se encuentran ordenados aproximadamente en una misma

dirección, pero las posiciones de las mismas se distribuyen libremente. Es decir, solo poseen orden orientacional, no posicional (no forman capas). Las moléculas se disponen de acuerdo a una dirección (señalizada por el **director $\mathbf{n}$**), que es la dirección resultante promedio, y un **parámetro de orden S** , que determina el grado del orden orientacional local del sistema. El parámetro S se calcula como el promedio del ángulo de desviación de cada molécula respecto al director $\mathbf{n}$ según se observa en la ecuación (7).

$$S = \frac{\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle}{2} \quad (7)$$

siendo θ el ángulo formado entre el eje de la molécula y el director $\mathbf{n}$ (Figura 12). Cuando el parámetro S es igual a 1, las moléculas están completamente alineadas al director $\mathbf{n}$ (como en un cristal sólido perfecto). Si es igual a 0, las moléculas están orientadas aleatoriamente (estado isótropo, líquido) [112]. Los CLs suelen tener un valor de parámetro S entre 0,3 y 0,9 [113].

Figura 13: Representación de los ejes de anisotropía

Debido a la forma alargada de las moléculas, los CLs nemáticos son materiales anisótropos uniaxiales, por lo que muestran dos valores diferentes para algunas magnitudes físicas: uno en la dirección del eje longitudinal (paralelo o extraordinario) y otro en las dos direcciones transversales al mismo (perpendicular u ordinario) (Figura 13). Para definir la anisotropía de una determinada magnitud física se realiza el siguiente cálculo:

$$\Delta x = x_{||} - x_{\perp} \quad (8)$$

Siendo x la magnitud definida en el eje correspondiente (extraordinario u ordinario; paralelo o perpendicular). De acuerdo al valor obtenido se define la anisotropía como negativa ($\Delta x < 0$) o positiva ($\Delta x > 0$). De esta forma, la viscosidad siempre presenta anisotropía negativa (aumenta la viscosidad para el eje perpendicular). La anisotropía magnética y la óptica son siempre positivas. Sin embargo, la anisotropía dieléctrica puede ser positiva o negativa.

La anisotropía óptica o **birrefringencia** ($\Delta n = n_e - n_o$; siendo n el índice de refracción) es una de las propiedades que hace que los CLs sean empleados en multitud de aplicaciones ópticas, ya que se produce doble refracción cuando un haz de luz los atraviesa. Al incidir

Figura 14: Índice de refracción detectado cuando a) la polarización de la luz es paralela al eje director (n_e) y b) cuando es perpendicular (n_o)

un haz luminoso con una determinada polarización, la componente paralela al vector director $\mathbf{n}$ se ve afectada por el índice de refracción extraordinario (n_e), mientras el índice ordinario (n_o) afecta a la componente perpendicular (Figura 14). Por tanto, debido a los índices de refracción distintos, cada componente atravesará el medio a una velocidad distinta. Esto

produce un desfase (δ) entre las componentes ordinaria y extraordinaria del haz, que origina un cambio en el estado de polarización de la luz. El desfase depende de la birrefringencia (Δn), pero también de la longitud de onda (λ) y del espesor del material (d):

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \cdot d \quad (9)$$

Por tanto, la expresión (9), constituye una relación fundamental a tener en cuenta a la hora de diseñar dispositivos ópticos basados en la tecnología de los CLs. Lo que se percibe, al fin y al cabo, es una variación en la intensidad de la luz que atraviesa el dispositivo.

1.2.1.1. Anisotropía dieléctrica y definición de la tensión umbral

La anisotropía dieléctrica constituye la base fundamental para comprender los experimentos y conclusiones derivados de este trabajo. Es por esto por lo que se adjunta un desarrollo en profundidad del concepto a continuación. Teniendo en cuenta la ecuación (8) para definir anisotropías, la anisotropía dieléctrica se define como:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} \quad (10)$$

Siendo ε_r la *permitividad dieléctrica*. Como se ha indicado para los CLs, la propiedad extraordinaria puede ser mayor o menor que la ordinaria, resultando una anisotropía dieléctrica positiva ($\Delta \varepsilon > 0$) o negativa ($\Delta \varepsilon < 0$) respectivamente.

La teoría de deformación molecular establece que bajo un esfuerzo mecánico los CLs deforman su alineamiento. Esta deformación puede ser de tres tipos: extensión (*splay*), torsión (*twist*) y flexión (*bend*). Las deformaciones tienen asociadas sendas constantes elásticas: K_{11} (elasticidad de extensión), K_{22} (elasticidad de torsión) y K_{33} (elasticidad de

flexión). Estas constantes son de valor muy bajo, lo que permite modificar la orientación de las moléculas mediante la aplicación de un agente externo; como por ejemplo, el campo eléctrico. La anisotropía dieléctrica será determinante para deducir cómo debe ser ese campo eléctrico para conseguir la reorientación de las moléculas.

El CL adopta la orientación que determina la minimización de la energía, más exactamente, la minimización de la densidad de energía libre. Esta densidad de energía es la suma de varios factores: energía elástica (F_d), eléctrica (F_e), magnética (F_m) y de superficie (F_s).

$$F_A = \int_0^d [F_d + F_e + F_m + F_s] dz \quad (11)$$

La reorientación se produce para minimizar la suma de las densidades de energía. Para el caso de estudio de esta tesis, se va a establecer que la energía magnética es cero (ya que el CL no va a ser sometido a la acción de un campo magnético) y que la energía de superficie o anclaje es muy débil. Por tanto solo se van a considerar solamente las energías de deformación (F_d) y eléctricas (F_e), las cuales se expresan como:

$$F_d = \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (12)$$

en la que se ha supuesto ausencia de torsión (*twist*), y

$$F_e = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon (\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2 \quad (13)$$

La fuerza eléctrica depende del campo eléctrico y del vector $\mathbf{n}$. Por encima de un determinado valor de campo –en realidad de tensión, como se muestra más adelante– se pueden distinguir dos casos:

- $\Delta \varepsilon > 0$: la energía eléctrica se minimiza cuando el director es paralelo al campo aplicado, por tanto las moléculas de CL tienden a alinearse paralelas al campo eléctrico.
- $\Delta \varepsilon < 0$: en este caso, la energía eléctrica es mínima cuando el director es perpendicular al campo, así que, los CLs con este valor de anisotropía tenderán a orientarse perpendicularmente al campo aplicado.

Dependiendo de cada caso de alineamiento concreto (homogéneo y homeotrópico; ver apartado siguiente), se establecen unas determinadas condiciones de contorno para solucionar el problema matemático. Utilizando para resolverlo el método Euler-Lagrange, (se remite al lector a la referencia [112] para el desarrollo matemático completo), el campo

eléctrico (E) aplicado debe superar un valor mínimo (E_c) para inducir la reorientación molecular de la forma:

$$E > E_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_{ii}}{\epsilon_0 |\Delta\epsilon|}} \quad (14)$$

Siendo d el espesor del material CL. Y la constante K_{ii} :

- $K_{ii}=K_{11}$ para el caso de alineamiento homogéneo
- $K_{ii}=K_{33}$ para el caso del alineamiento homeotrópico

Con esto se deduce que la tensión umbral (V_{th}) o tensión de Fréedericksz [99] necesaria para reorientar las moléculas es:

$$V_{th} = dE_c = \pi \sqrt{\frac{K_{ii}}{\epsilon_0 |\Delta\epsilon|}} \quad (15)$$

La tensión umbral no depende del espesor de la célula. Como se puede comprobar en las ecuaciones anteriores, la anisotropía dieléctrica influye en la tensión necesaria para reorientar las moléculas.

Los CLs también pueden reorientarse con el campo eléctrico que compone la luz si ésta es lo suficientemente intensa (por ejemplo, con un láser). Además, ya que la energía eléctrica (F_e), depende del módulo del campo eléctrico, los CL responden tanto a señales de excitación corriente continua (CC) como en corriente alterna (CA) [112] (aunque el valor de la constante dieléctrica varía con la frecuencia, obviamente). Por tanto, el factor dominante de la reorientación es la tensión eficaz de la señal (V_{eff}).

1.2.1.2. Anclaje del CL a las superficies. Condiciones de alineamiento.

Para fabricar dispositivos de CL, el material suele situarse entre dos sustratos paralelos (electrodos) a una distancia muy corta (algunos μm) sobre los que se ha depositado una capa de alineamiento que determinará la orientación de las moléculas en ausencia de campo eléctrico (Figura 15.a). Este efecto es posible gracias a las fuerzas de anclaje. En este trabajo, tales dispositivos se van a denominar *células de CL*.

Los CLs son anisótropos y las capas de alineamiento también, por tanto, existe una dirección de orientación preferente para las moléculas próximas a la interfase entre la capa de alineamiento y el CL. La energía es mínima cuando el director se coloca paralelo a esa dirección [114]. Cuando las moléculas se colocan con el director paralelo al sustrato, se dice que tienen alineamiento **homogéneo**. Si están colocadas perpendicularmente, este alineamiento es **homeotrópico**.

El alineamiento homogéneo se puede conseguir mediante el frotado de la capa depositada sobre la superficie del sustrato (que suele ser una poliimida). Este frotado forma microsurcos a lo largo de la dirección de frotado y cadenas de polímero que favorecen la alineación paralela de las moléculas.

En el caso del alineamiento homeotrópico se pueden emplear surfactantes [115]. La componente polar de las moléculas que los forman se adhiere al vidrio colocando estas moléculas de tal forma que la interacción entre ellas y el CL provoca el alineamiento homeotrópico. Sin embargo también se ha observado alineamiento homeotrópico empleando compuestos inorgánicos [116], tales como SiO_x y SiO_2 [117] o con polímeros especiales frotados.

Esta orientación puede ser alterada, como ya se ha indicado, por la aplicación de un campo eléctrico. Supongamos un CL positivo (Figura 15). Inicialmente, debido a la capa de alineamiento, las moléculas están colocadas paralelas a los sustratos. El campo aplicado (en la dirección del eje z) provoca que las moléculas cambien su orientación colocándose con el director paralelo a la dirección del campo. Sin embargo, no todas las moléculas presentes van a alterar su orientación. Debido a las fuerzas de anclaje, las moléculas de CL más próximas a la superficie no se reorientan (Figura 15.b). Colocando los vidrios en sentido opuesto de frotado (frotado antiparalelo) las moléculas cercanas a los sustratos tendrán el mismo ángulo de inclinación.

Figura 15: Diagrama de la reorientación de un CL positivo por acción del campo eléctrico con alineamiento homogéneo y frotado antiparalelo. a) Ausencia de campo eléctrico: las moléculas se encuentran colocadas paralelas a los sustratos. b) Aplicación del campo eléctrico: las moléculas se reorientan perpendiculares a los sustratos. Las más próximas a los sustratos, debido a la fuerza de anclaje, no varían su orientación.

1.2.2. DOPADO DE CL CON CNTs: ESTADO DEL ARTE

Aunque el estudio exhaustivo de los CNTs y sus propiedades comenzó a partir del 1991, el estudio de CNTs relacionados con los CLs no comenzó hasta alrededor del año 2001 [118, 119]. Las investigaciones aquí referenciadas se han clasificado en diferentes bloques. El primero de ellos expone los hallazgos encontrados en el cambio de las propiedades generales de los CL nemáticos debido al dopado con CNTs, relacionados con los parámetros que caracterizan el funcionamiento de una célula de CL (tiempos de respuesta de las células de CL, tensión umbral, temperatura de transición, histéresis, etc.). Conseguir, por ejemplo, que los tiempos de conmutación se reduzcan por la acción de los CNTs, fomentaría la fabricación de pantallas mucho más rápidas que las ya existentes.

El segundo analiza concretamente los estudios en lo que respecta al cambio de la conductividad del medio CL. El hecho de incluir CNTs en un medio dieléctrico varía las propiedades conductoras de éste (teoría de percolación). Bajo este punto de vista se han llevado a cabo estudios con el objetivo que analizan la variación de la conductividad del medio CL cuando ha sido dopado con CNTs y ver cómo influye, por ejemplo, en la cantidad de cargas iónicas que pueden formarse en una célula de CL. Dentro de este marco de estudio, el objetivo de análisis se intensificó con la intención de analizar la distribución, organización y posibles cambios en la orientación de los CNTs cuando estos están inversos en el CL; aprovechando las propiedades eléctricas de los CNTs.

Figura 16: Hipótesis barajada por los investigadores. Se detecta la reorientación del CNT gracias al cambio en la conductividad del sistema.

Uno de los primeros estudios con mayor relevancia en cuanto a la relación CL-CNT fue el que realizaron M. Lynch y D. Patrick [120]. En él se proponían al CL como medio para

orientar a los CNTs. En efecto, debido a las propiedades anisótropas de los CNTs, se considera muy útil lograr dominar su orientación dentro de un medio y de esta forma controlar los efectos que éstos producen dependiendo de su posición o abrir la posibilidad de nuevos dispositivos. Los autores proponen al CL (medio cuyas moléculas varían su posición) como *motor* que reorienta a los CNTs.

Como ya se ha indicado, en los CNTs el traspaso de cargas es mayor a través de su eje largo que a través del eje transversal. Basándose en esta idea, los investigadores intentan probar que el CNT ha cambiado su orientación de horizontal (paralelos a los sustratos de la célula de CL) a vertical gracias al aumento de la conductividad del sistema; ya que la posición vertical del CNT ayudaría al traspaso de cargas entre los dos sustratos (electrodos) que forman la célula del CL (Figura 16).

A continuación se exponen los resultados aportados por los investigadores en lo que respecta a estos bloques.

1.2.2.1. Cambios en las propiedades generales del CL nemático

En la caracterización de una célula de CL se miden parámetros como la tensión umbral, los tiempos de conmutación (tiempo que tarda en conmutar el CL entre una orientación a otra), la transmitancia óptica (fracción de luz incidente que pasa a través de un material), etc. [112]. Los CNTs han variado parte de estas propiedades dependiendo del CL utilizado, las concentraciones utilizadas e incluso las condiciones de alineamiento.

Para los CLs de anisotropía dieléctrica negativa, se ha observado que el tiempo de subida disminuye pero se incrementa la tensión umbral (V_{th}), el tiempo de bajada y el de retardo. Esto se interpreta como un incremento de la viscosidad del CL y a su vez como la disminución de la anisotropía dieléctrica. Sin embargo en los CLs de anisotropía dieléctrica positiva dopados con CNTs, la tensión umbral disminuye como consecuencia de un incremento del valor absoluto de $\Delta\epsilon$ (recuérdese, por la ecuación (15), que la tensión umbral es inversamente proporcional a la birrefringencia). El tiempo de subida, bajada y retardo se ven incrementados aludiendo al incremento de la viscosidad de la mezcla CL-CNT [121]. R. Basu *et al.* [122] sostienen que el tiempo de relajación va disminuyendo con la aplicación de campo eléctrico de excitación en corriente alterna cada vez mayor

La variación o no de estas propiedades está relacionada con la concentración o con las condiciones de alineamiento. En concentraciones menores de 0,1%, la tensión umbral se mantiene constante, mientras que aumenta a partir de esta concentración para el caso de CL negativo [121]. Superada una cierta concentración de CNTs en CL positivo, los tiempos de relajación de las moléculas en vez de disminuir (lo que sucede a una concentración de 0,05%wt) pasan a incrementarse (fenómeno observado a una concentración de 0,1%wt) [123]. En otro estudio [124], se ha conseguido reducir el tiempo de respuesta y la tensión umbral dopando no solo el CL, sino también la poliimida que se usa como capa de

alineamiento. Para el caso de la conmutación *in plane* (en la que el CL se reorienta sobre el plano de las placas aplicando una diferencia de potencial entre dos electrodos que se encuentran sobre el mismo sustrato de la célula) también se ha obtenido la reducción del tiempo de respuesta [125].

Mediante el dopado de CL con CNTs se ha detectado que las temperaturas de transición de fase nemática a isotrópica aumentan. Se ha relacionado este efecto sobre todo con la forma anisótropa de los CNTs y su alineamiento con el CL, ya que el mismo experimento realizado con fulerenos no provocó tal cambio [126].

En los experimentos desarrollados con estos compuestos se ha comprobado que la *historia* de la señal eléctrica que se le ha aplicado a la célula bajo estudio es determinante, es decir, se dan comportamientos de histéresis. Es el caso, por ejemplo, de la permitividad dieléctrica, tanto en fase isotrópica [127] como en nemática [128], y en la transmitancia [129]. Además, otro efecto interesante que se encontró en células de CL de configuración VAN fue el denominado *efecto memoria* en el cual, una vez sometida la célula a una señal eléctrica determinada, el CL no vuelve a adquirir su posición inicial [130, 131]. Lo que se puede apreciar en las fotografías aportadas por el estudio es que las moléculas de la zona activa se mantienen en un estado intermedio de orientación una vez suprimido el campo eléctrico.

1.2.2.2. Cambio en la conductividad. Teoría de Percolación

Uno de los efectos encontrados y que más relevancia tiene para la investigación que se desarrolla en este trabajo, es el del cambio de la conductividad del CL cuando se ha dopado con CNTs. Debido a que los CNTs son elementos conductores, es necesario estudiar el material CL-CNT desde el punto de vista de la *teoría de percolación*. A grandes rasgos, esta teoría postula que al dopar un dieléctrico (en este caso el CL) con un material conductor (el CNT) alcanzada una determinada concentración, el material pasará de comportarse como dieléctrico a comportarse como material conductor. Muchos estudios han partido de esta idea, la cual ha permitido que se hayan formulado diferentes teorías sobre la relación CL-CNT.

Se acepta que tal concentración umbral de percolación está íntimamente relacionada con la geometría, forma, tamaño, orientación del CNT, volumen e incluso con la temperatura [132]. La teoría dice que la concentración de percolación es inversamente proporcional a la relación de aspecto de la NP [133]. Esta conclusión es parecida a la que se extrae en [134], en el cual se contempla la concentración umbral de percolación de CNTs pero en composites de polímero. Sostiene que los CNTs no deben ser muy pequeños porque entonces no llegarían a formar caminos (*paths*) que les permitirían interconectar y de esta forma incrementar la conductividad del medio. De igual forma, si son

demasiado largos, no pueden moverse ni reorientarse y, por lo tanto, tampoco formarían caminos. Así que existe un rango de valores para la dimensión del CNT y de su concentración en el polímero (y posiblemente para el CL) con los que se podrá alcanzar la concentración umbral (Figura 17).

Figura 17: Teoría de percolación: tamaño del CNT. (a) CNTs lo suficientemente cortos podrán reorientarse y realizar las conexiones entre los electrodos. (b) La longitud excesiva de los CNTs provocaría que no se puedan mover ni reorientar para formar los caminos eléctricos.

Ya en términos de células de CL dopadas con CNTs, se ha estipulado que para concentraciones mayores de 0,25%wt, existen aglomeraciones interconectadas entre sí formando una estructura óhmica homogénea, ya que se observa que el valor de la conductividad es independiente de la frecuencia. Para concentraciones superiores a 0,01%wt se aprecia un ligero incremento en la conductividad del medio. Sin embargo, para concentraciones en torno a los 0,001%wt el cambio es casi inexistente [132] (Figura 18). El estudio aportado por [135] parece atribuir, con sus medidas y con la fórmula experimental que relaciona la conductividad con la concentración umbral de percolación, que el límite para observar cambios significativos en la conductividad está justo en 0,01%wt. Además, la temperatura juega un papel muy importante, pues se forman aglomeraciones cuando se calienta la mezcla [132], lo que conllevaría a la situación descrita anteriormente en la que se formarían redes de caminos interconectados muy grandes.

Los CNTs juegan un papel importante en las cargas iónicas existentes ya que suprimen los efectos iónicos parásitos que se pueden encontrar en los dispositivos electroópticos basados en CL. Se ha comprobado que por debajo de aproximadamente 0,05%wt se reduce la concentración de iones presentes en la mezcla. Eliminando las cargas iónicas se podría conseguir minimizar el efecto de *imagen fantasma* que tienen las pantallas de CL [136] e incluso reducir el *pretilt* de las moléculas próximas a la superficie de los electrodos derivado de la absorción de dichas cargas [124].

Las medidas a frecuencias superiores a 100Hz carecen de contribuciones iónicas. La realización de medidas de contribuciones iónicas entre CNTs purificados y CNTs con impurezas mostraron resultados similares. De esta forma se ha tendido a aceptar que lo que sucede es que el CNT facilita el intercambio de cargas y por tanto el transporte iónico [132].

Figura 18: Teoría de percolación: concentración (a) A concentraciones muy bajas (0,001%wt) los cambios en la conductividad serán prácticamente inexistentes. Sin embargo, (b) excederse en el límite de percolación (0,25%wt), producirá conexiones permanentes o aglomeraciones de CNTs que originan una estructura óhmica homogénea. Esto produce que el material deje de comportarse como un dieléctrico y pase a ser un conductor.

1.2.2.3. Reorientación de los CNTs dentro del CL y anclaje CL-CNT.

Quizá, de entre todos los trabajos presentados, los que han tenido mayores repercusiones para el desarrollo científico en este campo son los propuestos por I. Dierking y G. Scalia *et al.* en los que se estudia la reorientación que sufren los CNTs siguiendo la reorientación de las moléculas de CL. Para ello, se estudia el cambio de la conductividad de una muestra de CL dopada con CNTs dependiendo del campo eléctrico [56, 137, 138] y del campo magnético [139] aplicado. Constatan que con la aplicación del campo eléctrico, la conductividad del dispositivo ha aumentado respecto a la célula con CL sin dopar. Con este hecho deducen que el CNT está cambiando su posición de horizontal (paralelo a los electrodos) a vertical. Prueban además el proceso inverso, en el que con la aplicación del campo eléctrico (y utilizando un CL de anisotropía negativa) advierten que la conductividad disminuye, por lo que deducen que los CNTs cambian su orientación de vertical a horizontal. Concluyen que la reorientación de los CNTs está dominada por las moléculas de CL.

También se ha estudiado la interacción CNT-CL realizando estudios mediante espectroscopía Raman. Se sabe que los CNTs presentan distinta intensidad Raman dependiendo de la polarización de la luz que se aplica y si ésta incide paralela o

perpendicular al eje largo. De este modo se ha podido detectar en CL nemáticos positivos dopados con CNTs, que éstos siguen al CL cuando se reorienta [140, 141]. Mediante el mismo método se ha estudiado la relación de anclaje entre CNTs y CL, y si la composición de las moléculas de CL tiene algún efecto en este proceso [142].

Además, parece que no solo conmutan de horizontal a vertical y viceversa, sino que también se desplazan. Gracias al fenómeno de la dielectroforesis, que se explica en capítulo 4, se da un movimiento traslacional en el plano horizontal (paralelo a los sustratos) [143] y en el vertical [144], en el caso CNTs menores de $0,5\mu\text{m}$ y a frecuencias muy bajas (60Hz).

A nivel molecular se ha estimado que las moléculas de CL se colocan alrededor del CNT [127] y se unen a los CNTs por un enlace de tipo π - π con una energía de -2eV , que sería más fuerte que la interacción de fuerzas van der Waals [145]. La fuerte interacción existente entre el CL y los CNTs produce que estos tengan un anclaje muy fuerte entre ellos, normalmente representado por la *energía de anclaje azimuthal* W (N/m). La longitud de penetración producida por el alineamiento depende de la energía de anclaje y de las constantes elásticas del CL [146].

La longitud de penetración representa la distancia que alcanzaría la perturbación causada por la introducción de una nanopartícula en el medio, la cual induce deformaciones en el parámetro de orden del CL.

Figura 19: Esquema de formación de pseudodominios nemáticos. Las líneas discontinuas amarillas indican la frontera entre las moléculas de CL ancladas y el resto de moléculas del CL.

$$\xi = \frac{K}{W} \quad (16)$$

Debido a que los diámetros de los CNTs cumplen la relación $D \ll \xi$, el volumen de la perturbación es muy reducido. Como consecuencia el parámetro de orden macroscópico del CL no se ve afectado. Sin embargo, es muy difícil separar las moléculas de CL del CNT incluso en fase isotrópica, en la cual, las fuerzas de anclaje del CL son prácticamente inexistentes.

La interacción CL-CNT existe incluso cuando el material CL se encuentra en fase isotrópica. [127]. Los CNTs al reorientarse llevan consigo moléculas ordenadas ancladas a su superficie (Figura 19). Al no volver estos CNTs a su posición original una vez suprimido el campo eléctrico, tampoco lo hacen las moléculas ancladas a ellos, lo que conlleva un cambio en el valor de la permitividad dieléctrica detectada y, además, en el orden orientacional [127]. Se ha denominado a estas estructuras como *pseudodominios nemáticos* [147] y su magnitud es de pocos nanómetros.

1.2.3. APLICACIONES

Ya se han empezado a diseñar y materializar dispositivos que emplean ambos materiales, además de incluir ciertas mejoras o alternativas de fabricación en los ya existentes.

Se han fabricado obleas con un film formado por arrays de CNTs alineados que forman parte de los electrodos de la célula de CL. Se ha comprobado que las moléculas siguen la orientación de los arrays de CNTs y, ya que son elementos conductivos, estos films podrían suponer una alternativa al ITO (material transparente a partir del cual se forma el electrodo de una célula de CL) para la formación del electrodo de las LCD [148].

Figura 20: Estructura del sistema propuesto para conectar entre sí dos electrodos coplanares por reorientación de CNTs en CL basado en la configuración de conmutación "in-plane". Para aislar los electrodos se debe colocar entre ellos una capa de material aislante.

Por otro lado se ha descrito la posibilidad de conectar electrodos ayudándose de la reorientación del CL en la conmutación *in plane*. Colocando un número de electrodos (o pistas) sobre un mismo sustrato, al aplicar campo eléctrico entre ellos se produce diferencia de potencial eléctrico. Al igual que hacen las moléculas de CL cuando se utilizan en esta configuración, los CNTs se reorientan sobre el mismo plano (reorientación paralela al sustrato) pudiendo llegar a conectar las pistas de electrodos con diferente potencial (Figura 20). Sin embargo, el tiempo de respuesta del sistema es muy superior al del sistema de CL sin dopar [149]. Los autores atribuyen este hecho a la diferencia de tamaño entre las moléculas de CL y CNTs. En aplicaciones distintas a los LCD, se ha desarrollado un sensor táctil empleando LC-CNT, cuyo rango de sensibilidad es variable con la frecuencia de la señal de excitación [150].

1.3. OBJETIVO Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

A pesar de la información ya existente respecto a los efectos que se obtienen de dopar CL con CNTs, aún existen ciertos interrogantes sobre la relación que tiene el CL en la reorientación del CNT [151]. Tal y como se describe en el estudio de I. Dierking y G. Scalia [56], los CNTs llegan a cambiar su orientación de vertical a horizontal siguiendo al CL de anisotropía dieléctrica negativa. Otros estudios han demostrado que los CNTs cuando se encuentran en fluidos se alinean por acción del campo eléctrico [152]. Por otro lado, se ha comprobado que, debido a efectos de dielectrofóresis (se explicará con más detalle en el capítulo 4), los CNTs pueden desplazarse por acción del campo eléctrico a través de una matriz de CL [143, 144].

Además, el hecho de que disminuya la conductividad no implica que los CNTs se hayan reorientado hasta llegar a cortocircuitar los electrodos. Como se verá más detalladamente en el Capítulo 3, un condensador tiene cierto valor de conductividad que depende (entre otros factores) de la permitividad dieléctrica. A su vez, una resistencia pura puede también tener el mismo valor de conductividad que el condensador; pero ambos elementos circuitales se refieren a efectos físicos distintos. Por tanto, es posible que los estudios propuestos por I. Dierking y G. Scalia [56, 139] contemplen un cambio en el valor del condensador equivalente que describe a una célula de CL, lo que a su vez se traduce en un cambio en la permitividad dieléctrica del medio debido a la introducción de un elemento conductivo como son los CNTs. Este hecho no implica la detección de un cortocircuito entre los electrodos (que equivaldría a un comportamiento de índole puramente resistiva). Se debe añadir, además, que las células medidas por I. Dierking y G. Scalia utilizan capas de alineamiento aislantes, interrumpiendo la continuidad del posible circuito. Este cúmulo de hechos hace aconsejable incidir más en este tipo de medidas.

Otro de los detalles a tener en cuenta es que algunos de estos estudios se han llevado a cabo sometiendo al material a altas tensiones de excitación en corriente continua (CC), lo que ayuda a la acumulación de cargas iónicas en la superficie de las capas de alineamiento, produciendo un apantallamiento y enmascarando los procesos reales.

Por todo esto, es necesario completar la investigación con nuevos experimentos que caractericen mejor lo que sucede en este aspecto.

1.3.1. OBJETIVO DE LA TESIS

En el presente trabajo se van a desarrollar experimentos con el objetivo de detallar en más profundidad la organización y posible reorientación de CNTs dentro del medio CL. Para ello se va a realizar la fabricación de células de CL empleando como capa de alineamiento un material más conductor que el utilizado por anteriores autores, denominado

PEDOT:PSS. De esta forma se asegura la continuidad en el traspaso de cargas entre el electrodo que forma la célula de CL y el material CL-CNT (Figura 21). Las dispersiones de CNTs en CL se van a realizar a una concentración que esté dentro de los límites de la teoría de percolación que se ha descrito la bibliografía (no más de 0,01%wt). De esta forma se podrá detectar cambios en la conductividad del medio, pero sin sobrepasar los límites en los que el CL deja de comportarse como un dieléctrico.

Figura 21: Estructura general de la célula de CL propuesta para realizar este trabajo. La gran novedad es la utilización de un material conductor (*PEDOT:PSS*) como capa de alineamiento. (Caso de célula de CL nemático positivo)

El estudio de la conductividad se va a llevar a cabo mediante el uso de un *analizador de impedancias*. Para evitar los problemas de cargas iónicas parásitas que surgen de la excitación de la célula con CC, se va a diseñar una señal eléctrica en corriente alterna (CA) específica para llevar a cabo estas medidas y se barrerá el espectro comprendido entre los 100Hz y 1MHz con objeto de delimitar el comportamiento del estudio a las frecuencias empleadas por los dispositivos de CL comerciales. Los resultados obtenidos serán analizados empleando la teoría descrita por la **espectroscopía de impedancia**. Esta disciplina va a permitir obtener datos sobre el carácter eléctrico del material y el desarrollo de un circuito eléctrico equivalente (CEE) que describirá el comportamiento eléctrico del sistema. De esta forma se podrá averiguar la naturaleza de los cambios producidos en la conductividad e identificar qué elementos (los CNTs, cargas parásitas, cambios en la permitividad dieléctrica, etc.) pudieran estar influyendo en estos cambios.

El estudio de impedancias se complementará con el desarrollo de medidas empleando la **espectroscopía Raman**. Mediante la observación de la señal Raman propia de cada CL utilizado y de los CNTs, se podrán contrastar con detalle los aspectos estudiados con la espectroscopía de impedancia, pudiendo llegarse a dar conclusiones idénticas que confirmarían las hipótesis planteadas.

En los experimentos descritos se emplearán distintas configuraciones de células de CL. Se variarán las condiciones de alineamiento y se emplearán CLs con permitividades dieléctricas de distinto signo para que la reorientación de las moléculas, al aplicar el

campo eléctrico, siga comportamientos distintos. De esta forma se podrá confirmar si los CNTs varían su posición (o no) siguiendo al CL o al campo eléctrico. Finalmente se estudiarán otros aspectos complementarios, como la reversibilidad en la orientación, fenómenos de histéresis, y la variación en la transmitancia de la célula.

1.3.2. ESTRUCTURA DE LA TESIS

El trabajo realizado está dividido en capítulos. La estructura se resume a continuación:

Capítulo II: Diseño y fabricación. En esta sección se describen los materiales y los protocolos de fabricación que se han seguido para la fabricación de las muestras utilizadas en el estudio.

Capítulo III: Métodos de caracterización. Se describen las bases teórico-prácticas de los dos métodos de estudio utilizados en esta investigación: espectroscopía de impedancia y espectroscopía Raman focalizada en la investigación con CNTs.

Capítulo IV: Dopado de cristales líquidos positivos con nanotubos de carbono. Esta sección describe los resultados y las conclusiones obtenidas de los experimentos realizados sobre muestras de CL de anisotropía dieléctrica positiva dopados con CNTs.

Capítulo V: Dopado de cristales líquidos negativos con nanotubos de carbono. Este capítulo aborda los resultados y conclusiones derivados de la investigación con CL de anisotropía dieléctrica negativa dopado con CNTs.

Conclusiones. Se detalla de forma resumida las principales conclusiones derivadas del estudio.

Líneas futuras. Se propone diferentes ramas de investigación por las que puede continuar el desarrollo de este trabajo.

CAPÍTULO 2: DISEÑO Y FABRICACIÓN

Una célula de CL convencional está formada por dos vidrios paralelos separados una pequeña distancia (algunos μm) entre los que se encuentra el CL. Los vidrios están recubiertos, en su cara interna, por una capa semiconductora transparente de óxido de estaño e indio (ITO) que forma los electrodos del dispositivo. Al aplicar una diferencia de potencial entre ambos vidrios, el campo eléctrico interacciona con la anisotropía dieléctrica característica del CL, provocando que las moléculas cambien su orientación. Con esto se produce una variación en la permitividad dieléctrica (ϵ) en la dirección del campo eléctrico y, por ende, en el índice de refracción (n).

Figura 22: Estructura y comportamiento con el campo eléctrico aplicado de una célula de CL.

En ausencia de campo eléctrico las moléculas adquieren una determinada orientación, la cual viene determinada por una capa depositada entre el electrodo y el CL llamada *capa de alineamiento*. Únicamente las moléculas que estén sometidas a una diferencia de potencial alteran su orientación (Figura 22). Diseñando adecuadamente el electrodo, se podrá seleccionar qué sección de moléculas cambiará su orientación. La superficie en la que existe tal diferencia de potencial se denomina *zona activa*. La fabricación de estos dispositivos es muy sensible a impurezas o residuos, por tanto, se realiza en una cámara limpia.

2.1. CÁMARA LIMPIA

Las células de CL utilizadas en este estudio han sido fabricadas en la cámara limpia del Centro de Materiales y Dispositivos Avanzados para Tecnologías de la Información y Comunicaciones de la UPM (CEMDATIC). Esta cámara limpia está compuesta por cuatro espacios (Figura 23).

Desde el exterior se accede al pasillo, donde se depositan los enseres personales y todo lo que no puede entrar a la zona limpia (papeles, comida, bebida, etc.) Para acceder a las zonas limpias es necesario llevar la indumentaria de cámara limpia que consta de:

- Verdugo
- Mono
- Patucos con suela de goma
- Mascarilla
- Guantes de látex o nitrilo

Esta indumentaria se encuentra en el vestidor y a partir de este punto es obligatorio llevarla en todo momento. La zona denominada *semi-limpia* es utilizada fundamentalmente para procesos relacionados con mezclas y empleo de sustancias químicas, tales como: revelado, ataque ácido y limpieza de material.

La zona limpia está reservada para los procesos más delicados que requieren de una atmósfera lo menos contaminada posible con partículas de suciedad. Dentro de esta zona se encuentra una tienda con campanas de aire donde el ambiente es aún más limpio. En el techo de esta zona se inyecta aire prefiltrado (con filtros ASHRAE) desde la calle, que pasa a través de unos filtros de alta eficiencia HEPA (High Efficiency Particulate Air) de 99,999% de eficacia, siendo impulsado por cuatro ventiladores que producen un flujo laminar vertical de 0,33m/s. La tienda está rodeada por cortinas de plástico que la aíslan del resto. Además, una sobrepresión genera un flujo de aire que atraviesa el resto de las salas del laboratorio evitando la penetración de partículas contaminantes desde el exterior. En condiciones óptimas esta cámara limpia es de “clase 100” (100 partículas >0,5µm por pie cúbico de aire). Los procesos más delicados de la fabricación tienen lugar dentro de la zona de flujo vertical (fotolitografía, ensamblado de las células, deposición de capas sobre los sustratos, etc.) En el exterior de la zona de flujo se realizan procesos tales como la deposición de capas en sustratos por medio de evaporación, frotado de las capas de alineamiento, llenado por vacío, etc. Se trata en general de procesos que deben realizarse en ambiente limpio, pero que son de por sí contaminantes. Esta sala comunica con el pasillo por medio de dos puertas. Sin embargo, estarán siempre cerradas y solo se abrirán en caso de emergencia.

Figura 23: Plano de la cámara limpia del CEMDATIC

La mayor parte de células se someterá eventualmente a medidas de impedancia. Para que dichas medidas puedan ser comparativas, se fija una zona activa idéntica para todas las células. La intención es que las condiciones del estudio sean las mismas para cada célula. El diseño elegido para tal fin es un cuadrado monopixel de 1cm^2 con electrodos de contacto de la misma longitud y anchura en todos los casos. Para ello se trata la capa conductora de los vidrios para obtener el motivo que dará lugar a la activación de ese único cm^2 . El proceso para conseguirlo consta de los siguientes pasos:

- Corte y limpieza de los vidrios que formarán la estructura de la célula
- Proceso de fotolitografía, mediante el cual se definirá el motivo de los electrodos que, al superponerlos, darán como resultado la zona activa de 1cm^2 .
- Deposición de la capa de alineamiento que dará la orientación inicial (en ausencia de campo eléctrico) a las moléculas de CL.
- Deposición de espaciadores para dar un espesor constante a la célula.
- Ensamblado de la célula.
- Medida del espesor real conseguido durante la fabricación.
- Llenado de la célula.
- Sellado.
- Soldado de los conectores.

Figura 24: Esquema de fabricación de células de CL empleado en esta tesis.

La Figura 24 muestra un diagrama de los pasos a seguir para fabricar una célula de CL convencional. Dependiendo de la capa de alineamiento empleada (de la que depende la orientación inicial de las moléculas en ausencia de campo eléctrico), la secuencia de procesos a seguir varía.

En este trabajo se han depositado tres capas de alineamiento distintas (ver Tabla 2). La capa de poliimida se utiliza para proporcionar orientación homogénea a las moléculas de CL (paralela a los sustratos). Sin embargo, este material es aislante, por lo que constituye una barrera para realizar el estudio de impedancias ya que no permite que haya continuidad en el traspaso de cargas entre el CL y el electrodo. En su lugar se ha utilizado PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioxitiofeno) poli(estirensulfonato)). Es un material semiconductor y ya ha sido utilizado para inducir el alineamiento en células de CL [153]. En este caso proporciona alineamiento homogéneo. Tanto la poliimida como el PEDOT:PSS se depositan mediante centrifugado (*spinner*). También se han llevado a cabo experimentos en donde las moléculas adoptan alineamiento vertical. Para conseguirlo se emplea óxido de silicio (SiO_2), el cual se deposita haciendo uso de un cañón de electrones.

Se han empleado varios espesores con la intención de minimizar la posibilidad de que se produjeran cortocircuitos debido a los CNTs más alargados o a las aglomeraciones de éstos, ya que pueden alcanzar un tamaño del orden de μm . Así pues, se ha establecido que

las células tengan un espesor de entre 8.25µm-12µm. La elección concreta de este valor depende de las necesidades del tipo de experimento realizado.

Tabla 2: Alineamiento y método de deposición de los materiales usados como capa de alineamiento.

	Alineamiento	Método de deposición
Poliimida	Homogéneo	Centrifugado (<i>spinner</i>)
PEDOT:PSS	Homogéneo	Centrifugado (<i>spinner</i>)
SiO₂	Homeotrópico	Cañón de electrones

2.2. PROTOCOLO DE FABRICACIÓN DE CÉLULAS DE CL

2.2.1. CORTE Y LIMPIEZA DE VIDRIOS

Los vidrios utilizados (*Glaston*) en la fabricación de las células son de 0,7mm de espesor y poseen, sobre una de sus superficies, una capa de ITO (óxido de estaño e indio) que actúa de electrodo. La resistividad de estos vidrios es aproximadamente $100\Omega/\square$ y se presentan en planchas de 40cm×40cm. Teniendo en cuenta las dimensiones de la máscara que se va a utilizar para definir el motivo (5cm×6,5cm), se cortan con una rulina para darles el tamaño deseado.

A continuación, se realiza el proceso de lavado para eliminar cualquier esquirla o resto de suciedad que produciría irregularidades en la superficie del electrodo que estropearían el acabado final.

El proceso de lavado comienza soplando nitrógeno a la muestra con una pistola para eliminar polvo o esquirlas que se hayan depositado y así evitar que, con el roce, estas partículas puedan llegar a rayar la superficie. A continuación, utilizando diferentes paños de cámara limpia se frotan las superficies con acetona e isopropanol. Por último, se deposita una capa de jabón microfiltrado al 1% con el dedo y se deja secar para facilitar que las partículas se adhieran a la capa de jabón. Una vez secos, los sustratos se introducen en baños de ultrasonidos consecutivos.

Se disponen de tres cubetas de ultrasonidos, cada una llena con agua destilada y desionizada. La secuencia de los baños de ultrasonidos es:

- **Cubeta 1:** se llena con agua a 50°C durante 30 minutos. En esta cubeta se queda la mayor parte del jabón y de la suciedad de los vidrios.
- **Cubeta 2:** en esta cubeta también se emplea agua a 50°C pero la duración del baño es de 15 min. En este paso se eliminan los restos de jabón y suciedad que hayan quedado del baño de ultrasonidos anterior.

- Cubeta 3: la duración es de 15 minutos y esta vez el agua está a temperatura ambiente.

Una vez finalizados los baños de ultrasonidos, los vidrios se introducen en el horno precalentado a 200°C durante 30 minutos, como mínimo, para su secado.

2.2.2. PROCESO DE FOTOLITOGRAFÍA

El objetivo de la fotolitografía es definir la forma del electrodo para conseguir la zona activa deseada. Para conseguirlo se deposita fotorresina de forma selectiva sobre la superficie del sustrato formando el dibujo deseado del electrodo. La superficie que no está cubierta con fotorresina se elimina mediante ataque químico (Figura 25). Cada fase del proceso se detalla a continuación.

Figura 25: Esquema del proceso de fotolitografía

2.2.2.1. Deposición de fotorresina

La fotorresina negativa (*Microposit S1818*) se deposita sobre la superficie de ITO empleando una jeringuilla. Para evitar que caigan en la superficie aglomerados mayores de $0,45\mu\text{m}$ se coloca en la boquilla de la jeringuilla un filtro (*Millipore Millex 450*). El material fotosensible se distribuye sobre el sustrato por centrifugado usando un *spinner* (*Laurell WS-650Mz-23NPP*). La velocidad de giro va aumentando de forma gradual (aceleración de 1200rpm/s) hasta alcanzar una velocidad constante de 4500rpm. El centrifugado total, incluyendo el tiempo de aceleración, es 30 segundos. Por último, para curar la fotorresina, los vidrios se introducen en el horno durante 30 minutos a 90°C .

2.2.2.2. Ataque ultravioleta y revelado

A continuación comienza el proceso en el que se “imprime” el motivo del electrodo. Aplicando selectivamente luz ultravioleta se logran sensibilizar las zonas de fotorresina que serán retiradas (ya que la fotorresina es negativa) para dejar la capa de ITO no deseado al descubierto, mientras que las que se desean mantener permanecerán protegidas. Para ello, se coloca una máscara (Figura 26) sobre la superficie del sustrato. En este caso se tienen dos máscaras distintas puesto que una será el electrodo y la otra actuará de contra-electrodo. Una vez colocados los electrodos el uno sobre el otro, la zona activa será la parte de ITO que queda superpuesta entre ambos; en este caso, un cuadrado de 1cm^2 . La máscara se ha impreso sobre una lámina de acetato.

Figura 26: Máscaras de los electrodos empleadas en el proceso de fotolitografía. Con cada conjunto se pueden fabricar cuatro monopixel de 1cm^2 .

La exposición de las muestras a la luz ultravioleta se realiza empleando un alineador de máscaras *OAI Hybralign Series 400*. Los sustratos se colocan sobre una plataforma y se fijan a ella por vacío. Se alinean los vidrios a la máscara de acetato, la cual se coloca en un

marco. Se fija el marco a la superficie del sustrato mediante vacío, quedando una separación de aproximadamente $20\mu\text{m}$ entre el marco y el sustrato. La luz incidente proviene de una lámpara de mercurio que irradia $4\text{mW}/\text{cm}^2$. La muestra se ilumina durante 30 segundos. Un tiempo menor produce que la fotorresina no quede lo suficientemente sensibilizada y en el revelado no se retiraría, mientras que un tiempo mayor produce que los bordes de la máscara aparezcan desdibujados.

Para retirar la fotorresina sensibilizada, los vidrios se introducen en un líquido revelador (*Microposit Developer, Shipley Far East Ltd. Japan*) entre 35 y 45 segundos. Para detener el proceso de revelado basta con introducir las muestras en agua bidestilada. Por último, las muestras se introducen en el horno precalentado a 110° durante 30 minutos con el objetivo de endurecer (post curado) la fotorresina no eliminada para que soporte el ataque químico sin deteriorarse y, de esta forma, proteger la capa de ITO que se desea mantener. La capa de fotorresina formando el dibujo deseado es el resultado de este proceso. Las zonas de electrodo que se desean eliminar ahora quedan al descubierto y sin protección para llevar a cabo el ataque químico.

2.2.2.3. Ataque químico

El ataque químico (o ácido) que se realiza en este paso tiene como objetivo eliminar la capa de ITO no deseada de la superficie del sustrato. Para ello se realiza la siguiente mezcla con proporciones en volumen:

- 50% de agua destilada
- 49% de ácido clorhídrico
- 1% de ácido nítrico

La mezcla se vierte en una cubeta o en un crisol y se calienta hasta que alcanza una temperatura de 65° . Los vidrios son introducidos durante un tiempo aproximado de 30 segundos para no comprometer la definición del dibujo.

Para detener el proceso de degradación de la capa de ITO se sumerge la muestra en agua bidestilada. Seguidamente se comprueba, con la ayuda de un polímetro, que no queda capa de electrodo en la superficie expuesta a la mezcla química. Los restos de fotorresina se limpian introduciendo la muestra en un disolvente (*Microstrip Remover*) o en acetona.

Por último, se cortan los vidrios en monopixels individuales y se someten a un nuevo proceso de limpieza, como el descrito en el apartado 2.2.1.

Se puede encontrar una descripción más detallada del proceso de fotolitografía en anteriores Tesis realizadas en el grupo de investigación: E. Otón [154] y P. Castillo [155].

2.2.3. DEPOSICIÓN DE LAS CAPAS DE ALINEAMIENTO

Durante el desarrollo de esta investigación se ha llevado a cabo la fabricación de múltiples células de CL con diferentes capas de alineamiento. Como se ha descrito anteriormente, la capa de alineamiento gobierna la orientación de las moléculas de CL en ausencia de campo eléctrico. Concretamente, se han utilizado los siguientes materiales para formar las capas:

- Poliimida
- PEDOT:PSS
- SiO₂

Los dos primeras proporcionan alineamiento homogéneo (paralelo a los sustratos) de las moléculas de CL y se depositan por centrifugado. El material SiO₂, sin embargo, se deposita mediante evaporación por cañón de electrones. En principio, el SiO₂ proporciona un alineamiento prácticamente vertical (perpendicular a los sustratos) sin embargo, variando las condiciones de deposición, se puede inducir cierta inclinación o *pretilt* a las moléculas de CL que se encuentran en la superficie. El proceso de deposición de cada una de las capas se indica más detalladamente a continuación.

2.2.3.1. Deposición de capas de alineamiento homogéneo

La poliimida y el PEDOT:PSS son los materiales que van a aportar alineamiento homogéneo inicial a las moléculas de CL. La razón principal entre utilizar un material u otro reside en que el PEDOT:PSS tiene una conductividad mayor que la poliimida, garantizando la continuidad eléctrica entre el electrodo y el material. La poliimida, al ser un material aislante; queda relegada a estudios de índole óptica.

La poliimida 2304-D17 (JNC. Co.) utilizada está diluida con el disolvente PGMEA (acetato de 1-metoxi-2-propanol) (Suvener) al 33,3% v/v. El PEDOT:PSS se utiliza en suspensión acuosa al 1.3%wt (Sigma Aldrich).

La deposición de la capa PEDOT:PSS es un caso particular muy delicado, ya que presenta problemas de adherencia cuando en la superficie sobre la que va a ser depositado quedan impurezas orgánicas o cargas superficiales. Para favorecer la adherencia de la capa, los sustratos se introducen en un horno de limpieza ultravioleta (UVO Cleaner Model 42. Jelight. Company Inc.) con el objetivo de eliminar impurezas orgánicas.

Tanto la poliimida como el PEDOT:PSS se depositan sobre el sustrato por centrifugado empleando distintas velocidades y tiempo total de giro. En este caso, las deposiciones desarrolladas siguen las directrices de centrifugado indicadas en la Tabla 3.

Tabla 3: Centrifugado de las capas de alineamiento homogéneo. El tiempo incluye la aceleración

	Velocidad (rpm)	Aceleración(rpm/s)	Tiempo total (s)
Poliimida	2500	1200	20
PEDOT:PSS	1600	1200	30

Una vez depositadas se introducen en el horno para su curado. El tiempo y temperatura también es diferente para cada caso (Tabla 4).

Tabla 4: Temperatura y tiempo de curado de las capas de alineamiento homogéneo.

	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Poliimida	200	45
PEDOT:PSS	110	30

Por último, las capas se frotan para inducir el alineamiento del CL. El proceso de frotado genera una distribución regular de microsurcos asegurando el anclaje del CL. La elección de las direcciones de frotado debe hacerse teniendo en cuenta que, a la hora de ensamblar la célula, el frotado debe quedar antiparalelo lo cual, como ya se explicó en el Capítulo 1, ayuda a conseguir uniformidad en la orientación del CL en la célula final.

Figura 27: Elementos que forman la frotadora y esquema de funcionamiento.

Para frotar, se utiliza un rodillo forrado con fibras de terciopelo especial de cámara limpia de aproximadamente 1,6mm de longitud. El sustrato se coloca entre el rodillo y una plataforma. La plataforma comienza a deslizarse hacia el rodillo, el cual gira a velocidad constante (700rpm), frotando suavemente la superficie del sustrato (Figura 27). La fuerza del frotado, regulado por la distancia entre sustrato y rodilla, afecta la fuerza de anclaje y el pretilt del LC. El frotado empleado genera un pretilt de aproximadamente 1° para el PEDOT:PSS y 6° para la poliimida [156].

2.2.3.2. Deposición de la capa de alineamiento homeotrópico

El material utilizado para inducir el alineamiento homeotrópico a las células de CL es el SiO_2 . Este material se deposita utilizando un sistema de bombeo de electrones (*Vacudel 300, Telstar*). El sistema consta de una campana en forma cilíndrica de acero inoxidable. En la parte superior de la campana se encuentra una plataforma donde se colocan los sustratos, cuya inclinación puede ser variada gracias a un microposicionador. De acuerdo a esta inclinación, el material incide sobre el sustrato con un determinado ángulo (Figura 28). De acuerdo a este ángulo de incidencia se define el ángulo de inclinación o *pretilt* que adquirirán las moléculas una vez llenada la célula. Nótese que este ángulo se define respecto a la dirección perpendicular del sustrato, no como en el caso de alineamiento homogéneo que se hace respecto al plano horizontal.

Figura 28: Esquema de la evaporación de SiO_2 por bombeo de electrones.

En este caso, se desea obtener un *pretilt* de aproximadamente 50° con el fin de obtener una orientación intermedia de las moléculas de CL y/o CNTs. De esta forma se podrán detectar cambios en la orientación hacia la posición vertical u horizontal. Para obtener este ángulo de *pretilt* la plataforma se inclina 84° respecto a la horizontal [117]. La presión máxima para evaporar este tipo de material está alrededor de $4 \cdot 10^{-6}$ torr.

2.2.4. DEFINICIÓN DEL ESPESOR Y ENSAMBLAJE DE LA CÉLULA

2.2.4.1. Deposición de espaciadores

Mediante la deposición de espaciadores sobre la superficie de los vidrios que formarán la célula se define el espesor que tendrá el dispositivo. Los espaciadores son esferas o cilindros de sílice o plástico que tienen un diámetro calibrado. Para este estudio, dependiendo del caso se han empleado espaciadores esféricos de sílice de $8,25\mu\text{m}$ o $12\mu\text{m}$ de diámetro.

La deposición de espaciadores se realiza por vía húmeda, es decir, se utiliza una suspensión de espaciadores en disolvente. Se prepara una mezcla de espaciadores con

metanol con una concentración de 0,1mg/ml. Se sonica la mezcla con ultrasonidos durante 30 minutos para que los espaciadores queden bien distribuidos, sin formar aglomerados. La deposición se realiza mediante pulverización directa con ayuda de una pistola aerográfica.

En la cámara limpia se dispone de una cámara casera, con un calentador incorporado, donde se pulveriza la mezcla, con el doble fin de mantener un ambiente caliente que ayude a la evaporación, y evitar además la contaminación de la cámara limpia con los espaciadores. Se introducen los vidrios colocados horizontalmente en la parte inferior de la cámara y a continuación se acciona la pistola aerográfica para distribuir los espaciadores. Los sustratos están en la cámara 30 minutos, ya que la deposición de los espaciadores no es inmediata.

Pasado este tiempo, se retira una muestra y se comprueba en el microscopio la correcta distribución de los espaciadores sobre la superficie.

2.2.4.2. Ensamblado de las células

Para montar las células se utiliza un adhesivo de curado ultravioleta (Norland 65) y de esta forma fijar los vidrios e impedir que se separen. Además proporciona un cierre hermético que asegura que el CL no se saldrá de la célula ni entrarán impurezas.

Figura 29: Colocación de los sustratos y adhesivo para el ensamblado de la célula (frotado antiparalelo)

Para montar la célula se tienen en cuenta las direcciones de frotado que debe quedar antiparalelo (en la Figura 29, las flechas indican que las direcciones de frotado están contrapuestas). Se comprueba que no hay residuos en las superficies y se procede a colocar el adhesivo en dos de los cuatro lados del sustrato. Dos bocas opuestas quedan abiertas para poder llevar a cabo posteriormente el proceso de llenado por capilaridad. A continuación, los vidrios se superponen con las zonas de

electrodos enfrentadas y alineadas para formar la zona activa deseada. Una vez están colocados, con ayuda de unas pinzas, se presiona el vidrio superior suavemente para conseguir un espesor uniforme. A medida que se ejerce presión, van apareciendo anillos de interferencia que indican la diferencia de espesor entre las zonas. Ejerciendo presión en diferentes puntos, y dado que aún el adhesivo no está sólido, se van disipando estos anillos. La célula tendrá un espesor uniforme cuando los anillos de interferencia hayan

desaparecido. Por último, se aplica a la muestra luz ultravioleta para curar el adhesivo y fijar la célula.

2.2.4.3. Medida del espesor

Las medidas del espesor se han realizado utilizando un analizador de espectros ópticos (OSA, en sus siglas en inglés). Se puede determinar el espesor de la célula asumiendo que sus dos interfaces interiores constituyen dos superficies parcialmente reflectantes de un interferómetro Fabry-Pérot. Al incidir con luz blanca, se producen múltiples reflexiones internas que interfieren entre sí, de modo que el espectro transmitido presenta máximos y mínimos. La distancia entre espejos (el espesor d) se relaciona con la distancia entre dos picos cualesquiera del espectro según la ecuación [157]:

$$d = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2q(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (17)$$

Donde q representa el índice de refracción de la cavidad (se supondrá que para la célula vacía tendrá un índice de refracción igual a 1) y M es el número de mínimos (máximos) que hay entre los dos máximos (mínimos) elegidos del espectro. Se toman como datos las longitudes de onda (λ_1 y λ_2) en donde se encuentran esos dos mínimos (o máximos) escogidos y se calcula el espesor d .

2.2.5. LLENADO DE LA CÉLULA Y COLOCACIÓN DE CONTACTOS

Las células de CL pueden ser llenadas por vacío o capilaridad. Por razones de seguridad y de eliminar posibilidades de contaminación del material del laboratorio con CNTs, las células han sido llenadas únicamente por capilaridad. Por ello se dejan abiertas dos bocas opuestas de la célula en el proceso de ensamblado (Apartado 2.2.4.2).

Con ayuda de una pipeta, se coloca una gota de CL (con o sin CNTs) en una de las bocas. Poco a poco, el material va entrando en la célula. Una vez se ha comprobado que la célula está completamente llena de CL se cierra la célula colocando adhesivo fotosensible en las dos bocas.

Por último se procede a la conexión de los contactos. Para que éste haga contacto directo con la capa de ITO se retira la capa de alineamiento que lo recubre. En el caso de la poliimida, se retira frotando la superficie con una goma de borrar y para el del SiO_2 se frota la superficie con un bisturí. Debido a que el PEDOT:PSS es soluble en agua, bastará con lavar la lengüeta de la boca con un paño mojado. Con ayuda de un soldador, se deposita una cantidad pequeña de indio sobre el electrodo. Por último, se sueldan los cables a la zona de indio con un poco de estaño. Después de esto, la célula ya está lista para realizar cualquier tipo de medida.

2.3. FABRICACIÓN DE MEZCLAS DE CL CON CNTS

Conseguir dispersar homogéneamente CNTs constituye uno de los principales problemas para poder llevar a cabo con éxito las investigaciones y el desarrollo de dispositivos basados en esta tecnología. Los problemas en la dispersión son debidos sobre todo a las fuerzas de van der Waals, las cuales les mantienen adheridos entre sí. Las fuerzas son mayores cuanto más pequeñas son las dimensiones de las NPs y mayor es su razón de aspecto (la relación entre el largo y el ancho) [140]. Además, al cabo de los días los CNTs sedimentan [158], lo que produce que los dispositivos desarrollados no presenten un funcionamiento estable a lo largo del tiempo.

Para romper los aglomerados, la ultrasonificación es el método más usado. Sin embargo, debido a que las colisiones favorecen la reagregación, se contemplan tres opciones para dispersarlos mejor:

- Mediante la adherencia de surfactantes a la superficie del nanotubo. Esta técnica suele alterar las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas del CNT (cuando el enlace es de tipo covalente) [97, 159] y suele presentar problemas para integrarlos en CLs termotrópicos (debido a compatibilidades entre las partes hidrófobas e hidrófilas de las moléculas) [140].
- Mediante un proceso de filtrado y ultrasonidos. En casos en los que el dopado no es superior al 0.1%wt, la mezcla es filtrada y ultrasonificada [123].
- Los CNTs se dispersan en un disolvente orgánico con una baja concentración. Posteriormente la solución es ultrasonificada e introducida (siguiendo una determinada proporción) en el CL. Una nueva sonicación ayuda a romper los aglomerados que hayan podido quedar y por último, se deja evaporar el disolvente a temperatura ambiente [140].

Los CLs usados en el dopado con CNTs deben tener una temperatura de transición a fase isotrópica bastante superior a la temperatura ambiente. El paso a fase isotrópica favorece la formación de aglomerados y además se necesita una potencia de ultrasonificación mayor que en fase nemática para poder romper las aglomeraciones [140].

2.3.1. TOXICIDAD, MANIPULACIÓN Y TRATAMIENTO DE RESIDUOS EN EL USO DE CNTs

A la hora de manejar material químico hay que tener en cuenta también su nivel de toxicidad y tomar las medidas de seguridad que sean precisas en su manipulación [160]. El grado de toxicidad de una partícula depende de varios factores, como su forma y su tamaño (Figura 30).

Las NPs pueden entrar en el organismo por vía inhalatoria, dérmica y digestiva. Se ha descrito el daño provocado por las NPs derivadas del carbono en células neuronales [161].

Figura 30: Grado de toxicidad dependiendo del tamaño, forma y tipo de nanotubo en relación al fulereno.

La contaminación con CNTs puede producir problemas sobre todo en el sistema respiratorio. Se ha descrito inflamación aguda, inicio precoz y progresivo de fibrosis y granulomas pulmonares [162]. Por tanto es obligatorio adoptar medidas de seguridad a la hora de manipularlas. Éstas estarán relacionadas con la indumentaria, las condiciones del laboratorio y la propia manipulación.

A la vestimenta descrita en el apartado 2.1, se le añade, por este orden, la siguiente indumentaria (Figura 31):

- Guantes de nitrilo
- Mascarilla del tipo FFP3 o superior.
- Gafas con protecciones laterales
- Un segundo par de guantes de nitrilo.

Figura 31: Gafas de protección, guantes de nitrilo y mascarilla de seguridad para la manipulación de CNTs.

Además, con la reducción del tamaño de la partícula su facilidad de ignición aumenta, se deberán evitar las fuentes de electricidad estática. Esto incluye que el material deberá ser almacenado en atmósferas controladas, instalaciones con toma de tierra, etc. En cuanto a las medidas a adoptar durante su manipulación, se deben seguir los siguientes puntos [160]:

- Aislar o encerrar el proceso para evitar la emisión de NPs en el ambiente. Por tanto, es conveniente la utilización de una cámara de guantes. Si no es posible, será obligatorio contar con la protección de una mampara entre el operario y el material, sin la activación del flujo durante la manipulación en polvo, para evitar que estos se dispersen por el ambiente.
- Se tratará, en la medida de lo posible, que los trabajos con NPs se lleven a cabo con el material disperso en un líquido (sobre todo en operaciones de trasvase). Las superficies sobre las que se va a manipular material deben cubrirse por completo con paños de cámara limpia empapados en agua bidestilada. Siempre se debe tener a mano un dispensador de agua para, en caso de derrames, mojar la superficie afectada. Igualmente, se dispondrá de bayetas absorbentes para recoger las disoluciones vertidas.
- Una vez realizados los trabajos, todas las superficies e instrumental no desechable utilizado deben limpiarse cuidadosamente con paños mojados en agua bidestilada. La ventilación, únicamente una vez terminada la manipulación, se llevará a cabo para extraer y captar las NPs que hayan podido quedar en el ambiente. El sistema de extracción debe constar de un filtro HEPA, el cual se considera efectivo para captar este tipo de materiales.

Los residuos y utensilios desechables (incluyendo los guantes de nitrilo) son introducidos en bolsas de plástico con cierre hermético. Cada bolsa individual es introducida en un cubo de plástico dedicado exclusivamente para este tipo de residuos. Una vez lleno, se procederá a su eliminación por parte de las empresas especializadas en el tratamiento de residuos contaminantes.

2.3.2. PROTOCOLO DEL DOPADO DE CL CON CNTS

El CL ha sido dopado con los dos tipos de CNTs más utilizados: SWCNTs y MWCNTs. Los detalles de cada material utilizado se resumen en la Tabla 5 y en la Tabla 6.

Las concentraciones de CNT en CL manejadas en el estudio no superan el 0,01%wt. Para conseguirlas se ha optado por el método de las disoluciones sucesivas: partiendo de una concentración mayor (0,1%wt), se obtienen las otras más pequeñas.

Tabla 5: Detalles de los SWCNTs y MWCNTs utilizados

	Diámetro(nm)	Longitud(μm)	Fabricante
SWCNTs	1	1	Unidym
MWCNTs	6-9	5	Sigma Aldrich

Tabla 6: Detalles de los CLs utilizados

	Birrefringencia (@589.3nm)	Anisotropía dieléctrica	Fabricante
MLC-6290-000	0,120	Positiva	Merck
MLC-6608-000	0,0830	Negativa	Merck

Los CNTs adquiridos por el laboratorio tienen una presentación en seco o polvo. Varios autores sugieren el dopado directo del CL con CNTs en su presentación en polvo sin emplear disolventes [130, 139], sin embargo, debido a que las concentraciones de CNTs manejadas en este estudio son pequeñas, se emplea el método de disoluciones sucesivas para conseguirlos. Por tanto, antes de ser introducidos en el CL, los CNTs son dispersados en tolueno. Aunque de entre los disolventes orgánicos propuestos por la bibliografía no es el que presenta la dispersión más estable en tiempo [93], se ha comprobado que éste no interfiere ni estropea el CL que se va a utilizar.

Para realizar la primera disolución en tolueno (concentración del 0,1%wt), con ayuda de una balanza, se introducen en un vial la cantidad, en peso, de CNTs deseada. A continuación, se llena el vial con la cantidad de tolueno requerida para obtener la citada concentración. Una vez obtenida la mezcla, el vial se coloca en el baño de ultrasonidos para romper los aglomerados existentes. El tiempo de ultrasonificación dependerá de cada caso, nunca siendo inferior a una hora.

De forma similar se realiza el dopado del CL con los CNTs. En un vial se introduce la cantidad estimada en peso de CL necesaria para obtener la concentración deseada. A continuación, y con la ayuda de una micropipeta, se añade la cantidad en volumen de la disolución tolueno-CNTs.

El resultado es una mezcla de CNTs con tolueno y CL, la cual es sonicada hasta que se observa que no quedan aglomerados visibles. La apariencia de esta mezcla es similar a la de un CL en estado nemático pero levemente oscurecido. A continuación, el tolueno es eliminado para dejar únicamente el CL con los CNTs. Para ello, se emplean dos métodos:

- Método uno: colocar el vial abierto sobre una plataforma giratoria a 60rpm hasta la completa evaporación del disolvente.

- Método dos: Introducir en la mezcla un imán y depositar el vial abierto sobre un agitador magnético hasta la completa evaporación del disolvente.

La utilización de una u otra opción dependerá de la composición de la mezcla; incluido el tipo de CNTs utilizado. Se ha podido comprobar en el laboratorio que los SWCNTs se dispersan mejor mediante el segundo método, ya que el primero deja aglomerados visibles.

Una vez evaporado el tolueno, se procede a sonicar la mezcla nuevamente para revertir la posible sedimentación o aglomeración que se haya podido dar durante el proceso de evaporación. Por último, la célula se llena colocando una gota en una de las boquillas empleando una pipeta, tal y como se describe en el apartado 2.2.5.

CAPÍTULO 3:

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Para la caracterización de las muestras se han empleado métodos de estudio de índole eléctrica y óptica: espectroscopía de impedancia y espectroscopía Raman. Cada una de estas dos vertientes de estudio lleva asociados diferentes conceptos teóricos y técnicos a tener en cuenta a la hora de abordar la realización de las medidas y el análisis de los resultados.

En un primer apartado se van a revisar las bases de la espectroscopía de impedancia necesarias para poder abordar y comprender los resultados obtenidos. A continuación, se expondrán los principios básicos teóricos en los que se fundamenta la espectroscopía Raman aplicada a la detección de CNTs y los detalles técnicos de los sistemas utilizados.

3.1. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA

Uno de los métodos para el estudio de las propiedades dieléctricas de distintos materiales es la espectroscopía de impedancia. Mediante este método se puede estudiar la movilidad de cargas en el volumen o en las regiones de interfase en materiales tales como iónicos, semiconductores o dieléctricos. La técnica abarca un amplio rango de campos de aplicación tan variados como la bioingeniería [163] o la detección de defectos en estructuras [164], pero su mayor ámbito se concentra en el estudio de las propiedades eléctricas de nuevos materiales, de estructuras y dispositivos derivados de los mismos.

El estudio suele partir de la medida del módulo y fase de la impedancia que presenta el sistema en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado [165]. La impedancia es un parámetro complejo que define la oposición que ejerce un dispositivo o material al paso de la corriente y se describe a partir de la ley de Ohm como la relación entre la tensión aplicada (V) y la corriente que circula por él (I). Se expresa, en su forma polar, como:

$$Z = \frac{V}{I} = Z' + jZ'' = |Z|e^{j\phi} \quad (18)$$

Sus componentes (real e imaginaria) pueden expresarse en coordenadas polares de la forma:

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z|\cos(\phi) \quad (19)$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z|\sin(\phi) \quad (20)$$

Como ya se ha indicado, el valor de la impedancia depende de la frecuencia de la señal eléctrica aplicada. La representación del valor de la impedancia puede llevarse a cabo de formas muy variadas. Los *diagramas de Bode* son el tipo de representación más conocido; en ellos se representan el módulo y la fase en función de la frecuencia a partir de las ecuaciones:

$$\omega = 2\pi f \quad (21)$$

$$\phi(\omega) = \tan^{-1} \left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \right) \quad (22)$$

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2} \quad (23)$$

Nótese que, en la representación del módulo, los dos ejes (tanto el de ordenadas como el de abscisas) se expresan en escala logarítmica, mientras que en el caso de la fase solo tendrá escala logarítmica el eje x. Por ejemplo, la impedancia de un condensador ideal se expresa de la forma:

$$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad (24)$$

siendo C el valor de la capacidad. El diagrama de Bode muestra el módulo como una recta cuya pendiente negativa depende del valor de la capacidad, mientras que la fase es una línea recta a -90° . Para el caso de una resistencia ideal, el módulo se corresponde con una línea recta y la fase es nula, ya que no tiene componente imaginaria (Figura 32).

Figura 32: Representación en diagrama de Bode de la impedancia de una resistencia y un condensador ideal en módulo y fase. Nótese que los ejes del módulo y de la frecuencia están en escala logarítmica.

Otra representación de la impedancia que se utiliza es el *diagrama Cole-Cole*. Este diagrama relaciona la parte imaginaria de la impedancia Z'' con la parte real Z' . En este caso, una resistencia pura aparece como un punto fijo, ya que no variará su parte imaginaria (que es cero), ni su parte real con la frecuencia. Un condensador ideal es una línea recta vertical, ya que la impedancia (formada únicamente por la componente imaginaria) depende de la frecuencia. Como ejemplo, se propone el circuito de la Figura 33, formado por una resistencia en serie con el paralelo de un condensador y otra resistencia. La impedancia de este circuito se expresa como:

Figura 33: Circuito ejemplo para la representación en diagrama de Cole-Cole de la impedancia.

$$Z(\omega) = R_1 + \frac{R_2}{1 + j\omega C_r R_2} \quad (25)$$

cuyas partes real e imaginaria son de la forma:

$$Z'(\omega) = R_1 + \frac{R_2}{1 + (\omega C_r R_2)^2} \quad (26)$$

$$Z''(\omega) = -\frac{\omega C_r R_2^2}{1 + (\omega C_r R_2)^2} \quad (27)$$

La representación mediante diagrama Cole-Cole ($-Z''$ en función de Z') de este circuito da como resultado el gráfico de la Figura 34. El diagrama está formado por un semicírculo

que representa el paralelo formado por C_1 y R_2 , cuyo diámetro coincide con el valor de R_2 . El punto en el eje de abscisas de donde parte este semicírculo lo determina el valor de R_1 . El valor de la impedancia a la frecuencia menor a la que se ha realizado el estudio es el punto que está más a la derecha del gráfico. De esta forma, los valores de la impedancia para frecuencias mayores son los que se sitúan más próximos al origen. El gráfico varía su forma dependiendo del valor de los elementos que tenga el circuito. A igual valor del resto de elementos, si R_2 aumenta, también lo hace el diámetro del semicírculo (Figura 34.a). Ahora bien, si aumenta la capacidad del condensador, lo que se produce es que el semicírculo *se abre*, formando un arco que mantiene el radio del semicírculo completo. El valor de la impedancia a la menor frecuencia de estudio se desplaza siguiendo la trayectoria del semicírculo y marca el comienzo del arco (Figura 34.b).

Figura 34: Representación de la variación del diagrama de Cole-Cole del circuito propuesto en el ejemplo. (a) Los valores más cercanos al origen del eje de abscisas tienen una frecuencia mayor que los más alejados. Al incrementar el valor de R_2 , el semicírculo adquiere un diámetro mayor. (b) La disminución del valor de C provoca que el valor de Z (a una misma frecuencia) se desplace hacia la derecha del eje Z' , cerrándose cada vez más el arco hasta completar el semicírculo.

La impedancia a su vez se relaciona con la permitividad dieléctrica mediante la siguiente expresión [166]:

$$\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon'' = \frac{1}{j\omega C_0} \cdot \frac{1}{Z^*} = \frac{Z''}{(Z'^2 + Z''^2)\omega C_0} + \frac{jZ'}{(Z'^2 + Z''^2)\omega C_0} \quad (28)$$

Ya que la permitividad dieléctrica está íntimamente relacionada con la impedancia, dentro de la espectroscopía de impedancia existe una conexión directa entre el comportamiento dieléctrico de un sistema y un modelo realizado con componentes eléctricos pasivos. Debido a que a los distintos procesos internos del material pueden venir descritos por un elemento eléctrico, estos modelos son muy útiles para los investigadores, ya que permiten conocer qué fenómenos físicos se están dando internamente dentro del material y deducir detalles relacionados con su estructura.

Para llevar a cabo este estudio mediante espectroscopía de impedancia hay que tener en cuenta algunos puntos importantes en relación a la toma de las medidas:

- Las medidas se llevan a cabo sometiendo a la muestra a una determinada tensión y a una determinada frecuencia, aplicando dicha señal empleando dos electrodos iguales situados en ambas caras de la muestra.
- La espectroscopía de impedancia se aplica a sistemas que se consideran lineales, causales y estacionarios. Para poder cumplir estas condiciones no resulta aconsejable la utilización de tensiones elevadas en el estudio de CLs [167].
- Las conclusiones que se derivan del estudio mediante espectroscopía de impedancia depende del cumplimiento de que los sistemas tengan comportamiento lineal, causal y estacionario. Los CLs a tensiones elevadas pueden llegar a no cumplir esta premisa, sin embargo, se pueden obtener conclusiones importantes desde un punto de vista cualitativo.

3.1.1. DISPERSIÓN MOLECULAR Y MECANISMOS DIELECTRICOS

En último término, la impedancia depende de la frecuencia de la señal aplicada porque los mecanismos dieléctricos que actúan en cada caso dependen del rango de frecuencias en que se está estudiando el material. La dependencia de la permitividad dieléctrica con la frecuencia es lo que se conoce como *dispersión* y los mecanismos dieléctricos que contribuyen al valor de la permitividad dieléctrica se pueden dividir en procesos de *relajación* o de *resonancia*:

- Relajación iónica
- Relajación dipolar
- Resonancia atómica
- Resonancia electrónica

La dependencia con la frecuencia hace que la polarización del material no responda instantáneamente con el campo aplicado y se requiera un tiempo *de relajación*, τ , para obtener dicha polarización. Con el aumento de la frecuencia en la señal de excitación, algunos procesos no pueden seguir la variación del campo eléctrico ($\omega \gg \tau^{-1}$) y por tanto, dejan de contribuir en el valor de la permitividad dieléctrica total. Es el caso de la relajación iónica, que deja de tener influencia alrededor de 100Hz. Para el caso de la relajación dipolar, éste mecanismo estará presente hasta alrededor de 1GHz. A partir de 1GHz solo se encuentran ya los procesos de resonancia: la polarización atómica y electrónica (Figura 35).

Figura 35: Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia y mecanismos dieléctricos asociados.

La relajación dieléctrica se refiere a la respuesta de relajación de un medio dieléctrico a un campo eléctrico externo oscilante. Esta relajación se describe en términos de permitividad dependiendo de la frecuencia, mediante la ecuación de Debye:

$$\epsilon = \epsilon' + j\epsilon'' = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 - j\omega\tau_D} \quad (29)$$

siendo $\epsilon(\infty)$ la permitividad a muy alta frecuencia (también llamada frecuencia de plasma) y $\epsilon(0)$ la permitividad a muy baja frecuencia o estática y τ_D la constante de tiempo de la relajación dieléctrica. Esta ecuación se expresa separando la parte real (asociada al almacenamiento de la energía) e imaginaria (asociada a las pérdidas o disipación) de la permitividad de la forma:

$$\epsilon = \epsilon' + j\epsilon'' = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + \omega^2\tau_D^2} - j \frac{(\epsilon(0) - \epsilon(\infty))\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2} \quad (30)$$

Como ya se explicó en el apartado anterior la permitividad puede expresarse en función de la impedancia. De esta forma, cada componente real e imaginaria de la permitividad dieléctrica puede expresarse en función de la impedancia igualando esta expresión con la (28). Expresando la permitividad dieléctrica real e imaginaria por separado resulta:

$$\varepsilon' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2 \tau_D^2} = \frac{Z''}{(Z'^2 + Z''^2) \omega C_0} \quad (31)$$

$$\varepsilon'' = -\frac{(\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \omega \tau_D}{1 + \omega^2 \tau_D^2} = \frac{Z'}{(Z'^2 + Z''^2) \omega C_0} \quad (32)$$

La representación de las ecuaciones (31) y (32) se muestra en la Figura 36 normalizada para $\omega \tau_D$. La permitividad dieléctrica real (ε') queda representada como una curva tangente en el punto $\omega \tau_D = 1$, valor en el cual ε'' presenta un máximo.

Figura 36: Representación de la ecuación de Debye para la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica.

Ya que la permitividad dieléctrica puede ser expresada en función de la impedancia, la ecuación de Debye tiene un CEE asociado (Figura 37). El valor de cada elemento eléctrico que lo compone se relaciona con los valores de permitividad dieléctrica como:

$$C_1 = \varepsilon(\infty) \varepsilon_0 \quad (33)$$

$$C_2 = (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \varepsilon_0 \quad (34)$$

$$\tau_D = RC_2 \quad (35)$$

Si el dieléctrico tiene más de una constante de tiempo de relajación, τ_D , solo habrá que añadir tantas ramas R-C2 en paralelo a C1 como constantes de tiempo adicionales disponga [166].

En el estudio planteado en este trabajo, se ha trabajado con los circuitos equivalentes y las medidas de impedancia sin realizar la conversión a permitividades dieléctricas

Figura 37: Circuito equivalente de Debye. El número de ramas R-C₂ conectadas en paralelo será el mismo que el número de constantes de tiempo de relajación disponga el dieléctrico.

relativas. Esto es así porque la información que proveen las permitividades dieléctricas está relativamente sesgada, en comparación a la que aporta la impedancia, para el caso de estudio concreto que se trata en este trabajo.

Por ejemplo, ϵ'' representa las pérdidas en el dieléctrico. Un aumento en su valor denota que el dieléctrico ve aumentada su conductividad; sin embargo, no se podrán deducir de qué naturaleza es ese aumento ya que no provee más información. Sin embargo, mediante la representación del resultado por medio de la impedancia se

puede descartar si el aumento de la conductividad es debido a un aumento en la capacidad del condensador equivalente (en cuyo caso, la fase de la impedancia se mantendrá en valores cercanos a -90°) o porque el material se comporta de forma similar a un elemento resistivo (cuya fase se situará en valores cercanos a 0°), lo que podría denotar que existe conexión directa entre los electrodos que forman la célula gracias a los CNTs.

3.1.2. ADQUISICIÓN DE LAS MEDIDAS DE IMPEDANCIA

Para realizar la medida de las células fabricadas es necesario cumplir con una serie de requisitos. Por un lado, se requiere la utilización de electrodos poco resistivos para que éstos no interfieran en la medida [168]. El espesor de la célula no será muy grande (alrededor de $10\mu\text{m}$ como máximo) para que no se produzcan impedancias muy altas. Muchos dispositivos de toma de medidas de impedancias solo garantizan su medida para valores que cumplan $fZ < 10^9 \cdot \Omega\text{Hz}$, como es el caso del modelo 1260 de Solartron empleado [169]. Además, para mantener la linealidad en la respuesta, se aconseja no excitar el CL a más de $100\text{mV}_{\text{rms}}$.

Figura 38: Señal de excitación diseñada especialmente para la adquisición de las medidas de impedancia.

Sin embargo, es necesario polarizar el CL para obtener medidas cuando las moléculas estén reorientadas. Cuando el material bajo estudio no es un dispositivo de CL, el sistema se excita con una señal en CC sobre la que se superpone la señal alterna de $100\text{mV}_{\text{rms}}$ la cual varía su frecuencia para obtener los resultados a diferentes frecuencias. En el caso de células de CL, esta técnica no es viable porque las señales CC producen acumulación de cargas en los electrodos. Por esta razón se ha diseñado y programado en el analizador de impedancias una señal especial para la toma de las medidas de este trabajo.

Mediante la aplicación de una señal cuadrada a muy baja frecuencia (alrededor de 1Hz) se polariza el CL, haciendo que las moléculas adopten una determinada posición. La señal ha de ser cuadrada para que el campo eléctrico apreciado en todo momento por el CL no sufra variación. Recuérdese que la reorientación de un CL nemático depende del *módulo* del campo eléctrico, no de su signo. Por lo tanto, una señal puede alternar su polaridad si alteración aparente del CL. Sobre cada uno de los pulsos que forma la señal, se incluye la señal a $100\text{mV}_{\text{rms}}$ que varía su frecuencia. De esta forma, para cada frecuencia se obtendrán dos medidas, una para el pulso con tensión negativa y otro por cada pulso de tensión positiva. El muestreo se llevará a cabo al final del pulso, con la intención de permitir la estabilización del material sin que se hubiese producido alguna pequeña alteración (Figura 38).

El rango de frecuencias estudiado es 100Hz - 1MHz. A frecuencias menores de 100Hz se producen efectos iónicos y el CL comienza a seguir al campo. Por encima de 1MHz se empiezan a detectar efectos debido a los cables del dispositivo.

De acuerdo a la respuesta electroóptica que presente el dispositivo a estudiar (y por tanto, el grado de reorientación de las moléculas) se establece la amplitud de la señal de polarización de 1Hz. De igual forma, para poder estudiar parámetros como la reversibilidad en el funcionamiento, se han definido distintas secuencias de excitación. Los detalles de cada secuencia serán descritos en cada caso de estudio concreto.

La programación de las señales, secuencias de excitación y el control del analizador de impedancias se ha llevado a cabo con el paquete informático proporcionado por Solartron: el programa ZPLOT (Scribner). El procesamiento de los datos obtenidos, las simulaciones y ajustes de los circuitos equivalentes se han generado con el programa ZVIEW (Scribner) versión 3.3f. Para el ajuste de los elementos de los equivalentes circuitales se ha empleado el algoritmo de Levenberg-Marquart [166] de ajuste por mínimos cuadrados no lineales multiparamétrico, incluido en ZVIEW[170]. La toma de medidas con el analizador de impedancias y su análisis se ha llevado a cabo en colaboración con el Grupo de Displays y Aplicaciones Fotónicas de la Universidad Carlos III de Madrid.

3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica basada en el examen de la luz dispersada por el material cuando incide sobre él un haz de luz monocromático cuya longitud de onda se halla fuera de las bandas de absorción del material. Este método es muy utilizado en estudios físico-químicos porque permite identificar la presencia de un elemento o de un grupo funcional dentro de un compuesto gracias al conocimiento de su espectro Raman característico.

Como se ha dicho, la energía de la radiación incidente no coincide con ninguna banda de absorción del material. Al incidir la luz se produce un tránsito desde un estado de energía E_0 hasta un estado excitado virtual, seguido inmediatamente –es decir, sin tiempo de relajación– por una difusión de la radiación (*scattering*) en todas direcciones, según un diagrama de radiación determinado. En pocas palabras, el material se comporta como una antena. En la mayor parte de los casos, no se produce intercambio de energía, siendo la luz dispersada de la misma longitud de onda que la incidente. Este fenómeno se denomina *dispersión elástica* o de *Rayleigh* y es el fenómeno mediante el cual los objetos son visibles desde todos los ángulos. Sin embargo una pequeña fracción de luz dispersada lo hace a distintas longitudes de onda, cuyo cambio viene determinado por cada molécula que compone el material. Parte de la energía del fotón se transfiere al conjunto de niveles vibracionales y rotacionales de la molécula, obteniéndose radiación de mayor longitud de onda que la incidente. También puede producirse el fenómeno contrario, es decir, transferencia de energía de la molécula a la radiación de salida, en cuyo caso se obtiene

radiación de menor longitud de onda que la incidente. En cualquiera de los dos casos, el fotón dispersado tiene una energía distinta a la del fotón incidente; este fenómeno se conoce como *dispersión inelástica* o *Raman* [171]. La energía transferida está cuantizada produciéndose un espectro característico del material (en realidad dos espectros simétricos a ambos lados de la radiación incidente).

Cuando el fotón dispersado tiene una energía menor a la energía del fotón incidente se denomina *dispersión Raman Stokes*. Si ocurre el caso contrario, en la que el fotón adquiere una energía mayor, se produce la *dispersión Raman anti-Stokes* (Figura 39). La dispersión Stokes es más probable debido a que la mayoría de las moléculas se encuentran en un estado menor de energía siguiendo la ley de Maxwell-Boltzman. En consecuencia, los picos de la zona Stokes son mayores que los de la anti-Stokes. En promedio, la intensidad de la dispersión Stokes puede ser 100 veces mayor que la anti-Stokes. Por esta razón se suelen representar con más frecuencia los resultados relacionados con dispersión Stokes y se hará, por comodidad, en el eje positivo de abscisas.

Figura 39. Diagrama de los principales tipos de dispersión

En el eje de abscisas de un espectro Raman aparece la diferencia $\tilde{\nu}$, entre la frecuencia Raman, ν_1 , y la de excitación del láser, ν_0 , normalizada respecto a la velocidad de la luz (36). Este valor recibe el nombre de *desplazamiento Raman* o *wavenumber* (en inglés).

$$\tilde{\nu} [cm^{-1}] = \frac{(\nu_0 - \nu_1)}{c} = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \quad (36)$$

Donde λ_0 es la longitud de onda de la luz monocromática incidente (el láser) y λ_1 la longitud de onda del fotón recibido por el detector. El origen del eje es la frecuencia de la dispersión Rayleigh o la frecuencia de la luz incidente.

Cada uno de los picos o bandas que forman el espectro Raman de un elemento suele estar relacionado con oscilaciones de un radical o fragmento de la molécula de la que está compuesto.

3.2.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN DE LOS CNTs

3.2.1.1. Espectro Raman de los SWCNTs

La espectroscopía Raman es uno de los métodos de estudio de las NPs alotrópicas del carbono, ya que los espectros resultantes dependen de la forma de la estructura [172]. En efecto, a los CNTs se les ha considerado estructuras 1D, lo que origina un confinamiento y cuantización de los estados de energía electrónica y vibracional en la dirección radial dando lugar a la aparición de singularidades de van Hove que dependerán de cada CNT concreto. Las transiciones ópticas ocurren entre singularidades de van Hove de las bandas electrónicas de valencia y conducción. En CNTs de diámetros entre 0,5 y 3nm pueden darse transiciones de energía entre 1 y 3eV. Los láseres utilizados emplean longitudes de onda entre 1064 y 477nm, por lo que las energías están entre 1,17 y 2,6eV. Precisamente, este es el rango de algunas de las transiciones ópticas de los CNTs, por lo que se puede obtener información sobre la estructura gracias a la espectroscopía Raman. Mediante el estudio de la posición de bandas o picos que componen el espectro, su anchura y su intensidad relativa se pueden extraer multitud de datos.

Figura 40: Espectro Raman de CNTs con indicación de las principales bandas. El espectro es una adaptación de la referencia [173]

Los modos del espectro Raman de un CNT (Figura 40) más característicos, explicados en detalle a continuación se pueden resumir [173]:

- Modo de respiración radial (*Radial Breathing Mode*, RBM), centrado en torno a los 200cm^{-1} .
- Modo D, situado alrededor de 1340cm^{-1} y es un modo de segundo orden
- Modo G, cuya localización en el espectro es entre 1500 y 1600cm^{-1}
- Modo G', es un modo de segundo orden y primer armónico del modo G, observado entre 2450 y 2650cm^{-1} .

El RBM es uno de los modos que más información aporta en cuanto a la estructura del CNT. Este modo surge de la oscilación en sentido radial y en fase de los átomos de carbono y está íntimamente relacionado con el diámetro del SWCNT por medio de esta expresión:

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d} + B \quad (37)$$

Cuyos valores A y B han sido determinados experimentalmente [174] y dependen del medio en el que estén los CNTs. Kataura *et al.* [175] desarrollaron un gráfico que, mediante el diámetro del nanotubo relacionado con la intensidad del láser utilizado, permite obtener la naturaleza eléctrica del nanotubo y saber las energías de resonancia (Figura 41). Además permite identificar los índices Hamada a partir de la medida del espectro Raman de un CNT individual [176].

La banda G viene producida por una elongación tangencial. Consta de dos componentes principales, G^+ y G^- . G^+ (alrededor de 1590cm^{-1}) está asociada a las vibraciones de los átomos de carbono a lo largo del eje longitudinal de CNT. Su posición dentro del

Figura 41: Gráfica de Kataura, en la que se aprecia las bandas de absorción E_{11}^S , E_{22}^S , E_{11}^M , E_{33}^S (S-semiconductor; M-metálico).

espectro es sensible a dopantes, pero no al diámetro [177] y al ángulo quiral. La componente G^- (situada en torno a 1570cm^{-1}) está asociada a las vibraciones a lo largo de la circunferencia del CNT, y su perfil varía dependiendo de si el CNT es metálico (perfil tipo Breit-Wigner-Fano, BWF) o semiconductor (tipo Lorentziano). Su posición dependerá del diámetro, pero no del ángulo quiral. Por tanto, se pueden utilizar estas bandas para corroborar los resultados obtenidos respecto a los índices Hamada con los RBM.

Los modos de segundo orden D y G', están originados por una doble resonancia que implica a electrones y fonones. La banda D suele relacionarse con los defectos del CNT (de

ahí su nombre D de *disorder*, en inglés). Esta banda no está permitida en Raman si se trata de una lámina infinita y perfecta de grafeno, por eso aparece cuando la estructura es finita y con defectos, es decir, cuando se ha perdido la simetría traslacional en la red 2D del grafito [178]. Estas bandas son sensibles también a la quiralidad de los nanotubos y a la energía del láser utilizado [179]. Pero además, son sensibles a la temperatura y las condiciones mecánicas de tensión por estiramiento y compresión. Por tanto, cuando los CNTs son empleados en *composites*, estas bandas se emplean como sensores de las condiciones de tensión por estiramiento o compresión a las que son sometidos los nanotubos cuando se dispersan en composites [180].

Otro de los detalles a destacar es que, gracias a la espectroscopía Raman, es posible deducir la orientación de un CNT, debido a que la señal Raman es siempre más intensa si la luz incidente (y de *scattering*) está polarizada paralela al eje largo del CNT. Por tanto, si el CNT tiene orientación perpendicular, la intensidad disminuirá notablemente [181].

3.2.1.2. Espectro Raman de los MWCNTs

El espectro Raman de un MWCNT difiere del de un SWCNT. El RBM es casi indetectable. Puede llegar a detectarse cuando el diámetro del CNT interno es menor de 2nm y se han establecido unas buenas condiciones de resonancia [182]. Sin embargo, para diámetros mayores, la señal es muy débil. El modo G se simplifica, desapareciendo la división que aparecía en el del SWCNT. Se puede observar una comparación de espectros Raman de materiales de carbono, usando un láser de 1,58 eV de energía, en la Figura 42:

Figura 42: Espectro Raman de SWCNT, MWCNT, grafito policristalino y de grafito HOPG (High Oriented Pyrolytic). Figura extraída de [178]

En este trabajo, la señal Raman procedente de dispersiones de MWCNT resultó prácticamente imperceptible. Por esa razón, el estudio se centró en las variaciones del espectro Raman para el caso de CL dopado con SWCNTs.

3.2.2. ADQUISICIÓN DE MEDIDAS RAMAN

Debido a que el CL es un medio anisótropo y que, como se comentó anteriormente, los CNTs presentan distinta intensidad de espectro Raman dependiendo del eje que ha sido excitado, la polarización de la luz y su inclinación a la hora de incidir en la muestra será un parámetro a tener en cuenta para realizar las medidas.

En todos los casos la polarización de la luz incidente ha sido lineal. La muestra se coloca perpendicular a la dirección de propagación de la luz. De acuerdo al caso de estudio, se ha variado el polarizador para conseguir que la luz incidiera paralela o perpendicular a la alineación plana de las moléculas y/o CNTs (Figura 43).

Figura 43: Esquema de incidencia de la luz sobre la muestra en el estudio con espectroscopía Raman

Además, se ha tenido especial cuidado con la potencia suministrada a la muestra. Incidir con demasiada potencia puede originar la reorientación de las moléculas por el campo electromagnético del haz láser; pero además, se ha comprobado que también puede variar la posición de los CNTs [183]. Las potencias suministradas han sido, para el caso de espectroscopía Raman en IR de 4mW y para el visible de 0,7mW. Se ha comprobado en cada caso que no se producía reorientación ni del CL ni de los CNTs. Los elementos ópticos atenúan la potencia que suministra el láser, reduciendo la densidad de potencia que incide sobre la muestra. Para cada longitud de onda, se optimizó el valor máximo de potencia del haz que suministraba el láser sin llegar a producir la reorientación de las moléculas de CL.

Los CNTs empleados en el estudio de los sistemas por espectroscopía Raman han sido los SWCNTs de 1 μ m de longitud debido a que su espectro es el que está mejor caracterizado en la literatura [178, 179] y es más intenso. La bibliografía muestra que el espectro de los SWCNTs varía dependiendo la longitud de onda del láser con el que se ha excitado la muestra (Figura 44) revelándose bandas con mayor o menor intensidad según

el caso. En este trabajo se han utilizado las longitudes de onda de 532nm y 1064nm, por tanto, los espectros resultantes tendrán un aspecto similar a los de la Figura 44a y la Figura 44.c respectivamente.

Figura 44: Espectro Raman de SWCNTs excitados con 3 láseres de diferentes longitudes de onda [178]

Para llevar a cabo la excitación, las células se sometieron a una señal cuadrada a 1kHz de frecuencia a la que se le fue variando la amplitud para obtener el estado de polarización deseado. De este modo se caracterizaron los espectros Raman correspondientes a cada estado en la orientación de las moléculas de CL y SWCNTs.

3.2.3. ESPECTRÓMETROS RAMAN UTILIZADOS

La estructura de un espectrómetro Raman se compone fundamentalmente de:

- Fuente del haz de luz monocromática
- Sistema óptico de iluminación de la muestra y de recepción de la dispersión
- Selector de longitud de onda
- Detector y sistema de procesamiento

La longitud de onda del haz monocromático puede estar en la banda ultravioleta, visible o IR cercana. En este trabajo se han utilizado dos espectrómetros Raman distintos. En uno de ellos el haz monocromático se sitúa en el rango visible y el otro en el IR.

Ambos sistemas permiten seleccionar la polarización del haz de luz monocromático que incide sobre la muestra en estudio. Como se ha comentado anteriormente, la espectroscopía Raman de CNTs es sensible a la polarización de la luz que incide sobre los CNTs. Por tanto, el hecho de que los sistemas de espectroscopía Raman utilizados en este trabajo contengan esta característica es determinante para abordarla con éxito.

3.2.3.1. Espectrómetro Raman visible

El sistema utilizado para el estudio en el rango visible es el *WiTec Alpha300*, y el cual es un sistema con configuración de microscopio confocal. Con este sistema se pueden integrar la toma de imágenes microscópicas de la muestra bajo estudio y a la vez realizar los estudios de espectroscopía. Las medidas fueron tomadas en la *Università degli Studi di Napoli Federico II* (Italia).

La luz del láser ($\lambda=532\text{nm}$) es conducida mediante una fibra óptica hacia el objetivo del microscopio el cual enfoca el haz de luz sobre la muestra (Figura 45). La luz dispersada es recogida usando el mismo objetivo y atraviesa un filtro interferencial que impide que la dispersión Rayleigh llegue hasta el divisor de haz (*beamsplitter*) y dañe el receptor. El divisor reconduce la luz dispersada hacia la entrada de una fibra óptica monomodo. Esto asegura que solo la luz producida en el plano focal es conducida al detector (Figura 45, ampliación de la zona del *splitter*). La fibra óptica conduce la luz hacia el espectrómetro y a la unidad de detección.

Figura 45: Esquema del sistema de microscopio confocal WiTec alpha300

La señal Raman es detectada por una cámara CCD de alta sensibilidad que está refrigerada a -60°C con el objetivo de reducir el ruido térmico. El objetivo es un Olympus $20\times$ con una apertura numérica de 0,4. Los pasos de la posición del objetivo en el plano XY son de $0,1\mu\text{m}$ y en el eje Z (vertical) de $0,5\mu\text{m}$. La superficie bajo estudio tiene un diámetro

de $2\mu\text{m}$ aproximadamente. Para poder realizar fotos y controlar la zona de enfoque, el sistema dispone de una lámpara de iluminación LED y de una cámara.

3.2.3.2. Espectrómetro Raman IR

El espectrómetro utilizado en el IR es el *Bruker RFS100 FT* [184]. Las medidas tomadas con este sistema fueron llevadas a cabo en el *Laboratoire Charles Coulomb* de la *Université Montpellier 2* (Francia). La longitud de onda incidente es de 1064nm y la superficie estudiada es de aproximadamente $5\mu\text{m}$ de diámetro. Esto permite obtener resultados que indican un comportamiento más generalizado que en el caso del espectrómetro Raman anterior, ya que la superficie bajo estudio es mayor.

En este espectrómetro Raman, la luz del láser atraviesa en primer lugar un polarizador que selecciona la componente (vertical u horizontal) que incidirá sobre la muestra. La luz es reconducida mediante un sistema de lentes hacia la muestra. El haz de luz dispersado es reconducido, gracias a la acción de un *splitter*, hacia un sistema que filtra la radiación Rayleigh para evitar que llegue al detector (Figura 46)

Figura 46: Esquema interno del Espectrómetro Raman Bruker RFS100 FT

CAPÍTULO 4:

DOPADO DE CLs POSITIVOS CON NANOTUBOS DE CARBONO

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de células de CL nemático positivo dopado y no dopado con CNTs. Primero se va a exponer un estudio electroóptico en el cual se revisarán las diferencias entre las células de CL dopadas y no dopadas en cuanto a su transmisión y tensión umbral. Gracias a estos datos se puede establecer la amplitud de la señal de excitación que se debe aplicar a la muestra durante el estudio de impedancias y espectroscopía Raman. Además, se mostrarán los resultados del efecto memoria en el cual las moléculas de CL parecen no reorientarse a su posición original una vez suprimida la señal de excitación.

Mediante el uso de las espectroscopías de impedancia y Raman se ha estudiado la capacidad de reorientación y ordenación de los CNTs cuando están inmersos en CL y los procesos físicos internos que se suceden en el sistema.

La configuración de célula utilizada en este capítulo es la que se representa en la Figura 47. En ella se emplea PEDOT:PSS como capa de alineamiento que proporciona alineamiento homogéneo de las moléculas de CL en ausencia de campo eléctrico. Cuando se supera la tensión umbral, las moléculas cambian su orientación para colocarse perpendiculares a los electrodos. Si el CL ha sido dopado con CNTs, éstos podrían también cambiar su orientación al igual que hacen las moléculas de CL.

Figura 47: Esquema de la reorientación del CL y de los CNTs con la aplicación del campo eléctrico (CL positivo y PEDOT:PSS)

4.1. ESTUDIO ELECTROÓPTICO

La caracterización electroóptica es uno de los estudios más comunes que se llevan a cabo en los trabajos relacionados con dispositivos de CL. Mediante este estudio se determinan parámetros relevantes al diseño y funcionamiento de los dispositivos

Para este trabajo, los parámetros más importantes a determinar son la tensión umbral (V_{th}) y la tensión de saturación. Gracias a estos datos se deduce a qué tensión las moléculas de CL comienzan a reorientarse (tensión umbral) y a qué tensión han alcanzado su máximo de reorientación (tensión de saturación). Dado que lo que interesa es saber a qué tensión las moléculas se van a reorientar (y presumiblemente los CNTs) estos dos valores van a ser determinantes para elegir la amplitud de la señal de polarización de muy baja frecuencia (1Hz) que se va a aplicar a las células durante las medidas de impedancia y espectroscopía Raman.

Figura 48: Esquema del montaje de la medida de transmisión

El estudio electroóptico puede llevarse a cabo empleando luz blanca (la de un microscopio, por ejemplo), pero es preferible hacerlo con una luz monocromática ya que de esta forma se acotan mejor los parámetros de funcionamiento. El montaje lo forman dos polarizadores lineales cruzados entre los que se coloca la célula con una orientación de 45° respecto a los mismos. A la entrada del sistema se ha colocado la fuente de luz monocromática (un láser a $\lambda=543\text{nm}$ y potencia 5mW), y a la salida un detector conectado a un osciloscopio (Figura 48). A los electrodos de la célula se conecta un generador de señal y con esto se suministra el campo eléctrico que reorientará al CL.

4.1.1. CURVA DE TRANSMISIÓN

Las medidas de transmisión se han realizado en células de CL dopadas y sin dopar con CNTs. El CL utilizado en este caso es el MLC-6290-000 cuya birrefringencia a 588nm es 0,120. Todos los experimentos del capítulo se han realizado por triplicado, con tres juegos independientes de células. En cada medida se toman los tres valores y se calcula la media. Las células tienen un espesor aproximado de 8,25 μm . Por tanto, el valor del desfase se puede aproximar:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \cdot d \approx \frac{2\pi}{0,543(\mu\text{m})} 0,120 \cdot 8,25(\mu\text{m}) \approx 3,64\pi \quad (38)$$

Para realizar las medidas, se ha aplicado una señal cuadrada de 1kHz a la célula y se ha variado la tensión de pico (Vp) progresivamente anotando la intensidad de luz detectada.

Figura 49: Transmisión de las células de CL sin dopar y dopadas con CNTs

Como se puede comprobar en la Figura 49, la tensión umbral para ambos casos está en torno a 1,2-1,3Vp. Por tanto a partir de esta tensión las moléculas de CL comienzan a conmutar. La tensión de saturación supera los 10Vp. Se comprueba que el hecho de que la muestra esté dopada con CNTs (en una concentración del 0,01%wt) no altera estos parámetros, coincidiendo con datos de otros autores [127].

El primer máximo transmisión se observa en torno a 1,8Vp. Desde este punto se observa que el desfase es de 3π . Contando con el desfase anterior producido entre la tensión umbral y el primer máximo se puede deducir que aproximadamente se cumple el desfase $3\frac{2}{3}\pi$ calculado previamente en la expresión (38).

Por tanto, para el diseño de la señal de polarización, se ha establecido que ésta comenzará con una tensión de 0V para posteriormente pasar a 3Vp, valor intermedio entre la tensión umbral y la tensión de saturación. Como valor más alto de estudio para las medidas de impedancia se establecido una tensión de 8Vp, suficientemente próxima a la saturación.

4.1.2. EFECTO MEMORIA

Las primeras pruebas que se realizaron con los MWCNTs de 5 μ m dispersado con el CL MLC-6290-000 (nemático positivo). Se observó células de espesor 12 μ m en las que la concentración de MWCNT en el CL era 0,01%wt. Se les aplicó una señal sinusoidal de 10kHz con 22Vp durante al menos 30 minutos y al suprimir la tensión se comprobó que el CL de la zona activa CL no volvía a la orientación homogénea original (Figura 50).

Figura 50: Efecto memoria en células de CL positivo dopadas con MWCNT. Las moléculas no adoptan la orientación horizontal inicial ya que el aspecto de la célula en la zona activa (magenta) no ha recobrado su color original (verde).

Este efecto ya había sido observado y estudiado por otros autores [130, 131] en una célula de CL nemático negativo. Sin embargo, hasta ahora no se había detectado en configuraciones con CL nemático positivo.

Gracias a las diferencias del color observadas se puede calcular el ángulo de inclinación promedio aparente que las moléculas de CL tienen en las zonas donde no han vuelto a su posición horizontal. Observando la muestra se deduce que hay dos máximos de transmisión, uno en el verde azulado (cuando el CL se encuentra en su posición horizontal; alrededor de 550nm) y otro de color magenta en la zona activa donde, presumiblemente, las moléculas no han vuelto a su posición original. Sabiendo la longitud de onda del máximo de transmisión en posición horizontal de las moléculas se puede obtener el desfase introducido por la muestra:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \cdot d \approx \frac{2\pi}{0,550(\mu m)} 0,120 \cdot 12(\mu m) \approx 5,2\pi \quad (39)$$

Los máximos de transmisión se producen en múltiplos impares de π . Así pues, el color que se observa se debe al máximo 5π . Sustituyendo en la ecuación anterior el valor obtenido de desfase por 5π exactamente, se obtiene un valor $\lambda=576\text{nm}$, suficientemente próximo al valor estimado.

Cuando la célula conmuta, el color vira a magenta el cual, como es sabido, es una mezcla de rojo y violeta. El pico verde ha migrado hacia el violeta puesto que Δn ha disminuido, por lo que λ ha de disminuir proporcionalmente para seguir obteniendo el resultado 5π . Si suponemos $\lambda=420\text{nm}$ (Figura 51), el resultado es el siguiente:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \cdot d \approx \frac{2\pi}{0,420(\mu m)} \Delta n \cdot 12(\mu m) \approx 5\pi \rightarrow \Delta n = 0,0875 \quad (40)$$

Figura 51: Desplazamiento de los máximos de transmisión cuando se produce el efecto memoria. En el estado inicial (todas las moléculas con orientación horizontal) el máximo de transmisión es a 576nm (verde). Debido al efecto memoria (E.M) el máximo de transmisión se desplaza (420nm) y se introduce uno desde el IR (700nm). La superposición de ambos produce el color magenta observado en las muestras.

Si el color es magenta, con ese mismo desfase debería existir un segundo pico en el visible, concretamente en el rojo. Ese pico debe ser necesariamente 3π , el siguiente máximo con menor retardo. Aplicando $\Delta n=0,0875$ como antes se calcula:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \cdot d = \frac{2\pi}{\lambda(nm)} 0,0875 \cdot 12(\mu m) \approx 3\pi \rightarrow \lambda = 700nm \quad (41)$$

que se corresponde en el espectro visible con una luz en el rango rojo. Se confirma la transmisión simultánea de ambas longitudes de onda (violeta y rojiza) obteniéndose el color magenta observado al microscopio. De igual forma se establece que el valor de la birrefringencia ha variado, pasando su valor de 0,120 a 0,0875. Estos valores son obviamente aproximaciones, los picos son anchos y no pueden atribuirse a una longitud de onda específica.

Mediante el uso de una carta de Michel-Levy (o birrefringencia) también se puede estimar el nuevo valor de birrefringencia. La intersección del espesor de $12\mu m$ con el valor de la birrefringencia del CL (0,120) sitúa al máximo al principio del cuarto orden.

Figura 52: Carta de Michel-Levy o de birrefringencia. La línea negra horizontal marca la intersección con los valores de birrefringencia para una cavidad de espesor de $12\mu m$.

Fijando la marca del espesor de la célula y observando la intersección de ésta con el color magenta, se deduce que el valor de la birrefringencia correspondiente puede ser de aproximadamente 0,160, de 0,090 o de valores menores de 0,040 (primer orden). El valor 0,160 no es posible pues supera la birrefringencia del CL utilizado (0,120), y los valores pequeños implican que las moléculas están colocadas prácticamente verticales. Por tanto, se ha optado por la opción de que el desplazamiento del máximo ha ocurrido por una disminución de la birrefringencia acercándose a un valor aproximado de 0,090. Tomando el valor exacto calculado anteriormente, se establece que:

$$\Delta n = n_{eff} - n_o \rightarrow n_{eff} = \Delta n + n_o \rightarrow n_{eff} = 0,0875 + 1,51 = 1,5975 \quad (42)$$

siendo n_{eff} el índice efectivo. El índice efectivo se relaciona con el ángulo de inclinación y con los dos índices de refracción ordinario y extraordinario de la molécula mediante la ecuación [112]:

$$\frac{1}{n_{eff}^2} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \quad (43)$$

Desarrollando los cálculos se puede deducir el ángulo de inclinación θ promedio respecto al plano horizontal (el de los electrodos) de las moléculas que no han vuelto a su posición original:

$$\frac{1}{n_{eff}^2} = \frac{n_o^2 + (n_e^2 - n_o^2) \sin^2 \theta}{n_e^2 n_o^2} = \left\{ \begin{array}{l} n_e = 1,63 \\ n_o = 1,51 \\ n_{eff} = 1,5975 \end{array} \right\} \rightarrow \theta \approx 30^\circ \quad (44)$$

El resultado indica que las moléculas de CL que no han vuelto a su posición original tienen una inclinación promedio de 30° respecto al plano horizontal.

A pesar de la buena coincidencia de los dos métodos de medida, es de advertir que la Carta de Michel-Levy arroja resultados contradictorios. En efecto, aunque los valores asignados parecen coincidir con los obtenidos en el cálculo del desfase, los colores observados corresponden a un orden inferior: dicho de otro modo, los colores de cuarto orden carecen de la saturación que parecen mostrar los colores obtenidos en los experimentos. Siguiendo esta línea de razonamiento se llega a que la transición observada sería de tercer orden y no de cuarto. En un espesor de $12\mu\text{m}$, ello implicaría que la birrefringencia, lejos de ser $\Delta n = 0,120$ como indica la hoja de características del material, se ha reducido drásticamente hasta $\Delta n = 0,08$.

Aunque tal disminución podría ser posible, si es que se produce una reducción del parámetro de orden debida a la perturbación de los nanotubos. No obstante, existe otra explicación alternativa más plausible a nuestro juicio: la fidelidad del color es cuestionable. En efecto, las fotografías se han realizado con la cámara de un teléfono móvil aplicado directamente sobre el ocular del microscopio y se trasladan a archivos gráficos estándar sin tener control sobre la saturación introducida en cada etapa. Si esto es así, se debe considerar correcto el cálculo mostrado anteriormente, corroborado por la primera interpolación en la carta Michel-Levy.

4.1.2.1. Dependencia con la calidad de la mezcla

Con el objetivo de controlar y determinar las razones por las que se daba el efecto, se realizó una serie de pruebas en las que se varió la concentración de dopante CNT. Se estudió una concentración extrema de $0,025\text{wt}$ y se comprobó que existía gran cantidad

de aglomerados de MWCNTs. Al aplicar la señal de activación del efecto memoria, se observó que el efecto aparecía (Figura 53) gracias a la aparición de los pequeños puntos de color magenta como los presentados en la Figura 50. Gracias a esta observación se dedujo que los CNTs debían estar muy bien dispersos para que los puntos que forman el efecto memoria fueran más numerosos.

Figura 53: Efecto memoria. Célula de CL-MWCNT con concentración 0,025%wt. La aparición de los puntos de color magenta indica la presencia del efecto memoria.

A continuación se realizaron varias pruebas con concentraciones de 0,01%wt. Como ya se ha indicado en el capítulo 2, para realizar las mezclas de CL-CNT, los CNTs son previamente dispersados en tolueno para posteriormente ser introducidos (tolueno incluido) en el CL. Finalmente, el tolueno es evaporado de la mezcla a temperatura ambiente para que resulte únicamente una dispersión de CNTs en CL. En el experimento desarrollado en este apartado concreto, en una de las mezclas se dejó evaporar todo el tolueno y en la otra no, con el fin de favorecer la dispersión de las CNTs. El resultado fue el presentado en la Figura 54.

Figura 54: Efecto memoria en la mezcla CL-MWCNT con concentración 0,01%wt (a) evaporado el tolueno y (b) sin evaporar. Los puntos blancos de las fotografías son los puntos de color magenta de las imágenes registradas a color.

En la Figura 54, los puntos del efecto memoria (los que en las fotografías a color eran de color magenta) aparecen en color blanco, mientras que el resto de la superficie (verde en las fotografías a color) aparece en tonos grises. Las aglomeraciones son de color negro. Para ambos casos se aprecia el efecto memoria; pero en el caso de la mezcla con restos de tolueno (Figura 54.b) hay mucha más cantidad de puntos blancos, por lo que el efecto memoria es mucho más evidente. De aquí se deduce que la calidad de la dispersión es determinante para que el efecto se produzca a gran escala.

4.1.2.2. Dependencia con la señal aplicada

Se estudió el efecto de una señal eléctrica aplicada a la muestra sobre el efecto memoria. Mediante la aplicación de una determinada señal eléctrica el efecto parece desvanecerse. La frecuencia de la señal es determinante para eliminar el efecto memoria. Las siguientes señales fueron aplicadas consecutivamente, cada una de ellas con una duración de tres minutos:

- a) Señal sinusoidal a 22Vp y frecuencia 10kHz
- b) Señal sinusoidal a 22Vp y frecuencia 100Hz

Los resultados muestran la fuerte dependencia de la frecuencia de la señal para producir (a) el efecto memoria o (b) revertirlo.

Figura 55: Efecto memoria en de la mezcla CL-MWCNT (0.01%wt) con tolueno (a) después de señal sinusoidal de 22Vp y 10kHz y después de (b) señal sinusoidal de 22Vp de 100Hz. Los puntos blancos se corresponden con los puntos color magenta de las fotografías a color.

El estudio del efecto memoria visto en células con CL negativo postula que el efecto es debido a un proceso de corrientes hidrodinámicas. En efecto, Dolgov et al. [132] sostienen que con la aplicación del campo eléctrico surge un flujo en el CL que coloca a los CNTs formando caminos que no se pueden romper una vez suprimido el campo eléctrico, lo que a su vez constituye una nueva condición de alineamiento para las moléculas de CL. Estos CNTs, al no volver a la orientación horizontal original provocan que las moléculas de CL adheridas a sus paredes tampoco se reorienten, lo que provoca que el neff de esa zona haya cambiado.

Los experimentos realizados muestran una dependencia clara de este fenómeno con la frecuencia. El efecto memoria influye además otro fenómeno electrocinético: la dielectroforesis. El fenómeno denominado dielectroforesis es el movimiento de traslación que surge de la interacción de un campo eléctrico no uniforme con el momento dipolar inducido sobre una partícula, y depende del campo y de la frecuencia de la señal. Este fenómeno ha demostrado ser un método para manipular y reorientar NPs [144, 185]. En efecto, se ha comprobado que los aglomerados y CNTs individuales pueden romperse y desplazarse gracias a la acción de un campo eléctrico muy grande, hecho que, además, depende en gran medida de la frecuencia aplicada [186].

La eliminación del efecto memoria es compatible con una reorientación de los CNTs cuando se aplican esas frecuencias, posiblemente rompiendo los caminos propuestos por Dolgov *et al.* gracias al proceso de dielectroforesis.

4.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA

Las células de CL dopado y sin dopar con CNTs han sido además caracterizadas mediante espectroscopía de impedancia con objeto de determinar la naturaleza de la variación en la conductividad detectada por otros investigadores. En los estudios se contempla una

Figura 56: Parámetros de la estructura de la célula de CL. Equivalente a condensador.

variación en la conductividad del sistema dependiente del campo eléctrico aplicado a las muestras. Se sugiere que las moléculas de CL, al reorientarse con la tensión aplicada, reorientan a su vez a los CNTs, lo cual favorece el traspaso de cargas por su eje longitudinal, que se coloca paralelo a la dirección del campo. Se sugiere además que ésta es la razón por la que la conductividad global aumenta. Aunque la variación en la

conductividad denota un cambio en la impedancia del sistema, no queda claro el carácter de esta variación, por lo que no puede afirmarse que se deba exclusivamente a la reorientación de los CNTs dentro del medio CL.

Dado que una célula de CL está formada por dos placas conductoras de superficie S (los electrodos de 1cm² de ITO, en nuestro caso) separadas una distancia determinada d, entre las que se encuentra el dieléctrico CL de permitividad relativa ϵ_r (Figura 56), se considera que el sistema se comporta como un condensador cuya capacidad es:

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad (45)$$

Manteniendo constantes las dimensiones de la célula, se consigue cambiar la capacidad de este condensador mediante la variación de la permitividad dieléctrica, y con ello la impedancia Z del sistema pues:

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (46)$$

siendo ω igual al producto $2\pi f$. El cambio de impedancia se traduce en un cambio de conductividad. Por tanto, el hecho de que haya cambiado la conductividad del sistema LC-CNT puede ser debido exclusivamente a un cambio en la permitividad del dieléctrico como tal, lo que se traduce en una variación en el valor de la capacidad del condensador equivalente. Esto no garantiza que los CNTs se hayan reorientado. Sin embargo, si el sistema pasa a comportarse como una resistencia, se podría llegar a afirmar que los CNTs se han reorientado pues la estructura física del dispositivo ha cambiado. Los caminos formados por CNTs reorientados que unirían los dos electrodos, cambiarían la estructura eléctrica de la célula de CL que hasta este momento es equivalente al de un condensador. El sistema podría llegar a asemejarse al de un interruptor. Los CNTs conmutarían conectando los electrodos en un estado de funcionamiento de *encendido* y al relajarse y colocarse en su posición paralela a los sustratos el estado pasaría a ser el de *apagado*.

Con objeto de detectar la naturaleza de esta variación se han realizado medidas de impedancia de células de CL sin dopar y dopadas con CNTs. En un primer estudio el CL fue dopado con MWCNTs de 5 μ m. Posteriormente se realizaron medidas de las células dopadas con SWCNTs de 1 μ m de longitud. La concentración elegida fue de 0,01%wt, para quedar por debajo del límite de percolación. Además, a la vista de los resultados del estudio del efecto memoria, se contempló la posibilidad de que el sistema no presentara un comportamiento reversible. Este factor también se ha estudiado.

Como se comentó en el Capítulo 3, la señal aplicada a la muestra consta de dos componentes, una señal cuadrada de 1Hz que determinará las condiciones de polarización del dispositivo y otra señal superpuesta de 100mVrms que varía su frecuencia para tomar las medidas en el espectro de radiofrecuencias elegido (100Hz-1MHz). El rango de frecuencias de estudio viene determinado en su límite inferior por la presencia de iones y la reorientación del CL “siguiendo” al campo, mientras que el límite superior lo marcan efectos no deseados como la aparición en el espectro de los cables de conexión. La orientación de las moléculas de CL (y presumiblemente de los CNTs) viene determinada por la amplitud de la señal cuadrada de 1Hz. Por tanto, teniendo en cuenta la

respuesta electroóptica representada en la Figura 49, se ha diseñado la secuencia de polarización de la muestra como indica la Figura 11.

Figura 57: Secuencia de señales de polarización en las medidas de impedancia.

Se tomaron medidas a 0V (es decir, cuando las moléculas y/o CNTs están en posición homogénea), 3Vp (en mitad del rango de conmutación, para obtener datos cuando las moléculas se encuentran orientadas en una posición intermedia entre la horizontal y la vertical) y a 8Vp (suficientemente próxima a saturación, con las moléculas casi perpendiculares a los electrodos). La reversibilidad se estudió tomando una secuencia de medidas a 0V entre los pasos 3Vp y 8Vp y otra a 0V posterior a la etapa de 8Vp, y comparándolas entre sí.

Para el desarrollo de este experimento se fabricaron en cámara limpia numerosas muestras, todas ellas con las características resumidas en la Tabla 7.

Tabla 7: Características de las células en el dopado de CL positivo-CNTs. Estudio de impedancias.

CL	MLC-6290-000	Capa de alineamiento	PEDOT:PSS
CNT	MWCNT/SWCNT	Orientación inicial	Homogénea
Espesor (μm)	8,25	Reorientación	Homeotrópico

4.2.1 ESTUDIO DE IMPEDANCIAS CON DOPADO MWCNT

La Figura 58 muestra los resultados obtenidos de las medidas sobre las células sin dopar y dopadas con MWCNTs para las tensiones de polarización de 0V, 3Vp y 8Vp representadas mediante diagramas Cole-Cole. Los resultados representados son los mismos en las tres gráficas pero a diferentes escalas para poder apreciar todos los detalles.

Como se puede observar en la Figura 58.a, la célula no dopada presenta un comportamiento similar al de un condensador prácticamente en todo el rango de frecuencias de estudio (de 100Hz a 1MHz) y para todas las tensiones de polarización. Como se ha indicado anteriormente, la representación de un condensador ideal en los diagramas Cole-Cole, es una recta vertical. Los resultados muestran que esta línea está ligeramente inclinada, lo que hace suponer que existe una pequeña contribución de carácter resistivo. Además, se puede apreciar que conforme va aumentando la tensión de polarización, la inclinación es más acusada. Esto es debido a que, con la reorientación de las moléculas, se produce un cambio en la permitividad dieléctrica del medio.

Efectivamente, con el cambio de orientación de las moléculas de CL y debido a su anisotropía dieléctrica, el campo pasa de detectar la permitividad dieléctrica ordinaria a detectar la extraordinaria.

Figura 58: Evolución de la impedancia con la reorientación de las moléculas de CL (0V, 3Vp y 8Vp) en células de CL no dopadas y dopadas con MWCNTs.

Debido a que la permitividad dieléctrica extraordinaria es mayor que la ordinaria, tomando la ecuación (45), la capacidad es menor en el caso de orientación homogénea. El aumento de la capacidad produce que el semicírculo se cierre, lo que hace que la curvatura sea más pronunciada, como se indicó en el ejemplo presentado del capítulo 3. Continuando con el circuito del ejemplo que se presentó en el anterior capítulo, se puede comprobar que el valor de la resistencia R_1 se aproxima a 200Ω (Figura 58.c), ya que el arco parte desde ese valor del eje de abscisas. La impedancia equivalente del sistema, por lo tanto, ha disminuido; por el aumento de la permitividad dieléctrica.

La medida de las células dopadas con MWCNTs muestra un cambio muy significativo. La medida tomada a 0V muestra un descenso mucho más pronunciado de la impedancia que en el caso de la no dopada, denotando que los efectos resistivos comienzan a tomar más importancia. Con esto se deduce que la mera presencia de los MWCNTs modifica significativamente la impedancia del sistema (ya que se introduce un elemento conductivo) aún sin estar las moléculas del CL en posición vertical. La impedancia descende drásticamente cuando se aplica campo eléctrico a la célula, hasta tal punto que es necesario ampliar la escala de la gráfica para apreciar los resultados.

La Figura 58.b y la Figura 58.c son ampliaciones sucesivas de los resultados para 3Vp y 8Vp, pues en la escala de la Figura 58.a, aparecen representados como dos puntos cerca del origen. Como se puede comprobar, a estas tensiones las curvas han adoptado la forma de un semicírculo que corta en el eje de abscisas en un determinado punto. Es más, existen márgenes de frecuencia (por debajo de 1kHz para el caso de 3Vp y por debajo de 10kHz en el caso de 8Vp) en el que los resultados coinciden en un único valor sobre el eje

de abscisas ($2\text{k}\Omega$ para el caso de 3Vp y 500Ω para el caso de 8Vp), por lo que la parte imaginaria de la impedancia ha quedado anulada. Esto significa que para este margen de frecuencias el sistema tiene un comportamiento puramente resistivo. Esta disminución tan drástica en la impedancia, hasta tal punto de equivaler a una resistencia, indica que efectivamente los MWCNTs han variado su posición de horizontal a vertical, al igual que hacen las moléculas de CL y con ello, haber facilitado el traspaso de cargas de un electrodo a otro.

Sin embargo, una vez que se le ha aplicado un campo eléctrico, el sistema no presenta el mismo comportamiento a 0V que en la primera medida. El comportamiento reversible de las muestras también fue estudiado mediante medidas de impedancia. Se tomaron medidas de las células a 0V antes de aplicarles campo eléctrico y después de haberlas excitado con 3Vp y 8Vp .

Las células no dopadas mostraron un comportamiento prácticamente reversible, pues, como se puede comprobar en la Figura 59, las tres medidas tomadas a 0V quedan prácticamente superpuestas. Sin embargo, en el caso de las dopadas con MWCNTs el resultado es distinto.

Figura 59: Estudio de la reversibilidad de las células de CL no dopadas y dopadas con MWCNTs. Medida a 0V inicial tras la excitación de 3Vp y de 8Vp .

Una vez aplicado campo eléctrico a la célula dopada con MWCNTs, ésta no vuelve a su estado original, pues, las medidas tomadas a 0V después de cada paso de excitación (3Vp y 8Vp) no coinciden. Es más, parece que cada vez que se eleva el campo eléctrico aplicado a un nivel superior al previo, la impedancia resultante tras esta excitación (a 0V) es menor que la anterior.

Los resultados parecen apoyar muchas de las hipótesis descritas en los estudios revisados anteriormente. Por un lado, es posible que este comportamiento se deba a que los MWCNTs no vuelven a su posición original, ya sea por la formación de caminos o

porque las fuerzas elásticas que restauran el sistema no son lo suficientemente fuertes para las dimensiones micrométricas de los CNTs. Por otro lado, es posible que se hayan formado aglomerados de gran tamaño difíciles de reconducir a la posición horizontal original y que estén fomentando la conducción de electrones a través del material.

4.2.2. CIRCUITO EQUIVALENTE

Como ya se ha comentado anteriormente, la espectroscopía de impedancia va ligada al desarrollo de un CEE que describa el comportamiento eléctrico del sistema bajo estudio en función de componentes electrónicos simples. La descripción de tal comportamiento abre la posibilidad a conocer más a fondo los procesos físicos internos que tienen lugar dentro del material y a la vez predecir cuál será su comportamiento.

Se han desarrollado muchos CEE para describir y modelar el funcionamiento de células de CL de distintos tipos [187-189], sin embargo no se conoce ningún estudio previo en que se proponga un CEE para células de CL dopadas con CNTs.

Los CEE desarrollados en este estudio describen las mismas células detalladas en la Tabla 7 del apartado anterior. El CEE utilizado más comúnmente para describir una célula de CL está formado por siete elementos circuitales [187], tal como se muestra en la Figura 60.

Figura 60: Circuito equivalente propuesto

Cada uno de estos elementos va asociado a una parte física del dispositivo, y describe fenómenos que se dan dentro de la estructura:

- R_1 representa la resistividad de los conectores y electrodos.
- C_1 es la capacidad de la doble capa que surge de la interfase entre la capa de alineamiento y el dieléctrico (CL).
- R_2 es la resistencia de las capas de los sustratos.

- C_2 , C_3 y R_3 forman el circuito que describe la relajación dieléctrica de Debye. C_2 representa la polarización atómica y electrónica. C_3 está relacionada con la lenta reorientación de la polarización dipolar que se detecta a frecuencias menores que los procesos que describe C_2 . R_3 representa el desplazamiento dipolar (calor disipado).
- R_4 representa la conductividad del dieléctrico (el CL con y sin MWCNTs).

Para este estudio se ha optado por la representación de los diagramas de Bode, ya que facilitan la identificación a simple vista del elemento circuital equivalente dominante en cada margen de frecuencias. En la Figura 61 y en la Figura 62 los símbolos indican los resultados de las medidas tomadas y las líneas superpuestas el ajuste del CEE desarrollado para cada caso.

La Figura 61 muestra los resultados para la célula de CL sin dopar. Como ya se había comentado en el estudio previo de impedancias, el comportamiento eléctrico dominante es el de un condensador para todo el rango de frecuencias y para todas las tensiones de polarización. Sin embargo, un condensador ideal mostraría una fase constante de -90° , tal y como se explicó en el capítulo 3, lo que en este caso no sucede. Este hecho indica que el CEE va contar con otros elementos, entre ellos, resistencias que harán que la fase tienda a aproximarse a 0° . Como la reorientación del CL conlleva un incremento de la permitividad dieléctrica, la capacidad aumenta y, por tanto, disminuye la impedancia. Al igual que sucedía en los diagramas de Cole-Cole, este hecho se aprecia en los diagramas de Bode de la Figura 61.

Figura 61: Medidas (símbolos) y aproximación del CEE (línea) de la célula de CL no dopada

El módulo para los casos de excitación a 3Vp y 8Vp ha disminuido su valor. El de 3Vp muestra un valor intermedio, ya que la permitividad dieléctrica en ese punto se encuentra en un valor intermedio entre los valores de permitividad dieléctrica ordinaria y extraordinaria, puesto que las moléculas de CL no están completamente reorientadas verticalmente. Sin embargo, el comportamiento dominante como condensador sigue

intacto porque la fase apenas ha sufrido variación. Simplemente se ha producido una variación en la capacidad equivalente del sistema.

Las células dopadas con MWCNT presentan un comportamiento muy distinto (Figura 62). A 0V la impedancia parece estar dominada por el efecto de un condensador, pero la tendencia hacia 0° de la fase revela que el efecto capacitivo ha disminuido considerablemente debido a un elemento de índole resistiva. A partir de la aplicación del campo eléctrico, el efecto dominante es prácticamente resistivo.

Figura 62: Medidas (símbolos) y aproximación del CEE (línea) de la célula dopada con MWCNTs

Habiendo establecido los valores de los elementos que forman CEE que se ajusta a las medidas tomadas se puede analizar, de acuerdo a su variación, lo que puede estar sucediendo en el sistema.

La célula sin dopar se ajusta para cada tensión de polarización mediante los valores mostrados en la Tabla 8. El estudio desarrollado por M. R. Costa *et al.* [187] da una aproximación de los valores que toman los componentes para una célula de CL nemático con alineamiento homogéneo. Los valores aportados para el caso inicial en el que no se ha aplicado campo eléctrico a la célula muestran bastante concordancia con ese estudio, teniendo en cuenta que en este caso la célula es más estrecha y la capa de alineamiento es más conductiva.

Tabla 8: Variación de los elementos del CEE con la tensión aplicada a la célula de CL no dopada.

Tensión	$R_1(\Omega)$	$R_2(k\Omega)$	$C_1(nF)$	$C_2(nF)$	$C_3(nF)$	$R_3(\Omega)$	$R_4(M\Omega)$
0V	254.8	7.36	2.15	0.73	1.77	2716	7.15
3Vp	283.5	5.05	4.14	1.44	3.18	1784	2.75
0V tras 3Vp	253.8	7.26	2.17	0.73	1.78	2694	9.29
8Vp	285.0	4.90	5.40	1.77	5.40	1661	3.12
0V tras 8Vp	253.2	6.97	2.23	0.73	1.78	2586	9.52

Cuando se aplica campo eléctrico, los elementos circuitales comienzan a variar su valor y lo hacen de una forma lógica para el fenómeno físico que representan. Dado que la permitividad aumenta con la reorientación vertical de las moléculas, se observa como los valores de las capacidades aumentan (debido a que su valor es directamente proporcional a la permitividad dieléctrica) y las resistencias disminuyen (ya que la energía de disipación es menor en el alineamiento homeotrópico que en el homogéneo). Además, los valores prácticamente coinciden en todas las medidas tomadas a 0V (antes y después de la excitación) demostrando una vez más la reversibilidad del sistema para la célula de CL no dopada.

Los valores del CEE de la célula dopada con MWCNTs (Tabla 9) difieren bastante del caso del CL sin dopar. Todos los elementos varían dentro del mismo orden de magnitud salvo para el caso de la resistencia R_4 . En efecto, el cambio drástico en el valor de este componente denota que los MWCNTs han incrementado la conductividad del medio. El resto de valores se mantienen en el mismo margen que en el caso de la célula no dopada, por lo que nada más ha cambiado en la situación inicial de orientación homogénea. Sin embargo, los grandes cambios ocurren cuando se aplica campo eléctrico a la célula.

Tabla 9: Variación de los elementos del CEE con la tensión aplicada a la célula de CL-MWCNT.

Tensión	$R_1(\Omega)$	$R_2(k\Omega)$	$C_1(nF)$	$C_2(nF)$	$C_3(nF)$	$R_3(\Omega)$	$R_4(k\Omega)$
0V	312.9	4.66	2.12	0.80	2.30	2006	218.62
3Vp	311.4	2.00	2.06	2.15	4.37	575	1.94
0V tras 3Vp	309.5	4.16	1.58	0.91	3.40	1443	11.00
8Vp	316.5	0.61	1.42	-	-	-	-
0V tras 8Vp	291.4	1.88	1.51	0.99	8.28	1328	1.64

R_1 se mantiene prácticamente constante para cada caso de excitación. El ajuste de este valor concuerda bastante con la geometría de los electrodos de ITO utilizados (Figura 26 en el Capítulo 2). Al superponer la máscara, la zona activa tiene 1cm² de superficie, pero hay superficie con ITO que queda al descubierto y que influyen en el valor resistivo de los electrodos. Aproximadamente quedan al descubierto dos cuadros lo que supone una resistencia equivalente en serie de 200 Ω . Teniendo en cuenta los conectores, se considera razonable una resistencia total en torno a los 300 Ω .

La resistencia R_2 y la capacidad C_1 también disminuyen su valor cuando se aplica campo eléctrico a la muestra. Debido a que los MWCNTs presentan una conductividad de cargas mayor a lo largo de su eje longitudinal que en el transversal, su reorientación hacia una posición perpendicular y una posible conexión con las capas de alineamiento pueden establecer redes eléctricas que incrementan la transmisión de corriente en la dirección

normal a los sustratos y la conductividad de las capas. Este hecho altera la interfase formada por CL-MWCNTs y la capa de alineamiento, la cual determina la capacidad de doble capa (C_1). R_2 y C_1 no recuperan su valor original una vez la tensión de excitación se ha suprimido. Por tanto, los CNTs, o una fracción de ellos, no vuelven a su posición original y, con esto, un número de conexiones eléctricas han quedado de forma permanente.

C_2 y C_3 también incrementan su valor debido al incremento de la permitividad dieléctrica. Sin embargo, una vez retirado el campo eléctrico tampoco vuelven a sus valores iniciales, lo que conlleva a que la permitividad dieléctrica ha variado respecto al estado inicial sin campo eléctrico. Esto estaría relacionado con la falta de la relajación total de los CNTs, que daría lugar a que una cantidad de moléculas de CL tampoco se haya relajado [127]. No se puede concretar en qué medida este cambio en la permitividad está causada por los CNTs que continúan formando redes de conexión o por las moléculas de CL que no han vuelto a su posición original.

El estudio de la variación de R_3 muestra un descenso de su valor con el incremento del campo eléctrico aplicado y lo hace de forma muy similar al caso de la célula sin dopar. Este valor está relacionado con el CL, en concreto con el desplazamiento dipolar, que se ve favorecido con la aplicación del campo eléctrico y la presencia de los CNTs. Además, R_3 no vuelve a su valor inicial una vez eliminado el campo. Este hecho puede asociarse nuevamente con que exista una porción de moléculas de CL que no vuelven a su posición original.

El elemento del circuito que muestra una variación más drástica, en comparación con el caso de la célula sin dopar, es R_4 . Este elemento podría confirmar la reorientación de los CNTs con la reorientación de las moléculas y la formación de redes de interconexión entre los electrodos que forman la célula. Con el incremento de la tensión, R_4 decrece drásticamente.

Quizá, el fenómeno más interesante ocurre a la tensión de 8Vp. La conductividad que presenta el sistema es muy grande, hasta el punto que estimar el valor de R_4 resulta casi imposible (Figura 63). En un circuito eléctrico, cuando diferentes elementos circuitales se encuentran conectados en paralelo, la impedancia menor resulta ser la dominante. Debido a que R_4 presenta un valor muy bajo, los elementos conectados en paralelo a ella en el circuito (en este caso: C_2 , C_3 y R_3) quedan enmascarados. Las medidas a 8Vp se ajustan con un simple circuito formado por una resistencia conectada en serie al paralelo de R_2 y C_1 (ver inserto de la Figura 63). La resistencia conectada en serie resulta ser la suma de R_1 y R_4 . En efecto, cuando se ha realizado el ajuste de la curva con este circuito se ha estimado un valor para la resistencia en serie que corresponde con el que R_1 adquiere en todo

momento. Debido a su significado físico (representa la resistencia de los electrodos y los conectores) ésta debe aparecer en el modelo y ser constante bajo toda condición de excitación, por tanto se deduce que es R_1 y no otra la que forma parte del CEE para el caso de 8Vp. Cuando se realiza el ajuste del CEE, elementos iguales conectados en serie resultan ser uno solo cuyo valor es la suma de ambos. Obsérvese que el valor del ajuste de R_1 para este caso es prácticamente el mismo que para los otros casos de excitación, por tanto el valor de R_4 está incluido en el margen de error de la estimación en el valor de R_1 . Considerando estos argumentos, se ha estimado un valor máximo para R_4 de 10Ω .

Figura 63: Evolución de las resistencias del CEE durante la secuencia de excitación de la célula de CL dopada con MWCNTs (símbolos en color) y sin dopar (símbolos en escala de grises). El valor de R_4 presentado a 8Vp es una estimación, ya que parte de los elementos circuitales desaparecen. A 8Vp el CEE del sistema es el representado bajo la leyenda.

Este estudio muestra que el material se ha vuelto altamente conductor con la tensión y que el comportamiento equivalente no es el de un condensador que ha variado su permitividad dieléctrica. El carácter puramente resistivo de la impedancia sugiere que los MWCNTs se han reorientado incluso pudiendo llegar a formar conexiones físicas entre los electrodos. Además, debido a que la célula no presenta un comportamiento reversible, parece que no todos los CNTs vuelven a su posición original homogénea.

4.2.3. ESTUDIO DE IMPEDANCIAS CON DOPADO SWCNT

La realización de este estudio obedece a dos razones fundamentales: por un lado analizar las diferencias entre el sistema dopado con MWCNTs y el SWCNTs y por otro, los estudios de espectroscopía Raman se han realizado con células dopadas con SWCNTs. Teniendo las medidas de impedancia de las células resulta más fácil la interpretación de resultados.

Los SWCNTs utilizados en este estudio son más cortos ($1\mu\text{m}$) que los MWCNTs ($5\mu\text{m}$) empleados en el estudio anterior.

Las características de las células empleadas son las mismas que las resumidas en la Tabla 7, solo que el dopado fue con SWCNTs en vez de con MWCNTs. La concentración se mantiene en 0,01%wt. Debido a que el CL dopado es el mismo que en el caso anterior, presenta el mismo comportamiento electroóptico, por tanto la secuencia de excitación ha seguido las mismas pautas que para células dopadas con MWCNTs. El resultado de las medidas de células de CL positivo dopadas con SWCNTs se presenta en la Figura 64.

Figura 64: Impedancia de la célula de CL positivo dopada con SWCNTs (Diagrama de Bode).

El estado inicial a 0Vp tiende a un comportamiento capacitivo dominante; aunque la fase, alejada de -90° , denota cierto efecto resistivo que influye en la respuesta a bajas frecuencias. Este efecto ocurría en el caso del dopado con MWCNTs. Sin embargo en esta ocasión el efecto no es tan acusado ya que la fase se sitúa en torno a -75° a 100Hz mientras que en el caso anterior la fase se encontraba en torno a -22° . Con la aplicación de la tensión (3Vp), el comportamiento se vuelve resistivo alcanzando un valor de $30\text{k}\Omega$ en el margen de 100Hz-1kHz. Sin embargo, la fase no es completamente nula en el margen de frecuencias estudiado, lo que indica que no se comporta como un elemento puramente resistivo a esta tensión, hecho que en el caso del dopado MWCNT sí ocurría. Es a 8Vp cuando la célula muestra un comportamiento puramente resistivo en la banda de frecuencias 100Hz-5kHz, margen de frecuencias inferior al observado para el caso del dopado con MWCNTs, que era de 100-10kHz. El valor obtenido en el módulo de la impedancia cuando las moléculas se encuentran conmutadas es aproximadamente $3\text{k}\Omega$, resultado ligeramente superior al del caso anterior ($1\text{k}\Omega$).

El módulo de la impedancia para todas las medidas a 0V constata que el sistema es reversible pues las curvas aparecen prácticamente superpuestas. Sin embargo la fase desvela diferencias entre las tres medidas. Con la aplicación del campo eléctrico la fase se va acercando cada vez más al valor de 0° , dejando patente cierto efecto resistivo residual,

lo que estaría ocasionado por la fracción de CNTs que han quedado anclados en una posición vertical.

Las dimensiones de los SWCNTs y sus características eléctricas son las razones principales a las diferencias encontradas con el sistema dopado con MWCNTs. Por un lado la proporción de SWCNTs metálicos y semiconductores que se encuentran en una muestra de CNTs es de 1/3 metálicos y 2/3 semiconductores [72]. Esta estimación conduce a pensar que el material CL-SWCNTs es menos conductivo que el formado por CL-MWCNTs. Además

Figura 65: Diferencias en la organización de una célula de CL dopada con MWCNTs o SWCNTs (hipótesis).

los SWCNTs utilizados son 5 veces más cortos que los MWCNTs lo que dificulta las interconexiones entre sí y entre los electrodos (cuya separación no ha variado respecto al caso anterior; 8,25µm) (Figura 65).

Esto explicaría por qué los valores de impedancia no alcanzan los resultados encontrados en el caso del dopado con MWCNTs. En efecto, al disminuir las conexiones se dificulta el traspaso de cargas ya que el camino eléctrico es menor. De igual forma la diferencia existente en la magnitud de los MWCNTs y los SWCNTs podría ser la explicación a las diferencias encontradas respecto a la reversibilidad. Al ser los SWCNTs

mucho más pequeños, su reorientación será más fácil y un ligero cambio en su inclinación provocaría la desconexión entre ellos. Además, los agregados formados serán de menores dimensiones, lo que hará también muy difícil conseguir una conexión directa entre electrodos y, a su vez, una fácil reorientación de los mismos a su posición original. Esto hace constatar que el comportamiento reversible del sistema depende en gran medida del tamaño del CNT utilizado y de las dimensiones de las células.

4.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

El estudio de las células de CL dopado y sin dopar con CNTs por espectroscopía Raman permite confirmar algunas de las hipótesis barajadas en el estudio de impedancias anterior. Debido a que los SWCNTs presentan un espectro Raman más intenso y mucho más estudiado que el de los MWCNTs, se ha optado por utilizar SWCNTs en este estudio.

Para llevar a cabo los experimentos y la interpretación de los resultados se ha tenido en cuenta el hecho de que la intensidad del espectro Raman que presenta un SWCNTs depende del eje que está siendo excitado [181]. La aparición de la banda G en el espectro Raman, está relacionada con las vibraciones de los átomos de carbono a lo largo del eje longitudinal del CNT. Usando luz linealmente polarizada, incidiendo paralela al eje largo del CNT (marcada como “V” en las leyendas de las figuras), se puede detectar la conmutación del CNT a su posición vertical gracias a la desaparición de esta banda en el espectro.

Figura 66: Esquema de incidencia de la polarización del haz de luz monocromático sobre una molécula de CL y un SWCNT.

Teniendo en cuenta esta propiedad se ha desarrollado la idea fundamental para realizar este estudio. Se ha establecido como referencia la proyección sobre la muestra de la polarización lineal de la luz incidente. Si se hace coincidir la polarización lineal sobre el eje largo del SWCNT, se obtendrá un máximo de intensidad del espectro Raman del SWCNT. La variación de la intensidad del espectro denota el cambio de posición del SWCNT dentro del medio. Con esto se pueden obtener datos como su alineación respecto al CL o incluso detectar su reorientación con el campo. En efecto, si se observa que el espectro comienza a disminuir de intensidad con la aplicación del campo eléctrico se puede llegar a deducir que el SWCNT se está reorientando a su posición vertical, pues se pasaría a excitar el eje transversal, el cual presenta menor intensidad (Figura 67).

Figura 67: Esquema de la variación de intensidad del espectro Raman detectado dependiendo de la orientación del SWCNT respecto a la polarización del haz de luz incidente.

De igual forma, es de esperar que la señal característica del CL también varíe con la reorientación de las moléculas ya que éstas son anisótropas. De esta forma es necesario identificar los picos o bandas pertenecientes al CL utilizado para diferenciarlo de los pertenecientes a los SWCNTs.

En este estudio se utilizaron dos longitudes de onda para realizar las medidas Raman. En un primer apartado se presenta los resultados hallados mediante espectroscopía Raman en IR (1064nm) y a continuación los resultados para espectroscopía Raman en el visible (532nm). La diferencia principal radica en que en el estudio de IR la superficie de estudio era mayor (5µm de diámetro de spot) que en el estudio en el visible (2µm). El estudio en IR, por lo tanto, dio unos resultados de comportamiento más globales que el estudio en el visible, el cual permitía ser más selectivo en la elección de la superficie estudiada.

4.3.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN EN IR

Las células que se emplearon en este estudio fueron comerciales (*E.C.H. Co., Ltd*) proporcionadas por el *Laboratorio Charles Coulomb* de la *Universidad de Montpellier 2*. Estas células tenían un espesor de 10µm y una zona activa de 1cm². Al igual que en el estudio de impedancias con MWCNTs, las células fueron dopadas con una mezcla CL-SWCNTs cuya concentración era de 0,01%wt. El resto de características se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10: Características de las células CL positivo –SWCNTs para Espectroscopía Raman IR.

CL	MLC-6290-000	Capa de alineamiento	Poliimida
CNT	SWCNT	Orientación inicial	Homogénea
Espesor (µm)	10	Reorientación	Homeotrópico

Debido a que el espesor de estas células es ligeramente mayor que las utilizadas en el estudio de impedancia (8,25µm), el estudio de su respuesta electroóptica fijó la tensión de saturación en torno a los 10Vp. Durante el experimento con espectroscopía Raman IR, se estudiaron igualmente tensiones intermedias (3Vp y 5Vp) para caracterizar el estado intermedio de orientación de CL y SWCNTs. Asimismo se estudió la reversibilidad del sistema.

Con objeto de identificar las bandas o picos pertenecientes a la estructura de la célula, el CL o los SWCNTs, se caracterizó la célula vacía, llenada con CL y posteriormente con CL-SWCNTs. La célula vacía permite obtener el espectro Raman de la estructura (Figura 68). Las medidas para la célula de CL sin dopar (Figura 68) muestra la aparición de dos picos, uno en torno a 1600cm⁻¹ (posiblemente el RBM del benceno) y 2220cm⁻¹ (la unión C≡N).

Este espectro se obtiene cuando la luz incide con su polarización lineal paralela al sentido de frotado (V), es decir, paralela a la orientación horizontal de la moléculas. Sin embargo, cuando se cambia la polarización, haciendo que ésta incida perpendicular al eje largo de la molécula (H), los picos desaparecen, tomando más relevancia dos picos que aparecen en torno a 2800cm^{-1} (que con mucha probabilidad pertenecen a una extensión C-H de la molécula). Ya que estos cuatro picos no aparecen en la medida de la célula vacía, se deduce que pertenecen al CL utilizado. De esta forma se localiza la influencia del CL en el espectro Raman. Además, debido a la variación en el espectro con la polarización, se puede identificar mediante la variación de estos picos, cuando las moléculas se encuentran orientadas paralelas o no a la polarización del haz.

Figura 68: Espectro Raman IR de la célula vacía (tonos verdes) y llena con el CL (naranja y rojo). Diferencias entre la luz incidente polarizada en V y H.

Una vez caracterizada la célula de CL sin dopar, se procedió a estudiar el caso en el que el CL está dopado con SWCNTs. Se detecta el espectro Raman en IR característico de los SWCNTs (Figura 69) indicando la presencia de SWCNTs en la muestra. Como se puede apreciar en la imagen, aparecen los modos más característicos del espectro. El G se sitúa en torno a los 1600cm^{-1} , el G' se revela en torno a los 2550cm^{-1} y los RBM hacen su aparición en la parte baja del espectro en torno a los 250cm^{-1} .

Al igual que sucede para el caso de la célula no dopada, la intensidad Raman se ve alterada cuando se incide con la luz polarizada en una dirección distinta a la dirección de frotado. La intensidad del espectro Raman de los SWCNTs es muy superior en el caso de la incidencia V. La no ausencia de la señal en el caso de incidencia H denota que existen SWCNTs que no se encuentran completamente orientados en la dirección de frotado. De

esta forma se deduce que los SWCNTs tienden a orientarse o bien en la misma dirección que las moléculas de CL o en la dirección del flujo de llenado, que en este caso coincide.

Figura 69: Espectro Raman IR de células dopada y no dopada-6290. Orientación homogénea inicial (0V)

Una vez caracterizado el espectro Raman de los sistemas se procede a realizar las medidas induciendo campo eléctrico a las muestras para poder apreciar los cambios que se producen en el espectro con la reorientación de las moléculas y/o SWCNTs.

Figura 70: Espectro Raman IR de la reorientación del CL a homeotrópico (10Vp)

Polarizando la luz en la dirección V desaparecen los picos característicos del CL a 1600cm^{-1} y 2230cm^{-1} (con gran relevancia en la orientación horizontal), cuando las moléculas están reorientadas perpendicularmente a los sustratos mediante la acción del campo eléctrico (Figura 70). De esta forma se confirma que el espectro Raman observado corresponde al eje transversal de la molécula y se logra caracterizar la reorientación de las moléculas de CL. Esto ayuda también a identificar si el CL ha sufrido cambios en su reorientación a homogéneo una vez suprimido el campo.

El estudio de las células dopadas con SWCNTs se llevó a cabo siguiendo la secuencia de excitación de la Figura 71. Al igual que para el estudio de impedancias, se pretendió estudiar la reversibilidad del sistema. De esta forma se realizaron medidas a 0V después de cada tensión de polarización para comprobar cómo variaba la señal.

Figura 71: Secuencia de excitación para el estudio de espectroscopía Raman IR para células de SWCNTs-CL positivo.

La Figura 72 muestra los resultados (incluyendo los encontrados para la célula de CL sin dopar) de la variación con la tensión del espectro Raman de la célula dopada con SWCNT. Como se puede observar, mediante la aplicación de campo eléctrico, la intensidad Raman de la señal comienza a disminuir, encontrándose un cambio más brusco entre los 0V y 3Vp. La variación se hace más discreta entre los pasos de 5Vp a 10Vp. Con esta variación quedaría confirmada la reorientación de los SWCNTs. Sin embargo, la señal no desaparece completamente. Lo más plausible es que los SWCNTs no se reorientan a una posición vertical completa o que una porción de ellos no llegan a reorientarse.

Figura 72: Cambio de orientación a homeotrópico. (a) Espectro Raman IR de células de CL dopado y no dopado. (b) Ampliación de la zona de $1500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$.

Debido a que la superficie bajo estudio es amplia, se puede estar detectando SWCNTs individuales, dispersos en el medio y aglomeraciones de éstos. Las aglomeraciones de gran calibre resultarán muy difíciles de mover, contribuyendo con el eje longitudinal

orientado paralelo a la incidencia de la polarización en el valor de la intensidad Raman. Por otro lado, las fuerzas de anclaje de las capas de alineamiento, al igual que provocan que no todas las moléculas de CL se reorienten, pueden hacer que una cantidad de SWCNTs se mantengan orientados paralelos a los sustratos. Debido a que la intensidad del espectro de los SWCNTs es elevada, estos CNTs pueden estar siendo detectados. En tal caso, se hace preciso realizar un estudio más selectivo de la superficie bajo estudio.

En lo que respecta a la reversibilidad, los resultados (Figura 73) coinciden con los resultados obtenidos en el estudio de impedancias con MWCNTs. Las medidas tomadas a 0V, después de cada tensión de excitación, no se superponen con la tomada en el estado inicial a 0V sin excitación previa. Esto confirma que una proporción de SWCNTs no vuelven a su orientación homogénea original y no contribuyen con esto al nivel de intensidad Raman que se obtenía originariamente.

Figura 73: Estudio de reversibilidad (a) Espectro Raman IR de células dopada y no dopada. (b) Ampliación de 1500-2000 cm^{-1} .

4.3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN EN EL VISIBLE

A fin de concretar los resultados obtenidos anteriormente, se propuso el estudio mediante espectroscopía Raman en el visible (532nm) que permitiría ser más selectivos en la elección de la superficie bajo estudio debido a que el *spot* era mucho menor que en el del caso IR. Gracias a ello se pudieron seleccionar únicamente agregaciones de CNTs individuales para estudiarlas con detenimiento.

Las células empleadas en este estudio fueron las indicadas en la Tabla 11. Las tensiones aplicadas a la muestra fueron elegidas tomando en cuenta la respuesta electroóptica de las células (Figura 49).

Tabla 11: Características de la célula SWCNT-CL positivo. Espectroscopía Raman en el visible.

CL	MLC-6290-000	Capa de alineamiento	Poliimida
CNT	SWCNT	Orientación inicial	Homogénea
Espesor (μm)	8,25	Reorientación	Homeotrópico

La Figura 74 presenta el espectro del CL positivo utilizado y de los SWCNTs a 532nm. El espectro Raman de los CNTs, difiere del presentado en los apartados anteriores, debido a que la longitud de onda del haz de luz monocromático es distinta (hecho recalcado en el capítulo 3). La banda G (1600cm^{-1}) se ha ensanchado y gracias a esto se detecta mejor la presencia de SWCNTs metálicos. En cuanto al CL, se muestran los modos correspondientes a la triple unión $\text{C}\equiv\text{N}$ (2200cm^{-1}) y a los de la extensión C-H ($2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$). El modo correspondiente a RBM del benceno aparece superpuesto con el modo G de los SWCNTs.

Figura 74: Espectro Raman en el visible (532nm) del CL positivo (MLC-6290-000) y de los SWCNTs.

Figura 75: Estudio del alineamiento mediante espectroscopía Raman en el visible. CL no dopado y agregación (agreg) de SWCNT.

El alineamiento de los CNTs y del CL respecto a la dirección de frotado se estudió variando la polarización de la luz, haciendo incidir ésta paralela o perpendicularmente a

la dirección de frotado (Figura 75). Para el caso de la célula sin dopar, el resultado fue prácticamente el mismo que en el caso de la espectroscopía Raman en IR; los picos característicos se anulaban en la dirección H.

La identificación de los SWCNTs presentes se pudo realizar gracias a la aparición del doble pico de la banda G (relacionado con la existencia de SWCNTs metálicos) ya que un pico propio del CL coincide con el primer lóbulo de la banda G (Figura 75). Cuando se incide en la dirección perpendicular al frotado, H, (y por tanto a la orientación homogénea del CL) todos los picos presentes en el espectro se anulan casi completamente, indicando que los SWCNTs presentes en el agregado tienden a alinearse en la misma dirección, la del CL. Esto significa que los agregados con un tamaño suficientemente pequeño puede estar formados por SWCNTs orientados en la dirección del CL.

Cuando se aplica campo eléctrico a la muestra, tanto el CL como los SWCNTs detectados en el *spot* se reorientan (Figura 76). El pico perteneciente al CL a 2200cm^{-1} disminuye su amplitud, mientras que los modos situados en la banda $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ aumentan de intensidad. Las bandas G y G' presentan un descenso prácticamente total, pudiéndose concluir que los SWCNTs adquieren una posición vertical a los sustratos. Sin embargo, como se puede apreciar por la medida realizada a 0V tras la excitación a 8Vp, la señal no vuelve a su intensidad original. Una vez más que puede concluir que al menos parte del agregado estudiado no recupera su orientación inicial horizontal. Se infiere que muchos otros agregados tendrán el mismo comportamiento, facilitando de esta forma el traspaso de cargas.

Figura 76: Evolución del espectro Raman en el visible de SWCNT-CL positivo con la aplicación del campo eléctrico.

Este resultado, comparado con el obtenido mediante espectroscopía de IR concluye que los SWCNTs tienden a reorientarse, al igual que el CL, de forma perpendicular a los sustratos. La no repetitividad de los resultados a 0V, induce a concluir que al menos una proporción de ellos no vuelven a su orientación original horizontal. Estos SWCNTs constituyen una red que ayudaría al traspaso de cargas aumentando la conductividad del

medio, evitando que la impedancia recupere su valor inicial.

Con el objetivo de aportar una comparación directa entre los dos métodos de estudio utilizados, en la Figura 77 se han reunido, por un lado, la medida de la variación del espectro Raman en IR y, por otro, las medidas de impedancia realizadas sobre una célula dopada con SWCNTs, siguiendo la secuencia de excitación establecida.

El valor de la impedancia y la intensidad Raman de las bandas de los CNTs evolucionan de forma similar con la secuencia de excitación utilizada. La disminución en la intensidad Raman de las bandas de los CNTs con la aplicación del campo eléctrico (debido a que los CNTs pierden su posición horizontal) se corresponde con la disminución de la impedancia. El aumento del campo eléctrico produce que los valores de intensidad Raman e impedancia disminuyan. A 3Vp se obtiene un valor de intensidad Raman y de impedancia superior a lo obtenido con 8-10Vp. De igual forma sucede con las medidas realizadas a 0Vp. La intensidad Raman y la impedancia no recuperan sus valores

Figura 77: Comparación medidas de la intensidad Raman en IR y de impedancia de la célula de SWCNTs-CL positivo.

iniciales, quedándose en valores intermedios entre la aplicación del campo eléctrico y los obtenidos en el reposo inicial. Esto confirma que, al menos, no todos los CNTs vuelven a su posición original una vez suprimido el campo eléctrico.

4.4. RESUMEN DEL CAPÍTULO

En este capítulo se ha estudiado células de CL de anisotropía dieléctrica positiva sin dopar y dopadas con CNTs. Se ha llevado a cabo la caracterización electroóptica del sistema con el objetivo de localizar diferencias entre los dos sistemas y poder establecer las tensiones a las que se ha de someter el sistema para llevar a cabo los estudios siguientes.

Gracias al estudio de impedancias, se ha podido constatar que la célula sin dopar tiene un comportamiento prácticamente capacitivo a cualquier tensión de excitación. Esta capacidad ve alterado su valor con el campo eléctrico ya que la reorientación de las moléculas origina un cambio en la permitividad dieléctrica del sistema debido a la anisotropía del CL. Además, los resultados muestran un comportamiento reversible.

Las células de CL dopado con CNTs no presentan el mismo comportamiento. En un estado inicial sin campo eléctrico aplicado, el comportamiento es muy parecido al de un condensador aunque con cierta influencia resistiva. Esto confirma que los CNTs se encuentran colocados, al igual que el CL, paralelos a los sustratos. El efecto resistivo encontrado es compatible con la inclusión de elementos conductores en el dieléctrico, aumentando su conductividad global. Una vez aplicada la tensión, la impedancia se torna hacia un comportamiento resistivo, llegando incluso a ser equivalente a una resistencia pura a bajas frecuencias cuando la célula es sometida a tensiones cercanas a la de saturación. Estos resultados son compatibles con una reorientación de los CNTs perpendicularmente a los electrodos incluso pudiéndose llegar el caso de la formación de redes de CNTs que interconectarían los dos electrodos. El desarrollo de un CEE que describe el comportamiento de las células dopadas y sin dopar confirma este hecho. El empleo de CNTs de menores dimensiones altera los valores de impedancia conseguidos, pero no cambia el comportamiento equivalente hacia el que tiende el sistema.

Sin embargo, el comportamiento no es reversible. Los resultados plantean que los CNTs dispersos no vuelven a su posición original o que las redes formadas no se rompen, lo que hace que se mantengan algunas de las conexiones.

Las medidas empleando espectroscopía Raman confirman el cambio de orientación de los CNTs. Además, muestran que los CNTs se distribuyen en la misma dirección que el CL en la posición homogénea inicial. Sin embargo, tal y como sucede en el estudio de impedancia, una vez aplicada la tensión de excitación, éstos no vuelven a su posición original. Además, los CNTs forman agregados. Se ha comprobado que en agregados de dimensiones menores de $2\mu\text{m}$ los CNTs están igualmente orientados en la dirección homogénea inicial.

El hecho de que los sistemas no presenten un comportamiento reversible y la observación del efecto memoria durante el estudio electroóptico indican que las moléculas de CL no influyen lo suficiente en la reorientación de los CNTs o que, al menos, no son el único factor. Llegados a este punto aún quedan abiertas algunas cuestiones sobre el mecanismo que determina la reorientación de los CNTs. También queda pendiente un estudio más exhaustivo a nivel microscópico y con una selección más precisa de la superficie bajo estudio de lo que está sucediendo dentro del sistema. Estos y otros detalles son tratados en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO 5:

DOPADO DE CLs NEGATIVOS CON NANOTUBOS DE CARBONO

Siguiendo las líneas de investigación esbozadas en el capítulo anterior, se ha diseñado una nueva serie de experimentos empleando CL de anisotropía dieléctrica negativa, con el objeto fundamental de comprobar la relevancia que el CL ostenta en la posición y reorientación de los CNT. Al igual que en el caso anterior, en los experimentos se ha empleado espectroscopía de impedancia y Raman.

En la literatura [152] se describe que los CNT son capaces de orientarse formando redes gracias a la acción del campo eléctrico cuando están inmersos en un material fluido isótropo. Por tanto, cabe la posibilidad de que los CNT se estén reorientando por acción del campo eléctrico y no solo por la capacidad que tienen las moléculas de CL de reorientarse. Es probable que ambos factores influyan, y con la nueva serie de experimentos se tratará de dilucidar cuál es la prevalencia de cada uno.

Con el objetivo de aislar el CNT del efecto de reorientación del CL, se ha modificado el diseño de las células. Se pretende que el CL se mantenga en fase nemática (y de esta forma siga presentando las fuerzas de anclaje y viscosidad) pero que no influya en la posible reorientación del CNT. Como se ha explicado anteriormente, los CL positivos se orientan paralelamente a un campo eléctrico, mientras que los negativos adoptan posiciones perpendiculares. Por otra parte, el alineamiento en ausencia de campo de cualquiera de los dos tipos de CL depende exclusivamente del acondicionamiento de superficies que se

realiza previamente al montaje de la célula. Según el protocolo utilizado, las superficies fuerzan orientación homogénea u homeotrópica del CL próximo, el cual induce a su vez la misma orientación al resto del material.

En la célula monopixel empleada se ha utilizado como capa de alineamiento el PEDOT:PSS. Como ya se ha comentado, este material proporciona alineamiento homogéneo y es muy adecuado para el estudio de impedancia tiene una conductividad mayor que la poliimida. El CL con el que se han llenado las células fabricadas (MLC-6608-000) es de anisotropía dieléctrica negativa. Por tanto, las moléculas de CL se alinearán paralelas a los sustratos gracias al PEDOT:PSS pero, cuando se aplique campo eléctrico, no se reorientarán porque el eje extraordinario ya se encuentra perpendicular a la dirección del campo eléctrico. Dicho de otra forma, no se va a producir cambio alguno en la orientación de las moléculas y por tanto es un sistema que, desde el punto de vista óptico, no presenta utilidad alguna para el diseño de dispositivos (Figura 78).

Figura 78: Esquema del comportamiento de la célula de CL negativo dopado con CNTs y PEDOT:PSS como capa de alineamiento. Debido a la capa de alineamiento utilizada, las moléculas de CL no van a variar su posición con la aplicación del campo eléctrico

Sin embargo, el sistema resulta adecuado para estudiar la influencia del CL en la reorientación de los CNT. En efecto, al introducir CNTs en el sistema, si la fuerza de anclaje proporcionada por las moléculas es lo suficientemente grande, los CNTs no variarían su posición original y se mantendrán paralelos a los sustratos tal y como hace el CL. Alternativamente, la fuerza no será suficiente para contrarrestar la fuerza proporcionada por el campo eléctrico y el CNT se reorientará paralelo a él.

Este estudio se ha realizado empleando espectroscopía de impedancia y Raman. El estudio de impedancias describe el comportamiento global del sistema desde un punto de vista eléctrico. Por su parte, la espectroscopía Raman puede aportar resultados más selectivos. Como la superficie bajo estudio no tendrá más de $2\mu\text{m}$ de diámetro, permite estudiar de forma selectiva la superficie de las células. Por tanto se podrán obtener resultados que describen el sistema desde el punto de vista global pero también aportando detalles concretos de lo que sucede a nivel microscópico.

Para completar el estudio se han realizado medidas de espectroscopía Raman empleando células de CL utilizando SiO₂ como capa de alineamiento. Esta capa proporciona alineamiento homeotrópico con cierto ángulo de *pretilt* a las moléculas. Se pretende observar si la reorientación de las moléculas de CL a la posición homogénea influye en la posición de los CNTs.

5.1. CÉLULAS DE CL NEGATIVO CON ALINEAMIENTO HOMOGÉNEO

Las células utilizadas para esta serie de experimentos fueron fabricadas en la cámara limpia del CEMDATIC. Las características de las células fabricadas se resumen en la Tabla 12.

Tabla 12: Características de las células de CL negativo con alineamiento homogéneo

CL	MLC-6608-000	Capa de alineamiento	PEDOT:PSS
CNT	SWCNT	Orientación inicial	Homogénea
Espesor (μm)	8,25	Reorientación	Homogénea (invariable)

La concentración de SWCNTs incluidos en las mezclas fue de aproximadamente 0,01%wt. Esta concentración se ha empleado tanto en las medidas de impedancia como de espectroscopía Raman. Se ha comprobado que al inducir campo eléctrico la apariencia de la célula permanece constante (Figura 79), por lo que no se ha considerado necesario medir la curva de transmisión.

Figura 79: Célula de CL negativo alineada con PEDOT:PSS entre polarizadores cruzados.

nuevas medidas con una variación más fina de la señal de polarización. La tensión aplicada varió en un margen de entre 0 y 4Vp con saltos de 0,1Vp.

En el caso de la espectroscopía Raman, las tensiones variaron entre 0 y 8Vp. Se emplearon múltiples secuencias de polarización, por lo que para cada caso concreto de estudio se detallan convenientemente.

5.1.1. ESTUDIO DE IMPEDANCIAS EN FASE NEMÁTICA

Las medidas de impedancia tienen en cuenta el comportamiento global del sistema, en el que se incluyen SWCNTs individualmente dispersos y aglomeraciones. Por tanto, los resultados tendrán que analizarse teniendo en cuenta que cada uno de los elementos que lo forman pueden presentar comportamientos distintos, como se ha comprobado en los experimentos anteriores.

Con objeto de hacer una comparación entre las células dopadas y sin dopar, se midió la impedancia de las células con CL negativo sin incluir SWCNTs a la mezcla en una célula con alineamiento PEDOT:PSS.

Figura 80: Impedancia de la célula de CL negativo sin dopar con alineamiento homogéneo (fase nemática). No existe variación de la impedancia con la tensión aplicada.

Como se puede comprobar en la Figura 80, la impedancia es invariable para todos los valores de tensión aplicados. El comportamiento es equivalente a un condensador con capacidad constante ya que, debido a la anisotropía dieléctrica negativa, el CL no varía su orientación y por tanto no se producen cambios en la permitividad dieléctrica detectada por el campo. A medida que se aumenta en frecuencia aparecen otros efectos que reducen el valor de la fase hasta que, a partir de 100kHz, la curva evoluciona hacia un comportamiento inductivo debido a la acción de los cables.

El sistema presenta cambios destacables cuando se incluyen SWCNTs a la mezcla (Figura 81). La curva de 0V es muy parecida a la observada en el caso sin dopar. Sin embargo, la aplicación del campo eléctrico cambia radicalmente su comportamiento respecto al caso de la célula no dopada. Al aplicar 1Vp el comportamiento resistivo comienza a dominar en la zona de bajas frecuencias (100Hz). La impedancia presenta un comportamiento prácticamente equivalente al de una resistencia pura cuando se aplican 2Vp, el cual se mantiene hasta 1kHz. La impedancia sigue disminuyendo su valor al aumentar hasta 3Vp, ampliando el margen de frecuencias en el que el comportamiento resistivo es dominante, alcanzándose los 10kHz. Los resultados obtenidos a 3Vp y 8Vp son semejantes, pudiendo afirmarse que el sistema ha saturado.

Figura 81: Impedancia de la célula de SWCNTs-CL negativo con alineamiento homogéneo (fase nemática). Con la aplicación del campo eléctrico la impedancia disminuye. El comportamiento eléctrico equivalente pasa de capacitivo a resistivo a bajas frecuencias.

En el capítulo anterior, se ha estimado que el valor de los conectores y electrodos de la célula se sitúa en torno a 1-2k Ω . Por tanto, si la resistividad del medio sigue disminuyendo, no puede ser apreciada ya que queda enmascarada por la impedancia de estos elementos. Los resultados indican que a partir de 3Vp los SWCNTs han conmutado totalmente y no contribuyen apreciablemente al valor de la impedancia.

Así pues, aunque el CL se mantenga paralelo a los sustratos, los CNTs parecen llegar a conmutar a una posición perpendicular o próxima a ella, lo que favorece el traspaso de cargas y la disminución en la impedancia del medio. El CL, por tanto, no tiene fuerza de anclaje suficiente para evitar que los CNTs se reorienten con su eje largo paralelo a la dirección del campo eléctrico. La conclusión es que la reorientación de los CNTs inmersos en CL nemático –positivo o negativo– viene gobernada por la acción del campo eléctrico con preferencia a la reorientación molecular.

Al igual que sucedía en las medidas de impedancia en otros sistemas, la segunda medida a 0V desvela que el sistema no es del todo reversible. Nuevamente la razón más plausible es que una fracción de CNTs no vuelve a su posición original homogénea, lo que origina que siga habiendo caminos para el transporte de cargas.

La variación en el comportamiento eléctrico equivalente de la impedancia (paso de condensador a resistencia) ocurre entre los valores de polarización de 0 y 1Vp. Existe un valor concreto de tensión en el que los SWCNTs comiencen a conmutar, lo que se podría denominar como una *tensión umbral de los CNTs*. Para intentar hallar el valor de esta tensión, se ha estudiado la evolución de la impedancia variando la tensión de polarización en pasos de 0.1Vp entre 0V y 4Vp. El resultado de esta medida (Figura 82) desvela que el módulo y la fase comienzan a variar a partir de aproximadamente 0,7Vp. Por tanto, alrededor de esta tensión los SWCNT comienzan a variar su orientación. No se ha investigado si esta tensión depende del grosor de la célula, o si es constante.

Figura 82: Evolución de la impedancia con la tensión a frecuencias fijas de la célula de SWCNTs-CL negativo con alineamiento homogéneo (fase nemática)

Existe un margen (0-0,7Vp) en los CNT permanecen orientados paralelamente a los sustratos. Se necesita un nivel de tensión suficiente para que la reorientación se produzca. No obstante, la medida no aclara si la fuerza necesaria viene determinada por la relación campo eléctrico-SWCNT (que el SWCNT adquiriera una determinada polarización para reorientarse) y en tal caso, el CL no ejercería efecto alguno para retener al SWCNT; o por el contrario, que a 0,7Vp la fuerza del campo eléctrico supera a las fuerzas de anclaje que aplica el CL sobre el SWCNT. Para intentar resolver esta cuestión, se ha realizado una serie de experimentos en fase isotrópica.

5.1.2. ESTUDIO DE IMPEDANCIAS EN FASE ISÓTROPICA

Los resultados anteriormente descritos indican que los CNTs se reorientan por acción del campo eléctrico y no por la capacidad de reorientación de las moléculas de CL. Además, se ha observado que es necesario aplicar un valor mínimo de campo eléctrico para poder provocar esta reorientación.

Para intentar comprobar si el CL tiene influencia en el valor de esta tensión umbral de conmutación de los CNTs es necesario suprimir cualquier tipo de fuerza de anclaje que ejerza sobre el orden de los CNTs. Dicho de otra forma, el CL debe comportarse como un medio isotrópico. Por tanto, se han realizado las medidas de impedancia de la mezcla CL-SWCNTs con el CL en fase isotrópica.

Para conseguir que el CL nemático empleado (MLC-6608-000) alcance la fase isotrópica se han calentado las muestras por encima de 90°C (temperatura de transición a fase isotrópica del CL utilizado). Tras una serie de pruebas en las que se comprobó que la célula no sufría daños estructurales, se procedió a llevar a cabo el experimento.

La primera medida de cada célula fue llevada a cabo a 0V y con la mezcla en fase nemática con el fin de comprobar que el comportamiento era equivalente al obtenido en

los anteriores experimentos. De esta forma se descarta que durante la fabricación hayan podido producirse cortocircuitos originados por grumos de material conductor. Una vez estabilizada la temperatura mediante el uso de una pletina calefactora, se realizaron las medidas de impedancia.

Las medidas realizadas sobre la célula de CL sin dopar en fase isótropa corroboran que el medio no sufre cambio alguno con la tensión aplicada (Figura 83). Las diferencias observadas respecto a la medida en fase nemática (Figura 80), se atribuyen al cambio en el valor de la permitividad dieléctrica del medio. Al estar el material en fase isótropa, la permitividad dieléctrica ha cambiado debido a la disposición desordenada de las moléculas de CL, pasando de permitividad perpendicular (máxima) a permitividad efectiva promedio:

$$\varepsilon_{eff} \approx \frac{2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}}{3} \quad (47)$$

Figura 83: Impedancia de la célula de CL negativo sin dopar (fase isótropa). No hay variación en la impedancia con la aplicación del campo eléctrico.

Las células dopadas con SWCNTs, al igual que se hizo para el estudio en fase nemática, fueron estudiadas aplicando una tensión de excitación de 0 a 4Vp con incrementos de 0,1Vp. El resultado, mostrado en la Figura 84, refleja que en cuanto se aplica el campo eléctrico a la célula la impedancia disminuye. Es más, parece que la célula ya tiene un comportamiento casi resistivo solo por encontrarse la mezcla en fase isótropa.

Este comportamiento puede achacarse a dos causas. La primera es que las fuerzas de anclaje existentes en fase nemática han desaparecido, haciendo que los CNT se reorienten libremente. Sin embargo, el comportamiento casi resistivo de la mezcla a 0V en fase isótropa apunta a otra causa alternativa: tanto los CNT como el CL en fase isótropa se encuentran orientados aleatoriamente, por lo que una fracción de CNTs contribuye a la conductividad en ausencia de tensión de polarización. Las moléculas de CL ligadas a cada CNT por fuerzas de van der Waals ejercerían un efecto insignificante en este caso, puesto

que la conductividad aumenta con la tensión aplicada. Si el CL, debido a su anisotropía negativa, se reorientase preferentemente paralelo a la superficie, arrastraría con ello una parte de los CNT y la conductividad disminuiría en vez de aumentar.

Figura 84: Evolución de la impedancia con la tensión a frecuencias fijas de la célula de SWCNTs-CL neactivo en fase isotrópica.

Además, ya se ha descrito en el capítulo 4 que el paso a la fase isotrópica originaría grandes aglomeraciones e interconexiones que contribuyen a la disminución tan drástica de la impedancia. En fase isotrópica, adicionalmente, el CL es mucho menos viscoso, lo que facilitaría la movilidad de los CNTs, produciéndose interconexiones a bajas tensiones.

5.1.3. ESTUDIO CON ESPECTROSCOPIA RAMAN

El estudio llevado a cabo con espectroscopía Raman pretende confirmar que los SWCNTs se reorientan por acción del campo eléctrico y, además, caracterizarlo desde un punto de vista microscópico.

Las medidas con espectroscopía Raman se llevaron a cabo empleando el sistema WiTec alpha300, con luz monocromática a 532nm, cuya superficie bajo estudio tiene un diámetro de *spot* de 2μm. La polarización de la luz fue lineal y orientada en la dirección de frotado del PEDOT:PSS, es decir, paralelamente a la orientación homogénea de las moléculas de CL (y presumiblemente de los CNTs).

Las muestras fueron sometidas a una señal eléctrica de excitación de forma de onda cuadrada cuya amplitud se fue variando para obtener las medidas. Como en los experimentos del capítulo anterior, se caracterizaron los SWCNT y el CL negativo con el fin de localizar los picos, o bandas, más significativos de sus espectros (Figura 85)

Los dos picos más representativos del CL utilizado (MLC-6608-000) se encuentran situados en la banda de 2800-3000cm⁻¹, varían su intensidad dependiendo de la orientación de las moléculas. Los otros picos que denota la orientación del CL están

situados en torno a 1440cm^{-1} y a 1600cm^{-1} , muy próximo a la banda G (1590cm^{-1}) del espectro de los SWCNTs, el cual aparece ensanchado a la longitud de onda de la luz monocromática de excitación utilizada [178]. El espectro de los SWCNTs muestra además la banda G' (en torno a 2655cm^{-1}) y los RBM en el margen de los 250cm^{-1} .

Figura 85: Espectros Raman (532nm) del CL negativo (MLC-6608-000) y los SWCNTs utilizados.

Los CL y los SWCNTs presentan bandas independientes que no se superponen entre sí. Esta circunstancia facilita la obtención e interpretación de resultados. La señal conjunta del sistema se presenta en la Figura 86.

Figura 86: Espectro Raman (532nm) del CL negativo dopado con SWCNTs, introducido en la célula de CL con capa de alineamiento PEDOT:PSS.

La observación de la superficie de la célula a través del microscopio del sistema de espectrometría, muestra que la superficie presenta un aspecto homogéneo en un estado inicial sin campo eléctrico, aunque se pueden observar algunos grumos de SWCNTs (Figura 87.a). Sin embargo el aspecto de la superficie cambia cuando se aplica campo eléctrico (Figura 87.b). Se pueden apreciar distintos puntos blancos en la imagen que aparecen en la superficie. Una vez suprimido el campo eléctrico algunos de estos puntos volvían a ocultarse mientras que otros permanecían en la posición anteriormente adquirida (Figura 87.c). Mediante el uso de la espectroscopía Raman se pudo caracterizar este efecto e interpretar qué sucedía.

Figura 87: Apariencia de la superficie a (a) 0V, (b) 5.5Vp y a (c) 0Vp después de aproximadamente 5 min de excitación. El cuadro delimita un área en la que en el estado inicial (a) no se divisan CNTs. Con la acción del campo eléctrico (b) aparecen cuatro puntos blancos (los CNTs), pero solo uno de ellos vuelve a desaparecer una vez suprimido el campo (c).

Mediante el muestreo de la superficie se pudo detectar la presencia de SWCNTs gracias a que aparecía el espectro Raman de SWCNTs característico; ya que por observación microscópica es prácticamente imposible, como se ha podido comprobar en

la Figura 87.a. El aspecto de la superficie es el mismo en zonas donde el espectrómetro solo registra la señal del CL y en las que registra también la de los SWCNTs. Por tanto, se dedujo los CNTs se encontraban alineados paralelos a los sustratos, al igual que el CL, y que las moléculas se colocaban con su eje largo paralelo al eje longitudinal del CNT sin producirse alteraciones visuales de la superficie (Figura 88.a).

Figura 88: Distribución de las moléculas de CL alrededor del CNT (a) 0V y a (b) con campo eléctrico (hipótesis).

Al aplicar campo eléctrico, la imagen del microscopio queda alterada respecto a lo observado a 0V, desvelándose la presencia de muchos puntos que, gracias a la observación con espectroscopía, se comprobó que correspondían a los SWCNTs o acumulaciones de ellos. Sin embargo, la imagen no quedaba exactamente igual que en el estado de reposo inicial una vez suprimido el campo. Transcurridos unos minutos de excitación eléctrica, muchos de estos puntos no volvían a desaparecer. Por tanto se dedujo que, o bien el CL presente alrededor del CNT había quedado alterado, o el CNT no adquiría su orientación original, pudiéndose quedar igualmente moléculas orientadas paralelas a él (Figura 88.b).

Para realizar las medidas de la evolución del espectro Raman de la mezcla con la tensión se localizaron una serie de puntos que permanecían invisibles a 0V pero cuyo espectro Raman presentaba los picos característicos de los SWCNTs; es decir, las bandas G, G' y RBM (Figura 89, 0V). Se corroboró que los SWCNTs en este caso quedan orientados paralelos a las moléculas de CL, ya que la medida con la luz lineal polarizada perpendicular a la dirección de las moléculas no presentaba señal Raman. El resultado es el mismo que el que se obtuvo para la célula de CL positivo estudiada en el capítulo anterior.

Al aplicar campo eléctrico el espectro Raman comienza a variar. La banda de $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$, correspondiente al CL, permanece prácticamente invariable, confirmando que las moléculas de CL no alteran su orientación. Sin embargo, las bandas G, G' y RBM ven disminuida su intensidad con la magnitud de campo eléctrico aplicado, confirmando la reorientación de los CNTs.

Es interesante también observar cómo cambia el aspecto de la superficie estudiada, desvelándose a 4,5Vp un punto negro en una superficie en el que a 0V aparentemente no había nada. Debido a que el CL no se reorienta, este cambio parece ser debido únicamente a la reorientación de los SWCNTs.

Figura 89: Evolución del espectro Raman del CL-SWCNT con la aplicación del campo eléctrico. La señal Raman de los CNTs disminuye con la tensión confirmando la reorientación de los CNTs paralelos a la dirección del campo, mientras que la del CL se mantiene constante. Las fotografías corresponden a la variación en la apariencia de la superficie bajo estudio para cada tensión.

El estudio además confirma que los CNTs no se reorientan de forma inmediata a la aplicación del campo ya que la señal Raman no comienza a variar a bajas tensiones de excitación, confirmando de esta forma la existencia de tensión umbral propia de los CNTs.

Este efecto también ocurría en las medidas de impedancia, que desvelaban la existencia de un cierto valor de campo eléctrico a partir del cual los CNTs comenzaban a conmutar. Con objeto de determinar el valor de la tensión a la que los CNTs conmutan,

desde el punto de vista de la espectroscopía Raman, se realizó el estudio con variaciones pequeñas de tensión. Se detectó que el cambio en la intensidad Raman comenzaba a percibirse para un valor de tensión entre 2-2.5Vp (Figura 90). Este valor difiere de los 0,7Vp observados en el estudio de impedancia. La razón más plausible es que, en el caso de las medidas de impedancia, lo que se detecta es el comportamiento global del sistema mientras que con la espectroscopía Raman se estudia un SWCNT individual o un pequeño agregado. Como ya se ha descrito, en un estado de reposo inicial se han detectado agregados de CNTs. Estas formaciones disminuyen la impedancia global. Al aumentar el campo eléctrico el transporte de cargas se ve facilitado y por eso se aprecia el cambio a menos tensión que en el caso de la espectroscopía Raman.

En cuanto a la reversibilidad del sistema, se han detectado comportamientos distintos dentro de una misma muestra. La reversibilidad en la orientación es posible en pequeños puntos (no suelen superar las $2\mu\text{m}$). Prueba de ello fueron las medidas que se realizaron sobre un mismo punto aplicando una señal que alternaba su valor entre 0 y $11V_{\text{rms}}$. Se hizo una

Figura 90: Detección de la tensión de conmutación de los SWCNTs (espectroscopía Raman). La intensidad Raman varía cuando se alcanza un valor en la tensión de entre 2 y 2,5Vp.

grabación de la variación del espectro Raman con la aplicación de esta señal. La Figura 91 muestra la evolución de la amplitud de la banda G de los SWCNTs y del pico del CL a 1440cm^{-1} . El eje de abscisas muestra una escala temporal y el eje de ordenadas el valor de la amplitud de los picos en unidades arbitrarias. Como se puede comprobar, al aplicar el campo eléctrico la amplitud de la banda G prácticamente se anula (indicando la posición perpendicular del CNT) y una vez suprimida la tensión, la amplitud vuelve a su valor inicial, indicando que el CNT se ha colocado nuevamente en su posición homogénea original. En cuanto al CL, la señal aumenta ligeramente con la aplicación del campo indicando que las moléculas mejoran su alineación homogénea, ya que, según se deriva

del parámetro de orden del CL, el alineamiento no es perfecto y las moléculas tienen en promedio una pequeña inclinación respecto al plano horizontal.

Figura 91: Variación de la amplitud del pico G de los SWCNT y del pico 1440cm⁻¹ del CL con el tiempo aplicando una señal de polarización entre 0V y 11V_{rms}.

Sin embargo, este comportamiento no ocurre en todos los casos. Después de una serie de ciclos de excitación, algunos puntos que antes mostraban comportamiento reversible, quedaban anclados en su posición perpendicular. Otros, con la primera aplicación del campo eléctrico ya no volvían a su estado original homogénea como se mostró en la Figura 87.

La Figura 92 muestra la imagen de una de las muestras a 0V y a 10Vp. En ella se observan dos espaciadores y un pequeño aglomerado de SWCNTs (delimitado con un recuadro naranja) vista al microscopio entre polarizadores lineales cruzados. El espaciador tiene un diámetro de 8,25μm y el aglomerado no supera los 2μm de diámetro. La zona coloreada en verde es el CL, el cual permanece inalterable con la aplicación del campo eléctrico. Sin embargo, el aspecto que adquiere la sección recuadrada es visiblemente distinto, indicando la existencia de moléculas de CL ancladas a la superficie de los SWCNTs, ya que la reorientación forzada del CL anclado en contra del campo generaría una variación de desfase.

Figura 92: Variación de la superficie de la muestra con la aplicación de la tensión a 10Vp. El espaciador tiene $8,25\mu\text{m}$ de diámetro. El recuadro muestra la variación del scattering producida por una aglomeración de CNTs.

5.2. CÉLULAS DE CL CON ALINEAMIENTO HOMEOTRÓPICO

También se realizaron medidas de espectroscopía Raman en células de CL cuya capa de alineamiento proporciona una orientación inicial homeotrópica. Esta es la orientación que comúnmente se otorga a los CL negativos en la fabricación de dispositivos, para que conmuten a posición homogénea con la aplicación de campo eléctrico. De esta forma, en ausencia de campo eléctrico, la luz que atraviesa el material dieléctrico experimenta el índice de refracción ordinario en todas las componentes y no sufre desfase en su polarización. Con la aplicación del campo eléctrico, las moléculas comienzan a orientarse, experimentando el índice de refracción extraordinario, y de esta forma se induce el desfase. Con objeto de que el plano de reorientación sea en una determinada dirección y de disminuir tiempos de retardo en la respuesta al campo eléctrico, la capa de alineamiento se trata convenientemente para que induzca en las moléculas un cierto ángulo de inclinación o

Figura 93: Célula de CL negativo alineada con SiO_2 entre polarizadores lineales cruzados. Pretilt aproximado, 50° .

pretilt en el estado de reposo. Así, cuando se aplica el campo eléctrico, las moléculas ya están levemente inclinadas en una determinada dirección y solo deben completar el giro.

El material utilizado como capa de alineamiento en la fabricación de las células de este estudio es SiO_2 . Este material se deposita sobre los electrodos mediante un proceso de evaporación con cañón de electrones en el que los sustratos han sido colocados sobre una plataforma inclinada. Dependiendo de la inclinación de la plataforma, el SiO_2 se acumulan formando diferentes tipos de estructuras y se induce un determinado ángulo de *pretilt* [117]. Las células empleadas en este estudio tienen un ángulo de *pretilt* de 50° , lo que hace que se aprecie un desfase en la polarización de la luz que la atraviesa (Figura 93). Los datos de las células que se han fabricado para estas medidas aparecen resumidos en la Tabla 13.

Tabla 13: Características de las células de CL negativo con alineamiento homeotrópico.

CL	MLC-6608-000	Capa de alineamiento	SiO_2
CNT	SWCNT	Orientación inicial	Homeotrópica (50° <i>pretilt</i>)
Espesor (μm)	8,25	Reorientación	Homogénea

El estudio mediante espectroscopía Raman pretende comprobar cómo es la reorientación de los CNTs en este tipo de sistemas en que el CL se reorienta perpendicular al campo eléctrico. La Figura 94 presenta la hipótesis que se plantea. En un estado inicial sin campo eléctrico aplicado, las moléculas de CL se encuentran orientadas aproximadamente 50° respecto a la vertical. Es posible que los CNTs, o una fracción de los mismos, se hayan colocado siguiendo esta orientación. De igual forma, es posible que parte de CNTs se hayan colocado paralelos a los sustratos por acción del flujo de llenado de la célula.

Figura 94: Esquema de funcionamiento de la célula de SWCNTs-CL negativo alineada con SiO_2 (homeotrópica). Con la aplicación del campo eléctrico las moléculas de CL se orientan de forma homogénea.

Al aplicar campo eléctrico a la muestra, las moléculas de CL negativo se reorientan paralelas a los electrodos. Se espera que los SWCNTs se reorienten paralelamente a la dirección de propagación del campo eléctrico, como se ha mostrado que ocurría en el Apartado 5.1.3.

5.2.1. CARACTERIZACIÓN ELECTROÓPTICA

A diferencia del estudio anterior, las células de CL negativo cuya capa de alineamiento es SiO₂ sí que van a tener respuesta electroóptica (Figura 95). El estudio de la curva de transmisión sirve para hallar los valores de la tensión umbral y la tensión de saturación. Teóricamente, para una célula de las características de Tabla 13, el desfase total sería:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d \approx \frac{2\pi}{633(nm)} 0,080 \cdot 8,25(\mu m) \approx 2,15\pi \quad (48)$$

Sin embargo, debido al ángulo de pretilt (50°), las moléculas ya se encuentran inclinadas y no van a realizar todo el giro que tendría lugar en el caso de estar completamente perpendiculares. Esto hace que la curva de transmisión no muestre todos los ciclos de desfase calculados. Para un ángulo de pretil de 50°, se puede calcular el índice efectivo:

$$\frac{1}{n_{eff}^2} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} = \left\{ \begin{array}{l} \theta = 50^\circ \\ n_o = 1,4734 \\ n_e = 1,5534 \end{array} \right\} \rightarrow n_{eff} = 1,5187 \quad (49)$$

A partir de este valor, se puede extraer el valor de la birrefringencia:

$$\Delta n = n_{eff} - n_o \rightarrow \Delta n = 0,0454 \quad (50)$$

y con ello se puede obtener finalmente el desfase teórico de la luz que atravesará la célula:

$$\delta = \frac{2\pi}{633(nm)} 0,0454 \cdot 8,25(\mu m) \approx 1,2\pi \quad (51)$$

La Figura 95 muestra la medida experimental de la curva de transmisión. El desfase total está en torno a 1,5π. La tensión umbral se sitúa en torno a 0,5-0,7Vp, valores a partir de los cuales la transmisión comienza a variar. Para valores superiores a 5,5Vp (tensión de saturación) se espera que las moléculas de CL se encuentren paralelas a los electrodos.

Figura 95: Curva de transmisión de las células de CL negativo con alineamiento homeotrópico.

5.2.2. ESPECTROSCOPÍA RAMAN

El estudio mediante espectroscopía Raman se ha realizado igual que en los casos anteriores. Para localizar los SWCNTs se procedió de la misma forma que para el caso del alineamiento homogéneo: situando el láser sobre diferentes zonas e intentando localizar aquellas que revelaban el espectro característico de los SWCNTs.

El estudio del espectro del CL reveló que los picos de la banda $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$, decrecen de intensidad cuando las moléculas se orientan a la posición homogénea. Este mismo comportamiento experimenta la banda G' (2655cm^{-1}) del SWCNT confirmando nuevamente que los CNTs se reorientan según la dirección del campo a pesar de la reorientación contraria del CL (Figura 96).

Figura 96: Variación del espectro Raman con el campo eléctrico de SWCNT-CL negativo en las células de alineamiento homeotrópico.

La señal de la banda G' no llega a desvanecerse del todo indicando que, posiblemente, el CNT no está orientado completamente vertical, o que alguna fracción no se ha reorientado hasta la vertical. La razón de este comportamiento no está clara.

Figura 97: Variación de la amplitud del pico G (1585cm^{-1}) y del pico del CL (2820cm^{-1}) con el tiempo al aplicar una señal entre 0 y 10V_{rms} .

Las medidas se realizaron también en función del tiempo, aplicando una señal entre 0 y 10V_{rms} , y de esta forma estudiar la reversibilidad. La Figura 97 presenta las amplitudes de dos picos: uno correspondiente al CL (2820cm^{-1}) y otro el de la banda G de los SWCNTs (1585cm^{-1}) aplicando una señal entre 0- 10V_{rms} . Como se puede comprobar el CNT vuelve a su posición original en ausencia de campo eléctrico, si bien se observa una ligera disminución monótona que indica que la reversibilidad no es completa. Nótese que el pico correspondiente al CL (2820cm^{-1}) también decrece de intensidad. Este comportamiento es el observado para esta banda cuando las moléculas de CL se reorientan paralelas a los sustratos. Se confirma que tanto el CL como el CNT vuelven a su posición original una vez suprimido el campo eléctrico.

Otro de los resultados relevantes que se puede deducir de estas medidas es que cuando se elimina el campo eléctrico de la célula, el CNT se relaja desde su posición vertical hasta la posición específica que la configuración de la célula impone al CL. El hecho de que la amplitud vuelva a ser aproximadamente la misma, no solo muestra reversibilidad sino también indica que el CNT ha vuelto a su posición original y que no se ha desviado de la dirección de la polarización del haz de luz incidente. Esta posición debe venir impuesta por la capa de alineamiento o por el CL.

Nuevamente se debe dejar constancia de que estos comportamientos no se han visto en todos los SWCNTs o aglomerados presentes en la célula. Al igual que sucedía en el caso del alineamiento homogéneo, muchos pertenecían estáticos desde el primer momento o a partir de una serie de ciclos de excitación-relajación.

5.3. RESUMEN DEL CAPÍTULO

La principal conclusión a la que se ha llegado en el presente capítulo es que los CNTs se reorientan por la acción del campo eléctrico y no por la capacidad de reorientación del CL. De hecho, no se ha detectado un efecto de CL en estado isótropo. La ausencia de la tensión umbral a la que se produce el cambio de posición de los CNTs en un medio isótropo está más relacionada con la viscosidad del medio que con las fuerzas de anclaje que el CL pueda ejercer sobre las NPs.

La tensión umbral de los CNTs aislados comienza a estar dentro de un margen de valores de entre 2 y 2.5Vp. Sin embargo, debido a la existencia de aglomerados de gran tamaño y otros orientados en su posición vertical que reducen la impedancia de la célula en ausencia de campo eléctrico, el sistema global tiene una tensión de conmutación eléctrica umbral de 0,7Vp. A partir de esta tensión, el comportamiento eléctrico equivalente comienza a ser dominado por un efecto resistivo. La impedancia de la célula obtiene un valor alrededor de los 2k Ω cuando la tensión de excitación es superior a 8Vp. El comportamiento eléctrico equivalente alcanza márgenes de frecuencia de entre 100Hz y 100kHz. Sin embargo, una vez suprimida la tensión, la impedancia no vuelve a su valor original, indicando que una proporción de CNTs ha quedado orientada verticalmente permanentemente facilitando el traspaso de cargas.

Esto viene confirmado por las medidas mediante espectroscopía Raman. La señal del espectro Raman característico de los SWCNTs desaparece a tensiones superiores a 4.5Vp, confirmando la orientación paralela a la dirección del campo eléctrico. La reorientación es completamente reversible. Sin embargo, se ha observado que a partir de varios ciclos de excitación-relajación, muchos SWCNTs o aglomeraciones no vuelven a su posición original, permaneciendo perpendiculares a los sustratos. Lo que a su vez explica por qué los valores de impedancia, que tienen en cuenta el comportamiento global de la célula, no recuperan sus valores originales.

CONCLUSIONS

- A protocol was designed to align nematic LC cells using conductive material (PEDOT:PSS) as alignment layer to keep the electrical transport continuity between the electrodes and the LC-CNTs matrix.
- The CNTs reorient when they are immersed in LC by the electric field and by the LC action.
- A *memory effect* is detected in positive nematic LC cells. The effect had only been detected in negative nematic LC cells to date.
- An equivalent electrical circuit has been proposed which can be used for modeling CNT-doped and undoped cells. In undoped LC cells, a predominant capacitive behavior has been confirmed, with a capacity value depending on the applied voltage, as the LC molecules orient with electric field. The electrical behavior is completely reversible. In CNT-doped LC cells have a predominant resistive behavior which is related with the vertical position of the CNTs (perpendicular to the electrodes) and a direct contact between the conductive alignment layers. The electrical behavior is irreversible.
- Micro raman studies showed that dispersed CNTs show reversible reorientation behavior while others, agglomerates, remain vertical after several excitation cycles. The no-return agglomerates accounts for the overall system irreversibility detected by the impedance measures.
- The observed threshold voltage which the CNTs begin to reorient, and the tendency of well dispersed CNTs to relax, shows that the LC viscosity influence the CNT reorientation.
- A number of LC molecules are bound to the CNTs surface and follow the CNT alignment.

FUTURE LINES

This work opens up new research possibilities.

- Finding the electric signal that may relax CNTs in vertical position to the planar alignment in positive homogeneously aligned cells. This could lead to an efficient LC-CNT based electrical switch.
- The LC viscosity could have an important role in the CNTs reorientation. A study employing LCs with different viscosities will give information about the existence of a CNTs reorientation threshold voltage.
- NT doping of vertically aligned cells could accelerate the relaxation of these cells, as the CNT network will function as a volume stabilization. A study of such a mixture could open for new faster micro displays, especially for projection.
- Dual frequency LCs which reorientation in an electric field depends on the frequency of the signal applied could be employed to study CNT-LC switching behavior.
- Doping a material using two different nanoparticles could have new open ways to research. The metallic nanoparticles (as gold or silver) show plasmonic resonances which depends on the medium around them. The interaction between two different types of nanoparticles (CNTs with gold nanorods, for example) could have effects in the plasmonic resonance that never have been seen.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. Taniguchi, "On the basic concept of nanotechnology" in *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II*, 18-23 (1974).
- [2] K. E. Drexler, "Engines of Creation. The Coming Era of Nanotechnology ", *Anchor Books*, New York, (1986).
- [3] K. E. Drexler, "Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation ", *John Wiley & Sons Inc.*, New York, (1992).
- [4] G. Binnig and H. Rohrer, "Scanning tunneling microscopy (Reprinted from IBM Journal of Research and development, vol 30, 1986)", *IBM J. Res. Dev.* **44**, 279-293 (2000).
- [5] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*. **363**, 603-605 (1993).
- [6] H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl and R. Smalley, "C60 Buckminsterfuller", *Nature*. **162**, 318-320 (1985).
- [7] Royal Society and Royal Academy of Engineering, "Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties", (2004).
- [8] <http://avances-tecnologicos.euroresidentes.com/2004/08/inversin-mundial-en-nanotecnologia.html>, *Consultado en Febrero 2016*.
- [9] Proyecto NANO-SME, "Aplicaciones industriales de la nanotecnología", (2007).
- [10] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim, "Two-dimensional atomic crystals", *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102**, 10451-10453 (2005).
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*. **306**, 666-669 (2004).
- [12] K. H. Kim, Y. Oh and M. Islam, "Graphene coating makes carbon nanotube aerogels superelastic and resistant to fatigue", *Nat. Nanotechnol.* **7**, 562-566 (2012).

- [13] H. Shi, J. G. Ok, H. W. Baac and L. J. Guo, "Low density carbon nanotube forest as an index-matched and near perfect absorption coating", *Appl. Phys. Lett.* **99**, 211103-1-3 (2011).
- [14] Y. Chen, Y. Wang, H. B. Zhang, X. Li, C. X. Gui and Z. Z. Yu, "Enhanced electromagnetic interference shielding efficiency of polystyrene/graphene composites with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles.", *Carbon*. **82**, 67-76 (2015).
- [15] D. Loss and D. P. DiVincenzo, "Quantum computation with quantum dots", *Phys. Rev. A*. **57**, 120-126 (1998).
- [16] A. P. Alivisatos, "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots", *Science*. **271**, 933-937 (1996).
- [17] S. Y. Lim, W. Shen and Z. Gao, "Carbon quantum dots and their applications", *Chem. Soc. Rev.* **44** (1), 361-381 (2015).
- [18] P. Lodahl, S. Mahmoodian and S. Stobbe, "Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures", *Rev. Mod. Phys.* **87** (2), 347-400 (2015).
- [19] D. A. Cruz, M. C. Rodríguez, J. M. López, V. M. Herrera, A. G. Orive and A. H. Creus, "Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda.", *Av. Cien. Ing.* **3**, 67-78 (2012).
- [20] H. Tamaru, H. Kuwata, H. T. Miyazaki and K. Miyano, "Resonant light scattering from individual Ag nanoparticles and particle pairs", *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1826-1828 (2002).
- [21] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment", *J. Phys. Chem. B*. **107**, 668-677 (2003).
- [22] C. Blanc, D. Coursault and E. Lacaze, "Ordering nano-and microparticles assemblies with liquid crystals", *Liq. Cryst. Rev.* **1**, 83-109 (2013).
- [23] D. Poudereux, M. Caño-García, J. F. Algorri, B. García-Cámara, J. M. Sánchez-Pena, X. Quintana, M. A. Geday and J. M. Otón, "Thermally tunable polarization by nanoparticle plasmonic resonance in photonic crystal fibers", *Opt. Express*. **23**, 28935-28944 (2015).
- [24] C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi and T. Li, "Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications", *J. Phys. Chem. B*. **109**, 13857-13870 (2005).
- [25] X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian and M. A. El-Sayed, "Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods", *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2115-2120 (2006).

- [26] X. Huang, P. K. Jain, I. H. El-Sayed and M. A. El-Sayed, "Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy.", *Nanomedicine*. **2** (5), 681-693 (2007).
- [27] E. Alarcon, M. Griffith and K. I. Udekwu, "Silver Nanoparticle Applications: In the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices ", *Springer*, Switzerland, (2015).
- [28] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed and M. A. El-Sayed, "Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems", *Plasmonics*. **2**, 107-118 (2007).
- [29] S. Zeng, K. Yong, I. Roy, X. Dinh, X. Yu and F. Luan, "A review on functionalized gold nanoparticles for biosensing applications", *Plasmonics*. **6**, 491-506 (2011).
- [30] Z. Wu, N. Song, R. Menz, B. Pingali, Y. Yang and Y. Zheng, "Nanoparticles functionalized with supramolecular host-guest systems for nanomedicine and healthcare", *Nanomedicine*. **10**, 1493-1514 (2015).
- [31] K. Nakayama, K. Tanabe and H. A. Atwater, "Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells", *Appl. Phys. Lett.* **93**, 121904-1-3 (2008).
- [32] D. J. de Aberasturi, A. B. Serrano-Montes and L. M. Liz-Marzán, "Modern applications of plasmonic nanoparticles: from energy to health", *Adv. Opt. Mater.* **3**, 602-617 (2015).
- [33] D. D. Fung, L. Qiao, W. C. Choy, C. Wang, E. Wei, F. Xie and S. He, "Optical and electrical properties of efficiency enhanced polymer solar cells with Au nanoparticles in a PEDOT-PSS layer", *J. Mater. Chem.* **21**, 16349-16356 (2011).
- [34] C. C. Wang, W. C. Choy, C. Duan, D. D. Fung, E. Wei, F. Xie, F. Huang and Y. Cao, "Optical and electrical effects of gold nanoparticles in the active layer of polymer solar cells", *J. Mater. Chem.* **22**, 1206-1211 (2012).
- [35] M. Daniel and D. Astruc, "Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology", *Chem. Rev.* **104**, 293-346 (2004).
- [36] A. Kiesow, J. Morris, C. Radehaus and A. Heilmann, "Switching behavior of plasma polymer films containing silver nanoparticles", *J. Appl. Phys.* **94**, 6988-6990 (2003).
- [37] A. D. Haymet, "Footballene: a theoretical prediction for the stable, truncated icosahedral molecule C₆₀", *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 319-321 (1986).
- [38] E. Osawa, "Superaromaticity", *Kagaku*. **25**, 854-863 (1970).
- [39] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, "C₆₀: a new form of carbon", *Nature*. **347**, 354-358 (1990).

- [40] J. Shi, L. Wang, J. Gao, Y. Liu, J. Zhang, R. Ma, R. Liu and Z. Zhang, "A fullerene-based multi-functional nanoplatfrom for cancer theranostic applications", *Biomaterials*. **35**, 5771-5784 (2014).
- [41] R. Bakry, "Medicinal applications of fullerenes", *Int. J. Nanomedicine*. **2**, 639-649 (2007).
- [42] O. Awartani, B. I. Lemanski, H. W. Ro, L. J. Richter, D. M. DeLongchamp and B. T. O'Connor, "Correlating stiffness, ductility, and morphology of polymer: fullerene films for solar cell applications", *Adv. Energy Mater.* **3**, 399-406 (2013).
- [43] H. Sun, J. Deng, L. Qiu, X. Fang and H. Peng, "Recent progress in solar cells based on one-dimensional nanomaterials", *Energ. Environ. Sci.* **8**, 1139-1159 (2015).
- [44] J. E. Ellis, U. Green, D. C. Sorescu, Y. Zhao and A. Star, "Indium oxide—single-walled carbon nanotube composite for ethanol sensing at room temperature", *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 712-717 (2015).
- [45] M. M. Barsan, M. E. Ghica and C. M. Brett, "Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes: A review", *Anal. Chim. Acta*. **881**, 1-23 (2015).
- [46] R. Q. Long and R. T. Yang, "Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal", *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2058-2059 (2001).
- [47] Y. Li, S. Wang, X. Zhang, J. Wei, C. Xu, Z. Luan and D. Wu, "Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes", *Mater. Res. Bull.* **38**, 469-476 (2003).
- [48] J. Yun, W. Jeon, F. A. Khan, J. Lee and S. Baik, "Reverse capillary flow of condensed water through aligned multiwalled carbon nanotubes", *Nanotechnology*. **26**, 235701-1-10 (2015).
- [49] A. Stafiej and K. Pyrzynska, "Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes", *Sep. Purif. Technol.* **58**, 49-52 (2007).
- [50] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom and H. Dai, "Ballistic carbon nanotube field-effect transistors", *Nature*. **424**, 654-657 (2003).
- [51] E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna and F. Beguin, "Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes", *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2421-2423 (2000).
- [52] K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, Y. C. Choi, S. M. Lee, D. C. Chung, D. J. Bae, S. C. Lim and Y. H. Lee, "Supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes", *Adv Mater.* **13**, 497-500 (2001).

- [53] R. Yuksel, Z. Sarioba, A. Cirpan, P. Hiralal and H. E. Unalan, "Transparent and flexible supercapacitors with single walled carbon nanotube thin film electrodes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **6**, 15434-15439 (2014).
- [54] J. Ge, G. Cheng and L. Chen, "Transparent and flexible electrodes and supercapacitors using polyaniline/single-walled carbon nanotube composite thin films", *Nanoscale*. **3**, 3084-3088 (2011).
- [55] I. T. Kim, A. Tannenbaum and R. Tannenbaum, "Anisotropic conductivity of magnetic carbon nanotubes embedded in epoxy matrices", *Carbon*. **49**, 54-61 (2011).
- [56] I. Dierking, G. Scalia and P. Morales, "Liquid crystal-carbon nanotube dispersions", *J. Appl. Phys.* **97**, 044309-1-5 (2005).
- [57] J. N. Coleman, S. Curran, A. Dalton, A. Davey, B. McCarthy, W. Blau and R. Barklie, "Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite", *Phys. Rev. B*. **58**, R7492-R7495 (1998).
- [58] E. G. Acheson, "Deflocculated graphite", *J. Franklin. Ins.* **164**, 375-385 (1907).
- [59] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. Ahn, P. Kim, J. Choi and B. H. Hong, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature*. **457**, 706-710 (2009).
- [60] L. Radushkevich and V. Lukyanovich, "O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte", **26**, 88-95 (1952).
- [61] M. Hillert and N. Lange, "The structure of graphite filaments", *Zeitschr. Kristall.* **111**, 24-34 (1959).
- [62] A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition", *J. Cryst. Growth*. **32**, 335-349 (1976).
- [63] M. Endo, A. Oberlin and T. Koyama, "High resolution electron microscopy of graphitizable carbon fiber prepared by benzene decomposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* **16**, 1519 (1977).
- [64] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*. **354**, 56-58 (1991).
- [65] D. Bethune, C. Klang, M. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature*. **363**, 605-607 (1993).
- [66] T. W. Ebbesen, "Carbon nanotubes", *Phys Today*. **49**, 26-35 (1996).

- [67] X. Wang, Y. Liu and D. Zhu, "A perfect carbon nanotube with two closed ends", *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2**, 33-35 (2002).
- [68] P. Ajayan, "Nanotubes from carbon", *Chem. Rev.* **99**, 1787-1800 (1999).
- [69] T. Spires and R. M. Brown, "High resolution TEM observations of single-walled carbon nanotubes", *Department of Botany, The University of Texa.* **78713**, 329-360 (1996).
- [70] J. W. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley and C. Dekker, "Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes", *Nature.* **391**, 59-62 (1998).
- [71] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, "New one-dimensional conductors - graphitic microtubules", *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579-1581 (1992).
- [72] C. P. Poole and F. J. Owens, "Introduction to nanotechnology ", *John Wiley & Sons Ltd.*, Hoboken, (2003).
- [73] B. Bhusan, "Sringer handbook of nanotechnology ", *Springer*, Würzburg, (2004).
- [74] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov and W. A. de Heer, "Carbon nanotubes - the route toward applications", *Science.* **297**, 787-792 (2002).
- [75] M. Freitag, Y. Martin, J. Misewich, R. Martel and P. Avouris, "Photoconductivity of single carbon nanotubes", *Nano Lett.* **3**, 1067-1071 (2003).
- [76] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman and R. E. Smalley, "Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes", *Science.* **297**, 593-596 (2002).
- [77] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley and R. B. Weisman, "Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes", *Science.* **298**, 2361-2366 (2002).
- [78] N. M. Rodriguez, A. Chambers and R. T. K. Baker, "Catalytic engineering of carbon nanostructures", *Langmuir.* **11**, 3862-3866 (1995).
- [79] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst and V. Meunier, "Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes", *Carbon.* **49**, 2581-2602 (2011).
- [80] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau and Y. K. Gun'ko, "Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites", **44**, 1624-1652 (2006).
- [81] A. Charlier, E. McRae, R. Heyd, M. F. Charlier and D. Moretti, "Classification for double-walled carbon nanotubes", *Carbon.* **37**, 1779-1783 (1999).

- [82] P. Lambin, L. Philippe, J. Charlier and J. Michenaud, "Electronic band structure of multilayered carbon tubules", *Comput. Mater. Sci.* **2**, 350-356 (1994).
- [83] H. Li, W. Yin, K. Banerjee and J. Mao, "Circuit modeling and performance analysis of multi-walled carbon nanotube interconnects", *IEEE Trans. Electron Devices.* **55**, 1328-1337 (2008).
- [84] P. R. Bandaru, "Electrical properties and applications of carbon nanotube structures", *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 1239-1267 (2007).
- [85] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar and P. McEuen, "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* **87**, 215502 (2001).
- [86] B. Demczyk, Y. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl and R. Ritchie, "Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes", *Mat. Sci. Eng. A.* **334**, 173-178 (2002).
- [87] A. Bachtold, C. Strunk, J. Salvetat, J. Bonard, L. Forró, T. Nussbaumer and C. Schönenberger, "Aharonov-Bohm oscillations in carbon nanotubes", *Nature.* **397**, 673-675 (1999).
- [88] S. Iijima, P. Ajayan and T. Ichihashi, "Growth model for carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3100-3103 (1992).
- [89] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert and R. E. Smalley, "Self-assembly of tubular fullerenes", *J. Phys. Chem.* **99**, 10694-10697 (1995).
- [90] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert and R. Smalley, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization", *Chem. Phys. Lett.* **243**, 49-54 (1995).
- [91] P. Bernier, W. Maser, C. Journet, A. Loiseau, de la Chapelle, Marc Lamy, S. Lefrant, R. Lee and J. E. Fischer, "Carbon single wall nanotubes elaboration and properties", *Carbon.* **36**, 675-680 (1998).
- [92] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. Smith and R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91-97 (1999).
- [93] C. Liu and J. Choi, "Improved dispersion of carbon nanotubes in polymers at high concentrations", *Nanomaterials.* **2**, 329-347 (2012).
- [94] X. Gao, T. Hu, L. Liu and Z. Guo, "Self-assembly of modified carbon nanotubes in toluene", *Chem. Phys. Lett.* **370**, 661-664 (2003).

- [95] K. Bubke, H. Gnewuch, M. Hempstead, J. Hammer and M. L. Green, "Optical anisotropy of dispersed carbon nanotubes induced by an electric field", *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1906-1908 (1997).
- [96] P. Tan, A. Rozhin, T. Hasan, P. Hu, V. Scardaci, W. Milne and A. Ferrari, "Photoluminescence spectroscopy of carbon nanotube bundles: Evidence for exciton energy transfer", *Phys. Rev. Lett.* **99** (13), 137402-1-4 (2007).
- [97] J. Chen, M. Hamon, H. Hu, Y. Chen and A. Rao, "Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Science*. **282**, 95-98 (1998).
- [98] O. Lehmann, "Über fließende krystalle", *Z. Phys. Chem.* **4**, 462-472 (1889).
- [99] V. Freedericksz and V. Zolina, "Forces causing the orientation of an anisotropic liquid.", *Trans. Faraday Soc.* **29**, 0919-0930 (1933).
- [100] G. W. Gray, K. J. Harrison and J. Nash, "New family of nematic liquid crystals for displays", *Electron. Lett.* **9**, 130-131 (1973).
- [101] R. Williams, "Domains in liquid crystals", *J. Chem. Phys.* **39**, 384-388 (1963).
- [102] G. H. Heilmeyer and L. Zanoni, "Guest-host interactions in nematic liquid crystals. A new electro-optic effect", *Appl. Phys. Lett.* **13**, 91-92 (1968).
- [103] H. Kawamoto, "The history of liquid-crystal displays", *Proc IEEE*. **90**, 460-500 (2002).
- [104] A. Gaebler, A. Moessinger, F. Goelden, A. Manabe, M. Goebel, R. Follmann, D. Koether, C. Modes, A. Kipka and M. Deckelmann, "Liquid crystal-reconfigurable antenna concepts for space applications at microwave and millimeter waves", *Int. J. Antenn. Propag.* **2009**, 1-7 (2009).
- [105] S. Müller, P. Scheele, C. Wei, M. Wittek, C. Hock and R. Jakoby, "Tunable passive phase shifter for microwave applications using highly anisotropic liquid crystals", *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*. **2**, 1153-1156 (2004).
- [106] J. Torrecilla, E. Avila-Navarro, C. Marcos, V. Urruchi, J. M. Sánchez-Pena, J. Arias and M. M. Sánchez-López, "Microwave tunable notch filter based on liquid crystal using spiral spurline technology", *Microwave Opt. Technol. Lett.* **55**, 2420-2423 (2013).
- [107] C. Marcos, J. M. S. Pena, J. C. Torres and J. I. Santos, "Temperature-frequency converter using a liquid crystal cell as a sensing element", *Sensors*. **12**, 3204-3214 (2012).
- [108] E. Otón, A. Carrasco, R. Vergaz, J. M. Otón, X. Quintana and M. A. Geday, "Improved 2D tunable beam steering–lens device based on high birefringence liquid crystals" in *Proc. IEEE 2011 Intl. Conf. on Space Optical Systems and Applications*, 160-161 (2011).

- [109] V. Urruchi Del Pozo, J. F. Algorri Genaro, J. Sánchez-Pena, M. A. Geday, X. Q. Arregui and N. Bennis, "Lenticular arrays based on liquid crystals", *Opto-Electron. Rev.* **20**, 260-266 (2012).
- [110] J. F. Algorri, B. García-Cámara, A. Garcia-Garcia, V. Urruchi and J. M. Sánchez-Pena, "Fiber optic temperature sensor based on amplitude modulation of metallic and semiconductor nanoparticles in a liquid crystal mixture", *J. Lightwave Technol.* **33**, 2451-2455 (2015).
- [111] J. F. Algorri, V. Urruchi, N. Bennis and J. M. Sánchez-Pena, "Liquid Crystal Temperature Sensor Based on a Micrometric Structure and a Metallic Nanometric Layer", *IEEE Electron Device Lett.* **35**, 666-668 (2014).
- [112] D. K. Yang and S. T. Wu, "Fundamentals of liquid crystal devices ", *John Wiley & Sons, Ltd.*, Chichester, (2006).
- [113] R. H. Chen, "Liquid crystal displays: fundamental physics and technology ", *John Wiley & Sons*, Hoboken, (2011).
- [114] F. J. Kahn, G. N. Taylor and H. Schonhorn, "Surface-produced alignment of liquid crystals", *Proc IEEE.* **61 (7)**, 823-828 (1973).
- [115] T. Uchida and H. Seki, "Surface alignment of liquid crystals" in "Liquid Crystals: Applications and Uses", *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd*, Singapore (1992).
- [116] J. L. Janning, "Thin film surface orientation for liquid crystals", *Appl. Phys. Lett.* **21**, 173-174 (1972).
- [117] E. Otón, S. López-Andrés, N. Bennis, J. M. Otón and M. A. Geday, "Silicon oxides as alignment surfaces for vertically-aligned nematics in photonic devices", *Opto-Electron. Rev.* **22**, 92-100 (2014).
- [118] W. Lee, S. Yeh, C. Chang and C. Lee, "Beam coupling in nanotube-doped liquid-crystal films", *Opt. Express.* **9**, 791-795 (2001).
- [119] W. Lee and C. Chiu, "Observation of self-diffraction by gratings in nematic liquid crystals doped with carbon nanotubes", *Opt. Lett.* **26**, 521-523 (2001).
- [120] D. Patrick and M. Lynch, "Organizing carbon nanotubes with liquid crystal", *Nano Lett.* **2**, 1197-1201 (2002).
- [121] C. Huang, C. Hu, H. Pan and K. Lo, "Electrooptical responses of carbon nanotube-doped liquid crystal devices", *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 8077-8081 (2005).
- [122] R. Basu and G. S. Iannacchione, "Carbon nanotube dispersed liquid crystal: a nano electromechanical system", *Appl. Phys. Lett.* **93**, 183105-1-3 (2008).

- [123] M. Rahman and W. Lee, "Scientific duo of carbon nanotubes and nematic liquid crystals", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 063001-1-12 (2009).
- [124] K. Lee, H. Park, H. Jeong, D. Kim, D. Seo, J. Lee and B. Moon, "Enhanced electro-optical behaviour of a liquid crystal system via multi-walled carbon nanotube doping", *Liq. Cryst.* **41**, 25-29 (2014).
- [125] S. Y. Jeon, S. H. Shin, S. J. Jeong, S. H. Lee, S. H. Jeong, Y. H. Lee, H. C. Choi and K. J. Kim, "Effects of carbon nanotubes on electro-optical characteristics of liquid crystal cell driven by in-plane field", *Appl. Phys. Lett.* **90**, 121901-1-3 (2007).
- [126] H. Duran, B. Gazdecki, A. Yamashita and T. Kyu, "Effect of carbon nanotubes on phase transitions of nematic liquid crystals", *Liq. Cryst.* **32**, 815-821 (2005).
- [127] R. Basu and G. S. Iannacchione, "Nematic anchoring on carbon nanotubes", *Appl. Phys. Lett.* **95**, 173113-1-3 (2009).
- [128] R. Basu and G. S. Iannacchione, "Dielectric hysteresis, relaxation dynamics, and nonvolatile memory effect in carbon nanotube dispersed liquid crystal", *J. Appl. Phys.* **106**, 124312-1-7 (2009).
- [129] W. Lee, C. Wang and Y. Shih, "Effects of carbon nanosolids on the electro-optical properties of a twisted nematic liquid-crystal host", *Appl. Phys. Lett.* **85**, 513-515 (2004).
- [130] L. Dolgov, O. Yaroshchuk and M. Lebovka, "Effect of electro-optical memory in liquid crystals doped with carbon nanotubes", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **496**, 212-229 (2008).
- [131] L. Dolgov, O. Yaroshchuk, S. Tomylo and N. Lebovka, "Electro-optical memory of a nematic liquid crystal doped by multi-walled carbon nanotubes", *Condens. Matter. Phys.* **15**, 33401-1-8 (2012).
- [132] L. Dolgov, O. Kovalchuk, N. Lebovka, S. Tomylo and O. Yaroshchuk, "Liquid crystal dispersions of carbon nanotubes: dielectric, electro-optical and structural peculiarities" in "Carbon Nanotubes", *InTech*, Rijeka (2010).
- [133] M. Foygel, R. Morris, D. Anez, S. French and V. Sobolev, "Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity", *Phys. Rev. B.* **71**, 104201-1-8 (2005).
- [134] J. Li, P. C. Ma, W. S. Chow, C. K. To, B. Z. Tang and J. Kim, "Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes", *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3207-3215 (2007).

- [135] A. Koval'chuk, L. Dolgov and O. Yaroshchuk, "Dielectric studies of dispersions of carbon nanotubes in liquid crystals 5CB", *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* **11**, 337-341 (2008).
- [136] I. Baik, S. Y. Jeon, S. H. Lee, K. A. Park, S. H. Jeong, K. H. An and Y. H. Lee, "Electrical-field effect on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid crystal cell", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 263110-1-3 (2005).
- [137] I. Dierking, K. Casson and R. Hampson, "Reorientation Dynamics of Liquid Crystal-Nanotube Dispersions", *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 6390-6393 (2008).
- [138] I. Dierking, G. Scalia, P. Morales and D. LeClere, "Aligning and reorienting carbon nanotubes with nematic liquid crystals", *Adv Mater.* **16**, 865-869 (2004).
- [139] I. Dierking and E. San, "Magnetically steered liquid crystal-nanotube switch", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 233507-1-3 (2005).
- [140] S. Schymura and G. Scalia, "On the effect of carbon nanotubes on properties of liquid crystals", *Phil. Trans. R. Soc. A.* **371**, 20120261-1-14 (2013).
- [141] G. Scalia, J. P. Lagerwall, S. Schymura, M. Haluska, F. Giesselmann and S. Roth, "Carbon nanotubes in liquid crystals as versatile functional materials", *Phys. Stat. Sol. (b)*. **244**, 4212-4217 (2007).
- [142] G. Scalia, J. P. Lagerwall, M. Haluska, U. Dettlaff-Weglikowska, F. Giesselmann and S. Roth, "Effect of phenyl rings in liquid crystal molecules on SWCNTs studied by Raman spectroscopy", *Phys. Stat. Sol. (b)*. **243**, 3238-3241 (2006).
- [143] I. Baik, S. Y. Jeon, S. J. Jeong, S. H. Lee, K. H. An, S. H. Jeong and Y. H. Lee, "Local deformation of liquid crystal director induced by translational motion of carbon nanotubes under in-plane field", *J. Appl. Phys.* **100**, 074306-1-5 (2006).
- [144] A. K. Srivastava, S. J. Jeong, M. Lee, S. H. Leea, S. H. Jeong and Y. H. Lee, "Dielectrophoresis force driven dynamics of carbon nanotubes in liquid crystal medium", *J. Appl. Phys.* **102**, 043503-1-5 (2007).
- [145] K. A. Park, S. M. Lee, S. H. Lee and Y. H. Lee, "Anchoring a liquid crystal molecule on a single-walled carbon nanotube", *J. Phys. Chem. C.* **111**, 1620-1624 (2007).
- [146] P. van der Schoot, V. Popa Nita and S. Kralj, "Alignment of carbon nanotubes in nematic liquid crystals", *J. Phys. Chem. B.* **112**, 4512-4518 (2008).
- [147] R. Basu and G. S. Iannacchione, "Orientational coupling enhancement in a carbon nanotube dispersed liquid crystal", *Phys. Rev. E.* **81**, 051705-1-5 (2010).

- [148] W. Fu, L. Liu, K. Jiang, Q. Li and S. Fan, "Super-aligned carbon nanotube films as aligning layers and transparent electrodes for liquid crystal displays", *Carbon*. **48**, 1876-1879 (2010).
- [149] M. Massey, D. Volpati, F. Qaiser, A. Kotsialos, C. Pearson, D. Zeze and M. Petty, "Alignment of liquid crystal/carbon nanotube dispersions for application in unconventional computing.", *AIP Conf. Proc.* **1648**, 280009-1-4 (2015).
- [150] Y. Lai, Y. Chen, T. Liu and Y. Yang, "A tactile sensing array with tunable sensing ranges using liquid crystal and carbon nanotubes composites", *Sensor Actuat. A - Phys.* **177**, 48-53 (2012).
- [151] D. Volpati, M. Massey, D. Johnson, A. Kotsialos, F. Qaiser, C. Pearson, K. Coleman, G. Tiburzi, D. Zeze and M. Petty, "Exploring the alignment of carbon nanotubes dispersed in a liquid crystal matrix using coplanar electrodes", *J. Appl. Phys.* **117**, 125303-1-9 (2015).
- [152] A. Oliva-Avilés, F. Avilés, V. Sosa, A. Oliva and F. Gamboa, "Dynamics of carbon nanotube alignment by electric fields", *Nanotechnology*. **23**, 465710-465710-10 (2012).
- [153] D. P. Medialdea, N. Bennis, B. Cerrolaza, X. Quintana, J. M. Otón, B. Arredondo, B. Romero and M. A. Geday, "PEDOT as an alignment layer and electrode in AFLC devices", *Opto-Electron. Rev.* **17**, 78-83 (2009).
- [154] E. Otón Martínez, "Adaptative liquid-crystal phase-only passive devices", Doctoral Thesis, Universidad Politécnica de Madrid (2013).
- [155] P. López del Castillo, "Micropantallas de cristal líquido antiferroeléctrico con direccionamiento pasivo", Doctoral Thesis, Universidad Politécnica de Madrid (2006).
- [156] Measurements performed by Dr. A. Marino employing elipsometry .
- [157] S. Kasap and P. Capper (Eds.), "Springer handbook of electronic and photonic materials ", *Springer Science & Business Media Inc.*, Würzburg, (2006).
- [158] J. P. Lagerwall and G. Scalia, "Carbon nanotubes in liquid crystals", *J. Mater. Chem.* **18**, 2890-2898 (2008).
- [159] S. K. Park, S. H. Kim and J. T. Hwang, "Carboxylated multiwall carbon nanotube-reinforced thermotropic liquid crystalline polymer nanocomposites", *J. Appli. Polym. Sci.* **109**, 388-396 (2008).
- [160] Rubén Sánchez Hidalgo, "Implicación e influencia de las nanotecnologías y los nanomateriales en prevención de riesgos laborales", *Centro de seguridad y salud laboral de Castilla y León* (2013).

- [161] Y. Zhang, S. F. Ali, E. Dervishi, Y. Xu, Z. Li, D. Casciano and A. S. Biris, "Cytotoxicity Effects of Graphene and Single-Wall Carbon Nanotubes in Neural Phaeochromocytoma-Derived PC12 Cells", *ACS Nano*. **4**, 3181-3186 (2010).
- [162] Área de Higiene Industrial, "La seguridad y salud en la exposición a nanopartículas", *Instituto Riojano de Salud Laboral* (2011).
- [163] H. Ma, R. W. Wallbank, R. Chaji, J. Li, Y. Suzuki, C. Jiggins and A. Nathan, "An impedance-based integrated biosensor for suspended DNA characterization", *Sci. Rep.* **3**, 1-7 (2013).
- [164] A. Akhavan and F. Rajabipour, "Evaluating ion diffusivity of cracked cement paste using electrical impedance spectroscopy", *Mater. Struct.* **46**, 697-708 (2013).
- [165] J. De Frutos, "Determinación de propiedades dieléctricas y de conducción en electrocerámicas" in "Introducción a la electrocerámica", *FUNDETEL*, Madrid (2003).
- [166] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, "Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications ", *John Wiley and Sons Inc.*, Hoboken, (2005).
- [167] G. Barbero and A. Alexe-Ionescu, "Role of the diffuse layer of the ionic charge on the impedance spectroscopy of a cell of liquid", *Liq. Cryst.* **32**, 943-949 (2005).
- [168] P. Perkowski, D. Łada, K. Ogrodnik, J. Rutkowska, W. Piecek and Z. Raszewski, "Technical aspects of dielectric spectroscopy measurements of liquid crystals", *Opto-Electron. Rev.* **16**, 271-276 (2008).
- [169] Electrochemical Measurement System, Hardware Operator's Manual.
- [170] I. Khoo, "Liquid crystals: physical properties and nonlinear optical phenomena ", *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, (2007).
- [171] E. Smith and G. Dent, "Modern Raman spectroscopy: a practical approach ", *John Wiley & Sons Ltd.*, Chichester, (2013).
- [172] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Phys. Rev. B*. **61**, 14095-14107 (2000).
- [173] T. Belin and F. Epron, "Characterization methods of carbon nanotubes: a review", *Mat. Sci. Eng. B*. **119**, 105-118 (2005).
- [174] A. Jorio, M. Pimenta, A. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus and M. Dresselhaus, "Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering", *New. J. Phys.* **5**, 139-1-17 (2003).

- [175] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, "Optical properties of single-wall carbon nanotubes", *Synth. Met.* **103**, 2555-2558 (1999).
- [176] A. Jorio, R. Saito, J. Hafner, C. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus and M. Dresselhaus, "Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering", *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1118-1121 (2001).
- [177] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. Souza Filho and R. Saito, "Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes", **40**, 2043-2061 (2002).
- [178] G. Santoro and C. Domingo, "Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono", *Opt. Pura y Apl.* **40 (2)**, 175-186 (2007).
- [179] S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszyńska, A. Bachmatiuk and R. Kaleńczuk, "Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy.", *Mat. Sci-Poland.* **26 (2)**, 433-441 (2008).
- [180] C. Cooper, R. Young and M. Halsall, "Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy", *Composites Part A.* **32**, 401-411 (2001).
- [181] S. Reich, C. Thomsen and J. Maultzsch, "Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties ", *John Wiley and Sons*, Darmstadt, (2004).
- [182] X. Zhao, Y. Ando, L. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa and R. Saito, "Radial breathing modes of multiwalled carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.* **361**, 169-174 (2002).
- [183] S. Tan, H. A. Lopez, C. W. Cai and Y. Zhang, "Optical trapping of single-walled carbon nanotubes", *Nano Lett.* **4 (8)**, 1415-1419 (2004).
- [184] FT-RAMAN RFS 100 spectrometer.
- [185] M. P. Hughes, "AC electrokinetics: applications for nanotechnology", *Nanotechnology.* **11**, 124-132 (2000).
- [186] W. Tie, G. Yang, S. Bhattacharyya, Y. Lee and S. Lee, "Electric-Field-Induced Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes in Nematic Liquid Crystal", *J. Phys. Chem. C.* **115**, 21652-21658 (2011).
- [187] M. R. Costa, R. A. C. Altafim and A. P. Mammana, "Electrical modeling of liquid crystal displays-LCDs", *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **13**, 204-210 (2006).
- [188] J. C. Torres Zafra, I. Pérez Garcilópez, V. Urruchi, J. M. Sánchez-Pena and C. Marcos, "Electrical modeling of tristate antiferroelectric liquid crystal devices", *Opt. Eng.* **50**, 081206-1-6 (2011).

[189] J. M. Sánchez-Pena, I. Pérez, I. Rodríguez, C. Vázquez, V. Urruchi, X. Quintana, J. De Frutos and J. M. Otón, "Electrical model for thresholdless antiferroelectric liquid crystal cells", *Ferroelectrics*. **271**, 1739-1744 (2002).

[190] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, "Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications ", *Academic Press*, San Diego, (1996).