



HAL
open science

Tintas y materiales compuestos anisotrópicos basados en nanotubos de carbono

Fernando José Torres-Canas

► To cite this version:

Fernando José Torres-Canas. Tintas y materiales compuestos anisotrópicos basados en nanotubos de carbono. Physics [physics]. Université Montpellier; Instituto venezolano de investigaciones científicas, 2015. Español. NNT: 2015MONTTS142 . tel-02076359

HAL Id: tel-02076359

<https://theses.hal.science/tel-02076359>

Submitted on 22 Mar 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'**Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale **I2S***
Et de l'unité de recherche **UMR 5221**

Spécialité : **Physique**

Présentée par **Fernando José TORRES-CAÑAS**

**Tintas y materiales compuestos
anisotrópicos basados en nanotubos de
carbono**

Soutenue le 29 mai 2015 à Miranda-Venezuela devant le jury composé de :

Wolfgang MASER , Chercheur CSIC, Zaragoza, Espagne	Rapporteur
Juan MARTÍN , Professeur Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela	Rapporteur
Oscar GONZÁLEZ , Professeur Universidad de Oriente, Cumana, Venezuela	Examineur
Camilo ZAMORA , Chercheur IVIC, Miranda, Venezuela	Co-encadrant de thèse
Pedro SILVA , Professeur IVIC, Miranda, Venezuela	Président du jury, Co-encadrant de thèse
Christophe BLANC , Chargé de Recherche CNRS, Montpellier, France	Co-Directeur de thèse
Eric ANGLARET , Professeur Université de Montpellier, Montpellier, France	Directeur de thèse



Dedicada especialmente a
Fides A. TORRES y Luis E. PÉREZ G.

AGRADECIMIENTOS

Mis estudios de doctorado fueron realizados durante 5 años, donde he conocido a personas que de una u otra manera han contribuido a este trabajo y a mi vida personal. Espero mencionarlos a todos y me disculpo si olvido a alguien en particular.

El trabajo fue realizado en el laboratorio de Física de la Materia Condensada (LFMC-IVIC@Venezuela) y Laboratoire Charles Colulomb (L2C-UM@Francia). Quiero agradecer a ambos laboratorios y sus respectivas instituciones por haberme dado la oportunidad de realizar mis estudios doctorales. Asimismo, un especial agradecimiento al personal administrativo de ambas instituciones (Adoración, Tina, Jean Ch., María Eugenia, Adriana, Mercedes, Yeimi, Beatriz Karin y Krishna). Además quiero agradecer a las instituciones y/o programas que financiaron este trabajo: Programa de becas IVIC, Programa de Cooperación de Postgrado (PCP), Programa Internacional de Cooperación Científica (PICS) y beca Eiffel.

Igualmente quiero agradecer a Pedro Silva, Camilo Zamora (IVIC), Eric Anglaret y Christophe Blanc (UM) por darme la oportunidad de trabajar con ellos y por ser los supervisores de este trabajo.

También deseo expresar mi agradecimiento a los *rapporteurs* del manuscrito: Wolfgang Maser y Juan Martin. Además, a los jurados internos y externos asignados: Gema González, Anwar Hazmy, Oscar González y Alexander Briceño. Su lectura, crítica y recomendaciones han contribuido en la mejora del manuscrito.

Quiero agradecer a los integrantes del equipo *Nanostructures@L2C* por su apoyo y sus consejos. Merci a: Jean Louis (*Big Boss*), *Papá* Philippe, Vincent, Thierry, Lucyna, Raymond, Rozenn, Saïd, Renaud, Nicolas, David, Laurent y Claire. De la misma manera un especial agradecimiento a los estudiantes del equipo: Ana C., Khadija, Anwar, Hergel Lerys, Deniz, Paul, Lurayni y Vania. Gracias por el tiempo que compartimos dentro y fuera del lab. *Thank you and see you ASAP!!!*

Quiero agradecer a los integrantes, compañeros del LFMC y del IVIC: Marisel, Aleida, José Luis, Angélica, Leonardo, Yeni, Daniel, Karol y Jorge. Gracias por todo su apoyo y

en especial por las discusiones sobre física y consejos generales que me permitieron dar un paso más hacia la meta.

Un agradecimiento a una serie de personas del L2C, quienes me ayudaron científica y personalmente: Nicole, Rym, Ty, Delphine, Luca y especialmente a Mathieu Paillet y Huy Nam, por su aporte científico y disponibilidad para la realización de los experimentos de fotoluminiscencia.

Agradezco a la empresa Atotech en Berlín, por haber permitido realizar una estadía de 4 meses y por la utilización de la impresora de tinta. Además, quiero agradecer especialmente al grupo *R&E* y a todos sus integrantes, quienes me ayudaron en todo momento.

Un agradecimiento a Gilberto, Roldant y Arianet. Empezamos por 3 y ya vamos por 7. Gracias Herman@s!!!

A Elizabeth. Doy gracias a Dios (y a Ange) por haberte conocido. Eres una súper persona. Gracias por tus consejos, ayudas e infinidades de cosas. *I will miss you, TQM!!!*

A mi Familia: Gaudis, María, Lisbeth y Yazmin por su apoyo incondicional, plegarias y por sobretodo amor. Las amo.

TABLA DE CONTENIDO

Introducción	9
1 Marco teórico	13
1.1 Formas alotrópicas del carbono	13
1.1.1 Clasificación de los nanotubos de carbono	14
1.1.2 Síntesis de nanotubos de carbono	14
1.1.3 Propiedades generales de los nanotubos de carbono	15
1.1.4 Estructura geométrica	15
1.1.4.1 Estructura de un nanotubo en el espacio real	15
1.1.4.2 Estructura de un nanotubo en el espacio recíproco	17
1.1.5 Estructura electrónica	18
1.1.5.1 Estructura de bandas y zona de pliegue	18
1.1.5.2 Densidad de estados (DOS) y singularidades de Van Hove	20
1.1.6 Propiedades de transporte en <i>SWNT</i>	21
1.1.7 Propiedades ópticas	25
1.1.7.1 Gráfica de Kataura	22
1.1.7.2 Propiedades excitónicas	24
1.1.8 Propiedades vibracionales y espectroscopia Raman	27
1.1.8.1 Espectroscopia Raman	27
1.1.8.2 Condición de resonancia	28
1.1.8.3 Espectroscopia Raman en <i>SWNT</i>	29
1.1.8.4 Absorción óptica en <i>SWNT</i>	31
1.1.8.5 Fotoluminiscencia (FL) y asignación (n,m) de <i>SWNT</i>	32
1.2 Dispersión de <i>SWNT</i>: Covalente y no covalente	34
1.2.1 Mecanismo de adsorción del surfactante sobre el nanotubo	35

1.2.2	Surfactantes comúnmente utilizados	36
1.2.2.1	Separación de <i>SWNT</i>	37
1.2.3	<i>SWNT</i> en el mundo macroscópico	37
1.2.3.2	Materiales a base de <i>SWNT</i>	38
1.2.3.3	Propiedades en materiales a base de <i>SWNT</i>	38
1.2.3.4	Propiedades eléctricas	38
1.2.3.5	Propiedades ópticas	40
1.2.3.6	Impresión de tinta basado en NTC	41
1.2.3.6.1	Impacto de la tinta sobre el substrato	43
1.2.3.6.2	Influencia de parámetros en la impresión de tinta	45
1.3.4.6.3	Propiedades eléctricas de materiales por impresión de tinta	49
2	Materiales y Métodos	55
2.1	Nanotubos de carbono de pared simple	55
2.2	Dispersión de nanotubos de carbono	56
2.2.1	Dispersión directa (con surfactante o polímero)	57
2.2.2	Dispersión indirecta (método de diálisis)	59
2.2.3	Caracterización de las dispersiones	60
2.2.3.1	Microscopio óptico	60
2.2.3.2	Absorción óptica	61
2.2.3.3	Espectroscopia Raman/FL (1.17 eV)	64
2.2.3.4	Mapa de fotoluminiscencia	67
2.3	Compuestos a base de <i>SWNT</i>	69
2.3.1	Tintas basadas en <i>SWNT</i> para de impresión de nanotubos	70
2.3.1.1	Limpieza de substratos	70
2.3.1.2	Impresión de <i>SWNT</i>	72

2.3.2	Caracterización	75
2.3.2.1	Estructural	75
2.3.2.1.1	Perfilometría	75
2.3.2.2	Caracterización óptica	77
2.3.2.2.1	Espectroscopia Raman visible (2.33 eV)	77
3	Estudio de las propiedades ópticas en el cercano al infrarrojo	84
3.1	Optimización del protocolo de dispersión de nanotubos asistido por absorción óptica	84
3.1.1	Espectro de absorción bajo diferentes condiciones iniciales	88
3.1.1.1	Parámetro: Sonicación	89
3.1.1.2	Parámetro: Centrifugación	93
3.1.2	Determinación de la concentración a partir de las medidas de absorción	94
3.1.2.1	Condiciones iniciales y nomenclatura	94
3.1.2.2	Protocolo para la determinación de la concentración	95
3.1.2.3	Influencia de los parámetros de preparación de suspensiones en el coeficiente la absorción	96
3.2	Estudio de la distribución de diámetros de <i>SWNT</i>	99
3.3	Interpretación de la fotoluminiscencia de <i>SWNT</i> en el infrarrojo cercano	105
3.3.1	Fenómenos físicos responsables de FL	105
3.3.2	Interpretación de la FL en el infrarrojo cercano	110
4	Individualización y preparación de compuestos basados en <i>SWNT</i> usando polímeros hidrosolubles	128
4.1	Estudio del rendimiento e individualización en suspensiones acuosas (Paso 1) estabilizadas con surfactantes o polímero hidrosoluble	131
4.2	Proceso de diálisis: Mecanismos de intercambio y eficiencia del proceso	133

4.3 Comparación del rendimiento e individualización de <i>SWNT</i> para suspensiones acuosas estabilizadas con polímeros hidrosolubles preparadas antes y después de un proceso de diálisis	137
5 Deposiciones basadas en <i>SWNT</i> elaboradas empleando la técnica de impresión por inyección de tinta	148
5.1 Etapas de impresión	148
5.1.1 Expulsión de la gota	149
5.1.2 Interacción gota/substrato	152
5.1.3 Secado de gota	154
5.2 Resultados de gotas y líneas impresas	157
5.2.1 Gota depositada	157
5.2.2 Formación de línea impresa	158
5.2.3 Morfología de las líneas impresas	161
5.2.4 Orientación de <i>SWNT</i> sobre las líneas impresas	170
Conclusiones y perspectivas	179
Anexos	182

INTRODUCCIÓN

A lo largo de los últimos años, diferentes nanoestructuras con propiedades que son completamente diferentes a sus contrapartes a escala macroscópica han sido descubiertas. Como ejemplo se tienen los nanotubos de carbono de una sola capa (*SWNT*, por sus siglas en inglés), los cuales son estructuras alotrópicas del carbono y que pueden ser imaginadas como una capa de grafeno enrollada sobre sí misma para formar un cilindro con diámetros del orden de los nanómetros y longitudes que pueden superar los milímetros [1, 2]. La manera en que la capa de grafeno sea enrollada definirá la quiralidad del *SWNT*, la cual influye en las propiedades electrónicas de los nanotubos, dándoles un carácter semiconductor o metálico. Estas propiedades electrónicas especiales, hacen de ellas potenciales candidatos en diferentes aplicaciones, tales como: circuitos electrónicos, cables metálicos, transistores y dispositivos ópticos [3, 4].

El arreglo de los átomos de carbono sobre la superficie del nanotubo y su estrecha relación con el grafeno hacen que estas nanoestructuras sean químicamente inertes y exhiban propiedades mecánicas interesantes. Por ejemplo, el módulo de Young es de alrededor de 1 TPa para un nanotubo individual [5], la conductividad térmica supera la del diamante y un solo nanotubo puede transportar 100 veces más la corriente con respecto a un cable de cobre del mismo diámetro [6]. En lo que respecta a las propiedades ópticas, específicamente para el caso de *SWNT* semiconductores, destaca su capacidad de emitir luz en el infrarrojo cercano (fotoluminiscencia-FL) a temperatura ambiente [7], lo que abre las puertas a posibles aplicaciones en biología y telecomunicaciones.

Un aspecto limitante a tener en cuenta cuando se desean transferir las propiedades intrínsecas de los nanotubos a la escala de un nanotubo individual en el mundo macroscópico, es el control de su dispersión durante todo el proceso de síntesis, así como el control de su orden orientacional. Este control conducirá a la construcción de materiales novedosos con propiedades mejoradas.

En este sentido, la dispersión es la etapa crucial para individualizar los *SWNT*, ya que ellos son hidrofóbicos y prácticamente insolubles en solventes orgánicos;

adicionalmente se agrupan en la forma de paquetes durante la síntesis debido a las fuerzas de Van der Waals a lo largo del eje del tubo. Los procesos de dispersión de nanotubos en fases acuosas involucran el uso de surfactante, polímeros, así como técnicas de sonicación y centrifugación [8, 9]. Sin embargo, muchas de las potenciales aplicaciones se ven afectadas por la presencia de los agentes dispersantes empleados en el proceso de exfoliación, modificando drásticamente las propiedades mecánicas, eléctricas u ópticas en el compuesto final. Por ello, otro de los grandes retos de varios centros de investigación está vinculado a la preparación de suspensiones y compuestos basados en nanotubos individuales pero sin la presencia de surfactante.

A la fecha, se han reportado diversos métodos experimentales que permiten de manera eficiente la caracterización de la dispersión de *SWNT*. Entre las que destacan el uso de técnicas espectroscópicas tales como: Absorción óptica, Raman y Fotoluminiscencia. No obstante, la atribución de las señales espectroscópicas y la comprensión de los mecanismos no son todavía totalmente claras. Un ejemplo, es el uso de la FL como un indicador para determinar el grado de individualización de los *SWNT*-semiconductores, sin embargo no es claro la dependencia con sus características intrínsecas (diámetro, quiralidad, energía de excitación y energía de emisión)

Por otra parte, el control del orden orientacional en materiales basados en nanotubos ha tenido un avance importante en los últimos años, permitiendo la elaboración de diversos materiales anisotrópicos tales como: películas delgadas con aplicaciones en baterías de ion-litio o fibras con aplicaciones en celdas solares [10, 11].

Finalmente, otro de los grandes retos es la posibilidad de preparar compuestos basados en nanotubos a nivel industrial, lo que requiere de procesos simples, eficientes a nivel energético, de bajo costo, escalables y que permitan a su vez la dispersión y orientación de los nanotubos durante todo el proceso. En este orden de ideas, una de las rutas prometedoras es el proceso de la impresión de tinta la cual ha demostrado que puede ser empleada para realizar deposiciones de nanotubos con un control sobre las dimensiones de la deposición y la orientación de *SWNT*.

En el presente trabajo de investigación, nos focalizaremos en la elaboración y caracterización de tintas, compuestos y deposiciones basadas en *SWNT*. El control de la dispersión y orientación de *SWNT* en el material compuesto permitirá optimizar sus propiedades, eléctricas y ópticas.

En el capítulo 1 de este manuscrito se presenta una revisión bibliográfica acerca de nanotubos de carbono así como las bases generales para comprender los fenómenos físicos que serán evidenciados en este trabajo. Por un lado, describiremos las propiedades estructurales, electrónicas, vibracionales, ópticas y eléctricas de los nanotubos. Por otro lado, discutiremos algunos trabajos relevantes sobre la dispersión de nanotubos. Igualmente, discutiremos la preparación y propiedades (ópticas y eléctricas) de diferentes materiales basados en nanotubos.

El capítulo 2 estará dedicado a los materiales y métodos empleados durante el proceso de dispersión de los nanotubos con y sin la ayuda de surfactante. Seguidamente describiremos las diferentes técnicas experimentales empleadas para caracterizar las suspensiones y detallaremos el protocolo empleado para realizar la deposición de *SWNT* por impresión de tinta y las técnicas empleadas para caracterizar estas deposiciones.

En el capítulo 3 se abordará el estudio detallado de las dispersiones de *SWNT* empleando la espectroscopia óptica, en particular en el infrarrojo cercano (Absorbancia, Raman y FL). En este sentido, discutiremos la dependencia de la absorbancia con respecto a las condiciones experimentales (protocolo) durante el proceso de dispersión. Seguidamente, emplearemos la espectroscopia Raman con el objetivo de determinar la distribución de diámetros e indexar los *SWNT* presentes en las muestras. Finalmente, nos centraremos en determinar los mecanismos responsables de la FL en el cercano al infrarrojo, específicamente a 1,17 eV y 1,58 eV. Asimismo, nos interesamos por estudiar la evolución de la intensidad de FL en función de la individualización de los nanotubos para los diferentes mecanismos asociados y discutir los resultados en relación con los diferentes mecanismos.

El capítulo 4, estará consagrado a la preparación y al estudio a partir de la espectroscopia Raman/FL de suspensiones y compuestos basado en *SWNT*, estabilizadas

con polímeros hidrosolubles: polivinilalcohol y polivinilpirolidona (PVA y PVP, respectivamente). Mostraremos un método novedoso para preparar compuestos sin la presencia de surfactante. Asimismo, discutiremos el cambio del entorno dieléctrico en la superficie de los nanotubos empleando la espectroscopia Raman/FL a 1,17 eV.

Finalmente en el capítulo 5, se discutirá el proceso de impresión empleando suspensiones de nanotubos como tintas. Igualmente discutiremos el papel de los parámetros de impresión: concentración de *SWNT*, temperatura del sustrato y distancia entre gotas depositadas (paso), en el control de la morfología y orientación de *SWNT* sobre las líneas impresas.

Bibliografía

1. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
2. Iijima, S. and T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, 1993. **363**(6430): p. 603-605.
3. Reich, S., C. Thomsen and J. Maultzsch, *Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties*. 2008: John Wiley & Sons.
4. Avouris, P., *Carbon nanotube electronics and photonics*. Physics Today, 2009. **62**(1): p. 34-40.
5. Coleman, J.N., U. Khan, W.J. Blau and Y.K. Gun'ko, *Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. Carbon, 2006. **44**(9): p. 1624-1652.
6. Collins, P.G. and P. Avouris, *Nanotubes for electronics*. Scientific American, 2000. **283**(6): p. 62-69.
7. O'Connell, M.J., 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, 2002. **297**(5581): p. 593-6.
8. O'Connell, M.J., P. Boul, L.M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K.D. Ausman and R.E. Smalley, *Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping*. Chemical Physics Letters, 2001. **342**(3): p. 265-271.
9. Moore, V.C., M.S. Strano, E.H. Haroz, R.H. Hauge, R.E. Smalley, J. Schmidt and Y. Talmon, *Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants*. Nano Letters, 2003. **3**(10): p. 1379-1382.
10. Chen, T., L. Qiu, Z. Cai, F. Gong, Z. Yang, Z. Wang and H. Peng, *Intertwined aligned carbon nanotube fiber based dye-sensitized solar cells*. Nano letters, 2012. **12**(5): p. 2568-2572.
11. Wang, K., S. Luo, Y. Wu, X. He, F. Zhao, J. Wang, K. Jiang and S. Fan, *Super-Aligned Carbon Nanotube Films as Current Collectors for Lightweight and Flexible Lithium Ion Batteries*. Advanced Functional Materials, 2013. **23**(7): p. 846-853.

1 Marco teórico

1.1 Formas alotrópicas del carbono

En 1985 el grupo de Richard Smalley observó nuevas nanoestructuras del carbono utilizando la técnica de evaporación láser [1]. Durante su estudio se hallaron un conjunto de aglomerados (en estado gaseoso) en forma de esferas huecas, las cuales estaban constituidas por 60 átomos de carbono y la denominaron fullereno (**figura I-1a**). Años más tarde, en 1991, S. Iijima y colaboradores reportaron una nueva estructura de carbono tubular a partir de la síntesis del fullereno, la cual denominaron nanotubo de carbono (NTC) [2]. Es importante aclarar que a pesar de este reporte, los NTC ya había sido observado por Radushkevich y colaboradores en 1952 [3].

La estructura de un NTC está constituida única y exclusivamente por átomos de carbono colocados en una red hexagonal cilíndrica. Particularmente, los nanotubos descubiertos por S. Iijima contenían muchas capas, correspondiendo a un arreglo concéntrico de láminas de grafeno con una distancia entre capa de $\sim 0,34$ nm. Dos años más tarde, los nanotubos de una sola pared (*SWNT*, por sus siglas en inglés) fueron reportados casi simultáneamente por los equipos de D. Bethune y S. Iijima (**figura I-1b**) [4, 5], mientras que Novoselov y colaboradores reportaron por primera vez en el 2004 monocapas de grafeno 2D (**figura I-1c**) [6]. Todos estos descubrimientos relacionados con formas alotrópicas de carbono generaron nuevos campos de investigación en física y química con el objetivo de estudiar las propiedades asociadas a cada una de estas nanoestructuras.

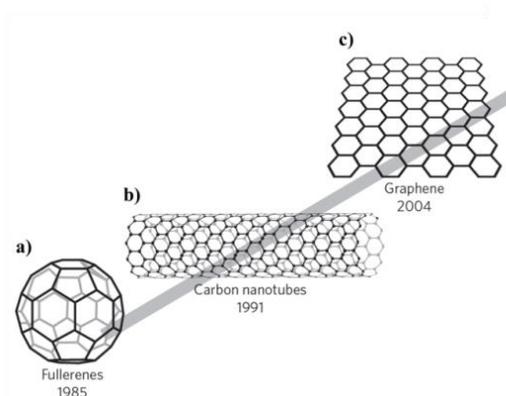


Figura I-1. Algunas formas alotrópicas del carbono. a) Fullereno, b) Nanotubo de carbono y c) grafeno 2D [7].

1.1.1 Clasificación de los nanotubos de carbono

Los NTC son clasificados según el número de capas que lo conforman. Por esta razón, los nanotubos que tienen más de tres láminas concéntricas son conocidos como nanotubos de pared múltiple (*MWNT*, por sus siglas en inglés); los nanotubos de dos y tres láminas concéntricas reciben el nombre de nanotubos de pared doble y triple (*DWNT* y *TWNT*, por sus siglas en inglés, respectivamente) y sus dimensiones son más pequeñas que los *MWNT*.

1.1.2 Síntesis de nanotubos de carbono

En la actualidad, la mayoría de los nanotubos son sintetizados por la técnica deposición química en fase de vapor (*CVD*, por sus siglas en inglés). Sin embargo, hay otras técnicas que han sido utilizadas para tal fin, ellas son: arco eléctrico y ablación laser. Todas estas técnicas permiten producir *SWNT* y *MWNT* en grandes cantidades y con una distribución de diámetro entre 0,6-2 nm y 10-50 nm, respectivamente. No hay que dejar de mencionar que todas las técnicas de síntesis de *SWNT* producen paquetes conformados por muchos nanotubos fuertemente entrelazados entre sí.

A continuación, se discutirá un caso especial de la técnica *CVD*, el cual es la degradación de monóxido de carbono a alta presión (*HiPCO*, por sus siglas en inglés). Esto se debe a que los *SWNT* utilizados en este trabajo son sintetizados por esta técnica.

Proceso de degradación de monóxido de carbono a alta presión (*HiPCO*)

El proceso *HiPCO* es un caso particular de la técnica *CVD* y ha sido desarrollado por el equipo de Richard Smalley en la universidad de Rice en 1998 [8]. El objetivo de este proceso es inyectar un flujo de monóxido de carbono con un precursor catalítico en fase gaseosa ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) en una cámara a alta presión (30-50 atm) y a altas temperaturas (900-1100°C) [9]. Bajo estas condiciones, el catalizador se descompone en forma de nanopartículas de hierro, seguidamente el monóxido de carbono reacciona y produce dióxido de carbono sobre un átomo que se encuentra en la superficie del catalizador. Una de las ventajas de este proceso es que no necesita la preparación del catalizador ya que se pueden usar directamente gases organometálicos, en los cuales las nanopartículas catalíticas son producidas *in situ* durante el proceso de síntesis. No obstante, una de las

desventajas de este proceso es la presencia de partículas catalíticas en el producto final. Actualmente es posible sintetizar *SWNT* con un ~35% en peso de partículas catalíticas, los cuales pueden ser removidos utilizando métodos de purificación. Finalmente, a través de este proceso se pueden obtener *SWNT* con diámetros entre 0,7-1,3 nm [10].

1.1.3 Propiedades generales de los nanotubos de carbono

La estructura única de los *SWNT* permite que tengan propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Entre ellas destacan su baja densidad ($1,3 \text{ g/cm}^3$, para *SWNT* en paquetes) y corresponde aproximadamente a la mitad de la densidad del aluminio ($2,7 \text{ g/cm}^3$) [11]. Mecánicamente los *SWNT* son materiales muy resistentes donde estudios teóricos y experimentales han mostrado que los *SWNT* en paquetes poseen una fuerza de tracción de algunos GPa [12], una máxima elongación que alcanza ~5% [13] y un módulo de Young de 1 TPa [14]. Finalmente, dentro de las propiedades térmicas se ha calculado teóricamente que los *SWNT* pueden llegar a alcanzar una conductividad térmica de 3000 a 6600 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, siendo este valor muy superior al del grafito o el diamante [15].

1.1.4 Estructura geométrica

1.1.4.1 Estructura de un nanotubo en el espacio real

A partir de este punto, se describirá la estructura electrónica y propiedades de un nanotubo de carbono. En general, un *SWNT* puede ser imaginado como una hoja de grafeno enrollada sobre sí misma. La **figura I-2** representa la formación de un *SWNT*, el cual se logra conectando dos puntos cristalográficos equivalentes en la red bidimensional del grafeno (*O* y *B* con *A* y *B'*, respectivamente), donde la distancia *OB* representa la longitud de la circunferencia del nanotubo.

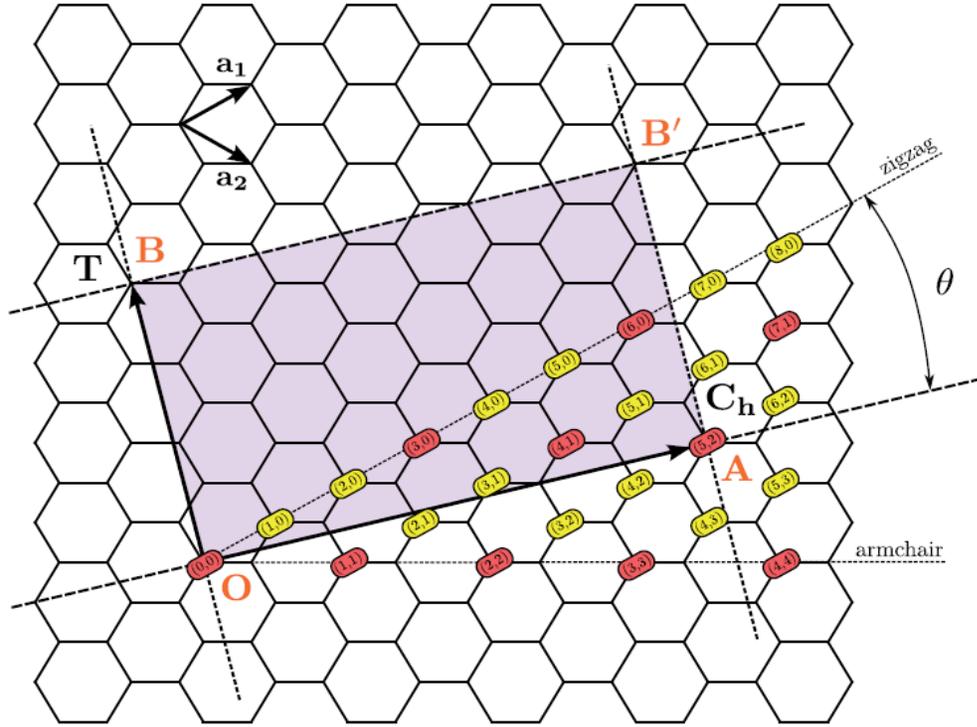


Figura I-2. Esquema de una lámina de grafeno 2D (SWNT no enrollado) con sus vectores unitarios \vec{a}_1 y \vec{a}_2 . La celda unidad corresponde a un nanotubo (5,2) el cual es caracterizado por el vector quiral $\vec{C}_h = 5\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2$ y el vector de traslación de $\vec{T} = 3\vec{a}_1 + 4\vec{a}_2$.

La estructura de un nanotubo de carbono de pared simple esta descrita por el vector \vec{OA} ; (**figura I-2**), el cual es llamado vector quiral y es escrito como

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$

donde n y m son números enteros y \vec{a}_1 ; \vec{a}_2 son los vectores base de la celda unidad de la lámina de grafeno descritos de la siguiente manera

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right); \vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad (2)$$

donde a es la constante de la red del grafeno ($a=2,46 \text{ \AA}$).

El ángulo quiral θ , está definido por el ángulo entre \vec{C}_h y \vec{a}_1 e indica el ángulo entre el patrón hexagonal y la dirección del nanotubo. Además se caracteriza por su simetría espacial. En términos de n y m , θ se escribe como

$$\cos \theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \quad (3)$$

Bajo estos parámetros, estas macromoléculas han sido clasificadas en tres tipos: brazo de silla, zig-zag y quiral, donde el conjunto (n,m) o (d,θ) representa unívocamente

la quiralidad de los *SWNT*. Los brazo de silla corresponden a (n,m) con $m=n$ y $\theta=30^\circ$, los zig-zag corresponden a (n,m) con $m=0$ y $\theta=0^\circ$ y los quirales corresponden a (n,m) con $n \neq m$ y θ entre 0° y 30° .

Para poder definir la celda unitaria de un *SWNT*, es necesario definir el vector de traslación \vec{T} . Este vector se define como el vector primitivo de un nanotubo unidimensional, el cual es paralelo al eje del nanotubo y perpendicular a \vec{C}_h en la lámina de grafeno.

$$\vec{T} = \frac{2m+n}{d} \vec{a}_1 - \frac{2n+m}{d} \vec{a}_2 \quad (4)$$

donde d es el máximo como un divisor de $2m+n$ y $2n+m$.

Finalmente, con los números n y m y la constante de red del grafeno a se puede definir el diámetro de los nanotubos a partir de la siguiente expresión

$$d_{tubo} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2+m^2+nm}}{\pi} \quad (5)$$

1.1.4.2 Estructura de un nanotubo en el espacio recíproco

La red de un nanotubo en el espacio recíproco es definida con los vectores \vec{K}_1 y \vec{K}_2 del nanotubo. Estos vectores son definidos usando las siguientes relaciones,

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi; \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0 \quad (6)$$

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0; \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi \quad (7)$$

las cuales deben cumplir que \vec{C}_h y \vec{T} sean perpendiculares entre sí, es decir, \vec{K}_1 paralelo a \vec{C}_h y \vec{K}_2 paralelo a \vec{T} .

Con estas relaciones se obtienen los siguientes vectores [16]

$$\vec{K}_1 = \frac{2\pi\vec{C}_h}{|\vec{C}_h|^2} = \frac{1}{N}(t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2); \quad \vec{K}_2 = \frac{2\pi\vec{T}}{|\vec{T}|^2} = \frac{1}{N}(n\vec{b}_2 + m\vec{b}_1); \quad (8)$$

donde b_1 y b_2 son los vectores de la red recíproca del grafeno.

Seguidamente, la zona de Brillouin del nanotubo es definida como la malla elemental cuyos vectores directores son \vec{K}_1 y \vec{K}_2 . El vector $N\vec{K}_1$ es un vector de la red recíproca del grafeno, por consecuencia, dos vectores que difieren de él son equivalentes. Por el contrario, t_1 y t_2 no tienen el mismo denominador común, por lo tanto, ninguno de los vectores $\mu\vec{K}_1$ con $(\mu = 0, \dots, N - 1)$ son vectores de la red recíproca.

En la dirección trasversal, el plegado del nanotubo impone condiciones periódicas de contorno, permitiendo que la componente del vector de onda k_{\perp} en la dirección \vec{K}_1 se defina como

$$k_{\perp} = \frac{2\pi\mu}{|\vec{c}|} = \mu|\vec{K}_1| \quad , \quad \mu = 0, \dots, N - 1 \quad (9)$$

De la misma manera, $k_{//}$ es la componente del vector de onda en la dirección dada por \vec{K}_2 . Las condiciones de contorno periódicas en la dirección paralela al eje de nanotubo son expresadas como

$$k_{//} = \frac{2\pi\nu}{M|\vec{a}|} = \frac{\nu|\vec{K}_2|}{M} \quad , \quad \nu = 0, \dots, M(N - 1) \quad (10)$$

Acá se ha considerado que el nanotubo tiene una longitud infinita, por lo tanto, $k_{//}$ varia continuamente en la dirección dada por \vec{K}_2 .

$$k_{//} = \frac{k\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} \quad , \quad k \in \left(-\frac{\pi}{|\vec{a}|}, \frac{\pi}{|\vec{a}|}\right) \quad (11)$$

La **figura I-3-a** representa la zona de Brillouin de un nanotubo (líneas rojas) superpuesta a la del grafeno. Se puede ver como líneas paralelas se extienden en la primera zona de Brillouin de grafeno (**figura I-3b**).

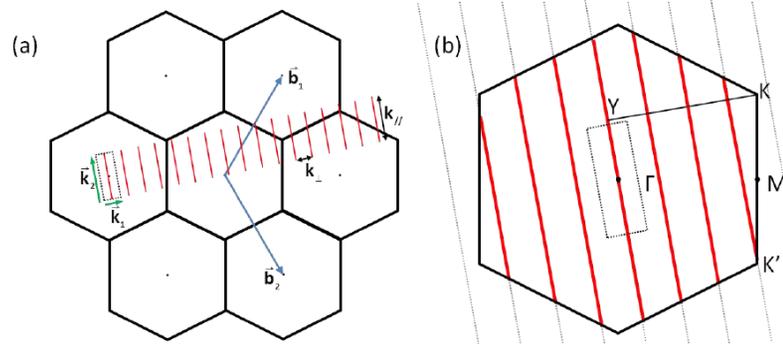


Figura I-3. a) *Red recíproca del grafeno. Primera zona de Brillouin corresponde a un hexágono.* b) *Zona de Brillouin de un nanotubo vista como las líneas rojas en la zona de Brillouin del grafeno [17].*

1.1.5 Estructura electrónica

1.1.5.1 Estructura de bandas y zona de pliegue

La estructura electrónica de los nanotubos es calculada en primera aproximación de forma similar a la estructura del grafeno empleando el método de “enlaces fuertes”. Este método está bien desarrollado para el grafeno y brinda una descripción adecuada de

la estructura electrónica de los sólidos covalentes, semiconductores inorgánicos tridimensionales, moléculas orgánicas, entre otras [18]. A diferencia del grafeno, en el cálculo de la estructura electrónica de los nanotubos deben considerarse las propiedades bien definidas de periodicidad a lo largo del eje y circunferencia del nanotubo [16]. Considerando las hipótesis de no interacción entre los primeros vecinos y ausencia de energía de solapamiento de los orbitales se puede calcular la relación de dispersión a partir de la siguiente ecuación [16]

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (12)$$

donde $\gamma_0 \cong 2,7 \text{ eV}$ es la energía de solapamiento calculada para los primeros vecinos. El signo \pm describe las bandas de conducción y de valencia, respectivamente.

La **figura I-4** muestra la estructura de bandas (parte superior) y la zona de Brillouin del grafeno (parte inferior) [19]. La banda de valencia y la banda de conducción se tocan en 6 puntos (K y K') en el nivel de Fermi. En el caso de *SWNT*, la cuantización del vector de onda transversal conduce a la formación de un conjunto de energías discretas para cada nanotubo (líneas rojas en la **figura I-4**). La relación (aproximación de la zona de pliegue) de estas líneas en la estructura de bandas del grafeno permite determinar la naturaleza metálica o semiconductor del nanotubo. Esto lleva a que los *SWNT* son 1/3 metálicos y 2/3 semiconductores.

La naturaleza de un nanotubo depende directamente de la posición de las líneas de corte respecto a los puntos K o K' en la zona de Brillouin. Es decir, si las líneas pasan a través del punto K o K' , donde la densidad de estados es nula, el nanotubo es metálico. En el caso contrario, el nanotubo es semiconductor debido a que hay una brecha de energía prohibida.

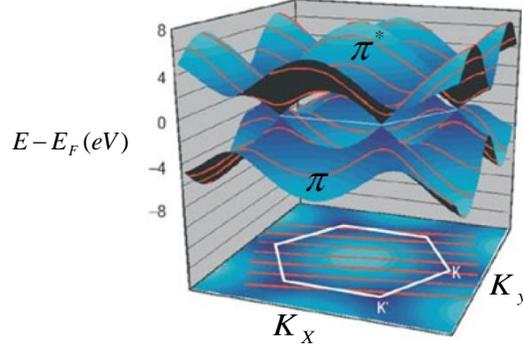


Figura I-4. Estructura de banda y zona de Brillouin del grafeno [19].

1.1.5.2 Densidad de estados (DOS) y singularidades de Van Hove

Van Hove demostró que la densidad de estados electrónicos de un cristal unidimensional presenta singularidades en puntos de alta simetría [20]. El perfil de estas singularidades depende de las dimensiones del sistema, por lo tanto, para sistemas unidimensionales con una relación de dispersión parabólica (como en el caso de los nanotubos de carbono), la densidad de estados de cada banda varía como $1/\sqrt{E}$ en las cercanías del punto K .

En 1998, Mintmire y colaboradores plantearon una expresión general para la densidad de estados de un nanotubo en las cercanías de la energía de Fermi [21]. Esta ecuación depende del diámetro del nanotubo y se expresa como

$$\rho(E) = \frac{2a_0}{\pi^2 d_t \gamma_0} \sum_{\mu} g(E, E_{\mu}) \quad (13)$$

donde

$$g(E, E_{\mu}) = \begin{cases} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - E_{\mu}^2}} & , \quad |E| > E_{\mu} \\ 0 & , \quad |E| < E_{\mu} \end{cases} \quad (14)$$

y

$$E_{\mu} = |2n + m - 3\mu| |\gamma_0| \frac{a_0}{\sqrt{3} d_t} = E_0 |2n + m - 3\mu| \quad (15)$$

La densidad de estados está esquematizada en la **figura I-5** para nanotubos, metálicos y semiconductores, donde la característica principal es la presencia de una singularidad para cada energía $E = E_{\mu}$ y la divergencia en $1/\sqrt{E - E_{\mu}}$, las cuales son típicas de sistemas unidimensionales. En el caso de un nanotubo semiconductor, existe

una banda prohibida que separa las dos primeras singularidades de Van Hove. En unidades de E_0 , estas singularidades se sitúan en $E/E_0=1,2,4,5,\dots$ para los nanotubos semiconductores y $E/E_0=3,6,9,\dots$ para los nanotubos metálicos.

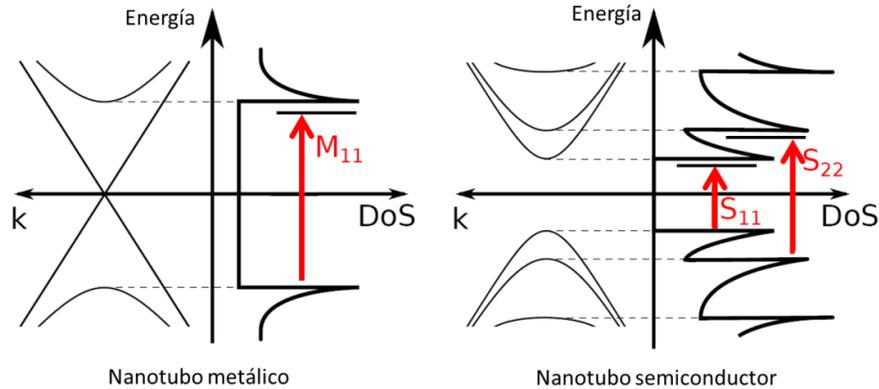


Figura I-5. Esquematación de dispersión y densidad de estados para nanotubos: a) Metálicos y b) Semiconductores. Las primeras transiciones ópticas (M_{ii} y S_{ii}) son representadas por las flechas rojas. Note que las transiciones electrónicas son hasta niveles excitónicos asociadas a las singularidades de Van Hove [22].

1.1.6 Propiedades de transporte en SWNT

La descripción de la estructura electrónica asume que la longitud del tubo es infinita, pero los estudios experimentales de la estructura electrónica utilizan tubos con longitud del orden de los micrómetros. Por lo tanto, es importante saber cómo será el confinamiento de los electrones a lo largo del eje del tubo y como la longitud del tubo afectará la estructura electrónica. En este sentido, se considera que un régimen de transporte es balístico cuando los electrones pasan a través del nanotubo sin experimentar ninguna dispersión por parte de impurezas, defectos o fonones. Asimismo, los NTC son considerados como conductores balísticos con un camino libre medio excepcional. Por ello, los electrones puede sufrir una dispersión que puede ser, elástica (por medio de un defecto) o inelástica (por medio de un fonón acústico u óptico) [23].

1.1.7 Propiedades ópticas

Como fue demostrado anteriormente, la densidad de estados para los SWNT dependen de los índices quirales (n,m) , el cual definen las características electrónicas de los nanotubos y por ende las propiedades ópticas de los SWNT. Frecuentemente en la literatura, se relacionan las propiedades ópticas de los SWNT con la “gráfica de Kataura”, siendo el equipo de Kataura uno de los primeros grupos de investigación sobre el estudio

de las propiedades ópticas en *SWNT* [24]. Por lo tanto, comenzaremos discutiendo los fundamentos físicos que fueron hechos para la construcción de esta gráfica.

1.1.7.1 Gráfica de Kataura

Esta gráfica fue desarrollada en función del modelo de un electrón, el cual es basado en la aproximación de enlaces fuertes (EF), permitiendo que las reglas de selección se deduzcan del cálculo del elemento de matriz correspondiente a diferentes transiciones. Estas reglas dependen de la polarización de un campo eléctrico incidente portador de una onda electromagnética con respecto al eje del tubo [16]. Sin embargo, la fuerza de la transición no solo depende de las reglas de selección, sino también de la fuerza del oscilador. Por lo tanto, las posibles transiciones ocurren cuando la polarización del campo incidente es paralelo al eje del nanotubo. Bajo esas condiciones, las transiciones permitidas ocurren entre las singularidades de Van Hove simétricas. Además estas transiciones ópticas dependen de la naturaleza del nanotubo y son denotadas por M_{ii} y S_{ii} para los nanotubos metálicos y semiconductores, respectivamente, donde i corresponde a la i -ésima singularidad de Van Hove [16].

La energía de una transición S_{ii} es

$$S_{ii} = \frac{6\gamma_0 a_0}{\sqrt{3}d_t} p(i), \quad p = \{1,2,4,5,7,\dots\} \quad (16)$$

y para una transición M_{ii} es

$$M_{ii} = \frac{18\gamma_0 a_0}{\sqrt{3}d_t} i, \quad i \in \mathbb{Z} \quad (17)$$

Note que para un mismo valor de d_t , las transiciones metálicas son 3 veces mayor que las transiciones semiconductoras y una independencia sobre el ángulo del nanotubo debido al efecto de deformación triple [16].

Una vez establecidas las transiciones ópticas, Kataura y colaboradores midieron la absorción óptica desde el infrarrojo cercano hasta el visible, para diferentes tipos de *SWNT* con una amplia distribución de diámetros de nanotubos [24]. Kataura graficó la brecha de energía en función del diámetro para nanotubos metálicos y semiconductores

(**figura I-6a**), permitiendo tener una relación experimental entre la brecha y el diámetro de los nanotubos. Esto es lo que se refiere en la literatura como “gráfica de Kataura”, y es usada para la interpretación de las propiedades ópticas de *SWNT*, permitiendo estimar la distribución de diámetros en función de su energía de absorción. Sin embargo, la gráfica de Kataura, no es adecuada para diámetros $< 1,2$ nm, debido a que el modelo de enlaces fuertes se caracteriza por una variable de tamaño (γ_0 , energía de solapamiento de orbitales).

Variando γ_0 se puede tomar en cuenta efectos de muchos cuerpos permitiendo que el método de EF sea aplicable para cualquier diámetro de nanotubo [25]. Dentro de los efectos más importantes a considerar se encuentran los efectos de excitones, formados por un electrón y un hueco ligados a través de la interacción coulombiana, el cual, da información precisa acerca de las propiedades ópticas en *SWNT*. En este sentido, Jorio y colaboradores [26], corrigieron la gráfica de Kataura usando el método de EF acoplado con las interacciones repulsivas de las intercargas que permiten el cálculo de las energías totales y propiedades estructurales. Ellos lo denominaron el método de enlaces fuertes extendido (EFE). La **figura I-6b** muestra la gráfica de Kataura corregida por Jorio, en ella se puede observar que las energías de los *SWNT* son discretas y dependientes del diámetro del nanotubo. Finalmente, se puede observar que en los *SWNT* semiconductores las energías han sido subdivididas en dos grandes familias, en función de sus índices quirales: $SC_1=(n-m)\text{mod}3=1$ y $SC_2=(n-m)\text{mod}3=-1$

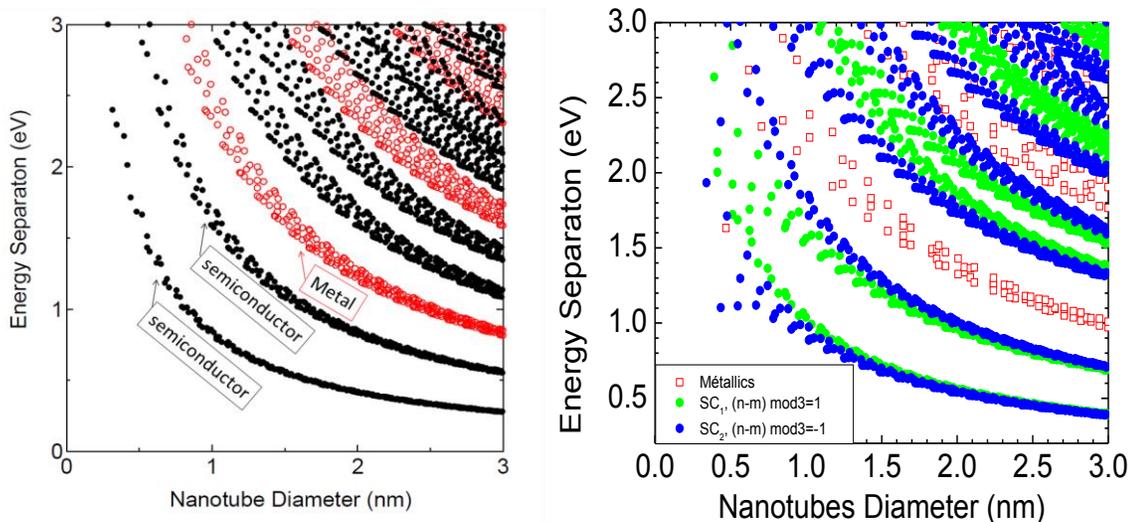


Figura I-6. a) *Gráfica de Kataura.* b) *Gráfica de Kataura corregida por Jorio* [24, 25].

1.1.7.2 Propiedades excitónicas

Como fue mencionado anteriormente, el modelo de un electrón libre permite dar una descripción teórica sobre las energías de transición implementadas para los *SWNT*. Sin embargo, se han evidenciado contradicciones con el modelo de un electrón ya que este solo toma en cuenta el efecto de los electrones independientes. Esta teoría sobre los estados excitónicos ha experimentado importantes avances en los últimos años, sin embargo, todavía sigue siendo uno de los tópicos de investigación más importantes sobre las propiedades ópticas en *SWNT*.

En este sentido, la reducción del confinamiento unidimensional en los *SWNT* y efectos de apantallamiento de las interacciones coulombianas permitieron introducir interacciones entre los portadores de carga. De esta manera surgió la necesidad de introducir al excitón con el objetivo de correlacionar a los electrones y los huecos.

Las siguientes consideraciones teóricas son realizadas para dar una interpretación al bajo rendimiento cuántico (~1%) en *SWNT* [27, 28]. Quiere decir, si solamente el 1% de los excitones decaen desde el estado E_{11} hacia el estado fundamental emitiendo fotones, el 99% de los excitones decae de forma no radiativa, por lo tanto, deben existir mecanismos eficientes para el decaimiento no radiativo o pueden hallarse estados ópticamente no permitidos por debajo del estado excitado que permite que los excitones se dirijan hacia un decaimiento no radiativo.

Al considerar la interacción electrón-hueco, las posiciones de las transiciones ópticas no corresponden a las singularidades de Van Hove para *SWNT*. Es decir, cada transición entre bandas S_{ii} está constituida de una serie de estados excitónicos situados por debajo de la banda de conducción que a su vez corresponde a una singularidad de Van Hove (**figura I-7a**), donde E_b corresponde a la energía del excitón, mientras que E_{11} es la energía excitónica asociada a un par de singularidades de Van Hove. Por otra parte, si se consideran las interacciones coulombianas al mezclar los dos estados no equivalentes en la banda de conducción (electrones) y en la banda de valencia (huecos) se generarían cuatro estados del excitón (**figura I-7b**). La mezcla entre electrones y huecos con diferente espín dará lugar a dos estados en $k=0$ (círculos rellenos: azul y

verde), mientras que los electrones y huecos formados con $k=\pm k'$, daría lugar a dos estados $E(-k')$ y $E(+k')$, comúnmente llamados “estados no permitidos” con momento K .

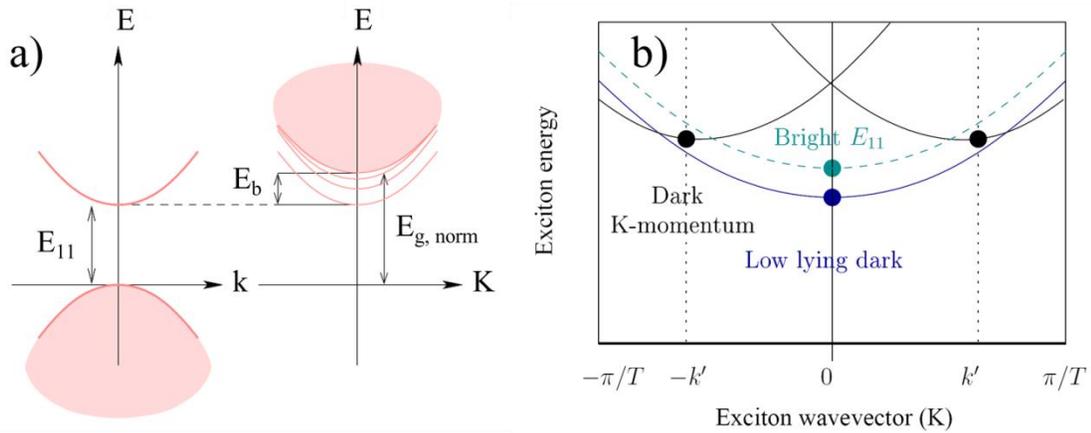


Figura I-7. a) Esquema de los niveles de energía de la estructura de banda de un electrón (izquierda) y de dos partículas (derecha). **b)** Diagrama de la estructura de banda excitónica de los 4 estados más bajos para un nanotubo quiral. Los estados excitónicos en el borde la banda son indicados y etiquetados a través de los círculos rellenos. La línea punteada corresponde al estado ópticamente activo (estado permitido) [29, 30].

Posteriormente, en el año 2005, se lograron las primeras medidas experimentales que demuestran la existencia de los excitones en *SWNT* semiconductores [31, 32] a través de la excitación de la fotoluminiscencia de dos fotones y años más tarde sobre *SWNT* metálicos [33, 34]. La energía de enlace en *SWNT* metálicos es cercana a 50 meV [34], mientras que en *SWNT* semiconductores de ~ 1 nm es del orden de los 400 meV y corresponde a 1/3 de la brecha de energía calculada para el modelo del electrón libre. Estos resultados concluyen que para *SWNT* con diámetros pequeños, los términos de la energía excitónica y de repulsión electrón-electrón están en el mismo orden de magnitud, explicando porque la aproximación del modelo de un electrón era consistente con los resultados experimentales.

En general, la transición de dos fotones obedece distintas reglas de selección que al mismo tiempo gobiernan los procesos de excitación lineal. En *SWNT* se puede encontrar una serie de Rydberg asociada a los estados del excitón, la cual es análoga a la de los estados excitados del átomo de hidrógeno, donde los estados pares son denotados como $1s, 2s, 3s$, etc. y los impares son etiquetados como $2p, 3p$, etc.

En *SWNT*, todos los estados excitónicos activos son singletes en virtud del débil acoplamiento espín-orbita. Por lo tanto, la absorción de un fotón requiere que los estados iniciales y finales sean simétricos, pero por el contrario, la absorción de dos fotones es permitida solamente cuando el estado final tiene la misma paridad que el estado inicial. Así, la transición de un fotón accede al más bajo nivel $1s$ del excitón mientras que la transición de dos fotones accede solamente a los estados impares del excitón (estado $2p$). La **figura I-8a** muestra una esquematización de los niveles excitónicos para *SWNT*. En primer lugar se obtiene la absorción hacia el estado $2p$ y hacia el estado continuo (que pueden ser poblados por la excitación de dos fotones) y posteriormente se relaja al estado $1s$, después se recombina para luego disociarse radiativamente emitiendo un fotón (línea verde).

El resultado experimental de este modelo es mostrado en la **figura I-8b** en el cual se reporta la energía de emisión de una muestra de *SWNT* en función de la energía de excitación de dos fotones. La diferencia obtenida experimentalmente de los picos de emisión con respecto a la línea roja (mostrada en la **figura I-8b**) indica claramente la naturaleza excitónica de las fotoexcitaciones en *SWNT*.

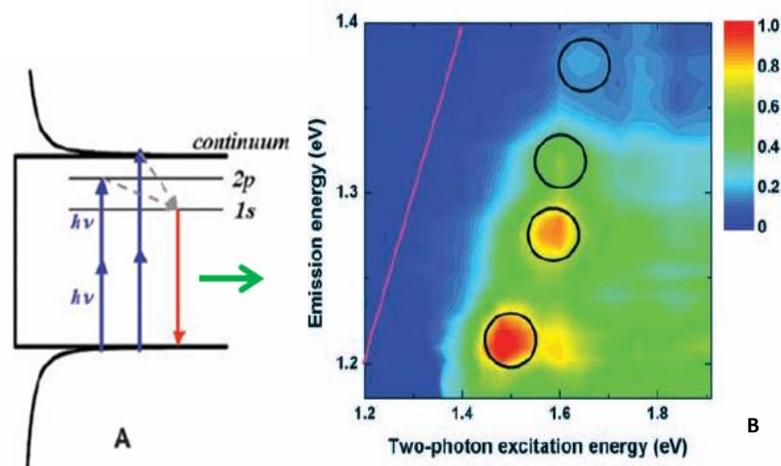


Figura I-8. a) *Representación esquemática de la densidad de estados de un SWNT, ilustrando las excitaciones de dos fotones (flecha azul) y la FL inducida (flecha roja).* b) *Espectro de FL de SWNT empleando espectroscopia de dos fotones [32].*

1.1.8 Propiedades vibracionales y espectroscopia Raman

1.1.8.1 Espectroscopia Raman

El efecto Raman puede ser comprendido como una dispersión inelástica de la luz debido a una modulación dependiente del tiempo y del medio en el que se propaga la luz. Esta modulación es causada por cualquier perturbación en el material, en particular, estamos interesados en las perturbaciones debidas a las vibraciones atómicas en un cristal (fonones). La interacción entre la radiación incidente y los electrones de la molécula es representada por las transiciones entre el estado base y el estado excitado.

Cuando los fotones del haz de luz incidente atraviesan un material se producen diferentes fenómenos, entre los que destacan el proceso de la difusión o dispersión de la luz. En física del estado sólido es posible distinguir tres tipos diferentes de difusión de la luz. Ellos son: difusión elástica (Rayleigh) y difusión inelástica (Stokes y Anti-Stokes). Una esquematización de estos procesos son mostrados en la **figura I-9**, y detallados a continuación:

- i)* Dispersión elástica (Rayleigh): ocurre cuando el estado inicial es igual al estado final (**Figura I-9a**). Es decir, los fotones incidentes tienen la misma energía que los fotones dispersados, es decir, no hay un intercambio de energía.
- ii)* Dispersión Raman Anti-Stokes: ocurre cuando los electrones excitados son relajados hacia un estado final con menor energía con respecto a su estado inicial (aniquilación de fonones). La energía de los fotones emitidos es mayor que la energía de los fotones incidentes (**figura I-9b y I-9d**).
- iii)* Dispersión Raman Stokes: ocurre de forma contraria a la Anti-Stokes, es decir, los fotones emitidos llegan a un estado de energía mayor con respecto al estado inicial de los fotones incidentes (creación de fonones) (**figura I-9c y I-9e**).

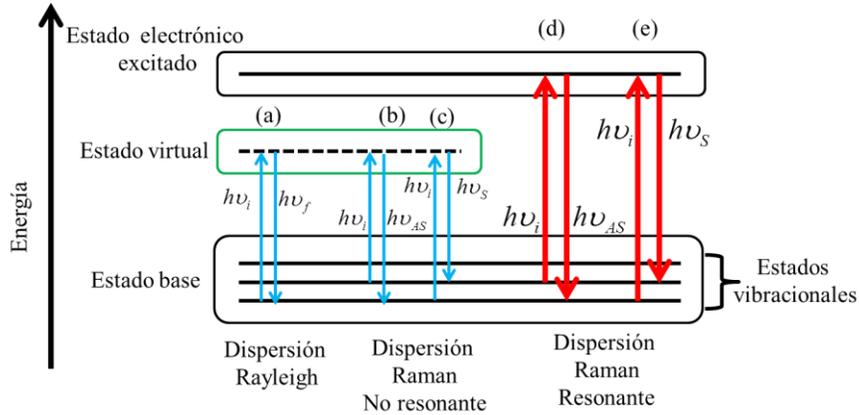


Figura I-9. Ilustración de los procesos de dispersión: Rayleigh y Raman (resonante y no resonante).

Durante el proceso de dispersión Raman, el estado intermedio, es en general un estado virtual que proviene de la perturbación de la luz incidente, produciendo simultáneamente la creación y aniquilación de fotones. Este fenómeno da lugar a un proceso de dispersión Raman no resonante (**figura I-9a-c**), el cual no se cumple para los NTC.

1.1.8.2 Condición de resonancia

En NTC, el estado virtual coincide con un estado electrónico real, (**figura I-9d y 9e**), la señal de dispersión es mejorada significativamente debido a la resonancia entre la energía del láser y la energía de transición del electrón. Tanto la dispersión inelástica y elástica se benefician de este caso en particular, generando un proceso Raman resonante [35]. Por esta razón, la espectroscopia Raman en NTC se ha convertido en la técnica principal de caracterización para este tipo de nanoestructuras.

El origen del proceso Raman resonante (en primer y segundo orden) está directamente relacionado con el carácter unidimensional de los estados electrónicos del sistema. Así mismo, la condición Raman resonante en primer orden viene descrita por la siguiente ecuación [36]:

$$I(E_{laser}) = \int \left| \frac{Mg(E)}{(E_{Laser}-E-i\gamma)(E_{Laser}\pm E_{fonón}-E-i\gamma)} \right|^2 dE \quad (18)$$

Donde M son los elementos de matrices $(M_i M_{ep} M_s)$ los cuales son considerados independientes de la energía en un rango de resonancia pequeño. M_i , M_{ep} , M_s son: los

elementos de matriz para los fotones absorbidos, el fotón de dispersión y la interacción electrón-fotón, respectivamente. $E_{fonón}$ es la energía del fonón, γ es el factor de amortiguamiento, el cual da el inverso del tiempo de vida de los procesos de dispersión y $g(E)$ es la densidad de estados. Los factores $(E_{Laser} - E - i\gamma)$ y $(E_{Laser} \pm E_{fonón} - E - i\gamma)$ describen las condiciones de resonancia para los fotones incidentes y dispersados, respectivamente. El signo \pm corresponde a la energía del fotón para los procesos Anti-Stokes y Stokes. Para nanotubos, la densidad de estados unidimensional $g(E)$ es escrita como [36]:

$$g(E) = Re \left| \sum_i \frac{a_{c-c} E}{d_{tubo} \gamma_0 \sqrt{(E - E_{ii} - i\Gamma_j)(E + E_{ii} + i\Gamma_j)}} \right| \quad (19)$$

donde a_{c-c} es la distancia entre los vecinos más cercanos de los átomos de carbono en la red de nanotubo, γ_0 es la energía de solapamiento de los orbitales, E_{ii} es la i -ésima transición óptica, y Γ_j toma en cuenta el efecto de tamaño finito de los nanotubos de carbono. Sustituyendo la ecuación 19 en 18, se puede mostrar que la dispersión Raman se verá reforzada resonantemente cuando la energía de excitación satisface las ecuaciones $E_{laser} = E_{ii}$ y $E_{laser} = E_{ii} + \hbar\omega_{fonón}$ para el proceso anti-Stokes (aniquilación de fonones), mientras que para el proceso Stokes (creación de fonones), la dispersión Raman resonante ocurre para $E_{laser} = E_{ii}$ y $E_{laser} = E_{ii} - \hbar\omega_{fonón}$.

1.1.8.3 Espectroscopia Raman en SWNT

El número de modos activos en Raman para NTC puede ser calculado a partir de la teoría de grupo, donde el número total de modos activos es ligeramente diferente para distintos nanotubos. Según la teoría de grupo, hay 8 y 15 modos de vibración diferentes para nanotubos aquirales y quirales, respectivamente [37].

La **figura I-10** muestra los modos activos en Raman para los SWNT. Los picos a bajas frecuencias ($<400 \text{ cm}^{-1}$) son llamados modos de respiración Radial (*RBM*, por sus siglas en inglés) y corresponden a la expansión y contracción del nanotubo en la dirección radial. Específicamente, la frecuencia de los modos de respiración radial ω_{RBM} es dependiente del diámetro del nanotubo (d_t) de la siguiente forma: $\omega_{RBM} = \left(\frac{A}{d_t}\right) + B$, donde A y B son determinados experimentalmente [38]. En la literatura se encuentran

diferentes valores bajo diferentes condiciones en los *SWNT*, por ejemplo para nanotubos dispersados en una solución acuosa ($A=218, B=16 \text{ cm}^{-1}$) [39]. A medianas frecuencias, se tienen el modo *D* ($1250\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$), correspondiente a un modo de segundo orden que implica la dispersión elástica de un electrón por un defecto estructural. Seguidamente, cerca de 1590 cm^{-1} se tiene el modo *G* (con dos componentes G^+ y G^-), que corresponde a movimiento de los átomos en el plano de la superficie del nanotubo (estiramiento C-C) y además permite de una manera rápida y simple distinguir la huella digital de un nanotubo metálico o semiconductor [40]. Por lo tanto, a pesar de que los modos *D* y *G* son encontrados en todas las nanoestructuras gráficas, los *RBM* son característicos solamente de los *SWNT* y de algunos *DWNT* y *TWNT*, pero no son observados en *MWNT*. Posteriormente, entre $1700\text{-}1950 \text{ cm}^{-1}$ se encuentran los modos *M* e *iTOLA* y corresponden a modos Raman de segundo orden. En este sentido el modo *M* ($\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$) es interpretado como un sobretono del grafito (a 867 cm^{-1}) correspondiente al fonón óptico transversal fuera del plano (*oTO*, por sus siglas en inglés). Por su parte, el modo *iTOLA* ($\sim 1850 \text{ cm}^{-1}$) ha sido atribuido a una combinación del fonón óptico transversal en el plano (*iTO*, por sus siglas en inglés) y al fonón óptico longitudinal (*LO*, por sus siglas en inglés) con el fonón acústico longitudinal (*LA*, por sus siglas en inglés). Finalmente, a altas frecuencias ($2500\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$), se encuentra el sobretono de la banda *D*, comúnmente llamada *G'* o *2D*, dependiendo del tipo de notación empleada.

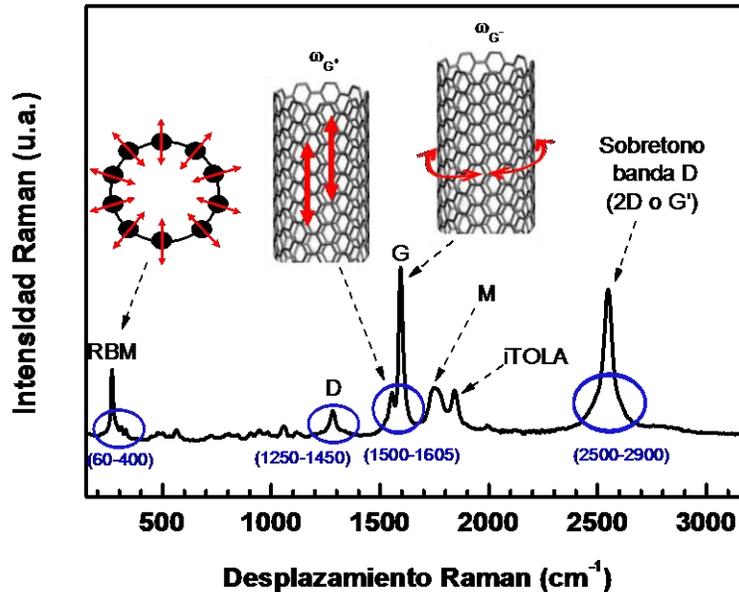


Figura I-10. Espectro típico Raman de SWNT donde se observan sus principales modos activos, RBM, D, G, M, iTOLA y G'. Los círculos azules representan el rango de frecuencias donde se ubica cada modo.

1.1.8.4 Absorción óptica en SWNT

Esta técnica es utilizada para mostrar la presencia de SWNT a partir de la observación de las bandas de absorción que corresponden a las transiciones electrónicas entre un par de singularidades de Van Hove para nanotubos semiconductores y metálicos [41]. Básicamente, este fenómeno ocurre cuando la $E_{fonón}$ coincide con la energía E_{ii} (a nivel excitónico) asociada a un par de singularidades de Van Hove. Las **figuras I-11a** y **I-11b** muestran la relación entre la gráfica de Kataura corregida por Jorio y la absorción óptica de SWNT [42]. Se observa que las bandas de absorción están directamente relacionadas a las diferentes quiralidades (n,m) de nanotubos con similares valores de energía E_{ii} . Por ejemplo, la banda cerca de 2,2 eV tiene una fuerte contribución de la absorción (correspondiente a la energía E_{22}) de los nanotubos $(6,5)$, pero también tiene una contribución de nanotubos $(6,4)$ ubicados en una energía muy cercana. En conclusión, con esta técnica no es fácil identificar las bandas de absorción de una quiralidad específica, sin embargo, puede ser usada para caracterizar la individualización y concentración de SWNT.

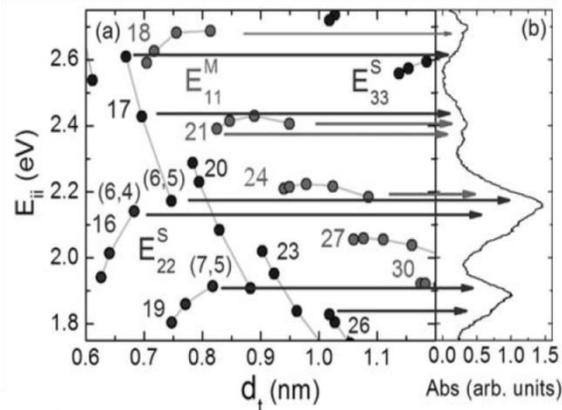


Figura I-11. a) Gráfica de Kataura corregida por Jorio y b) Bandas de absorción óptica para diferentes nanotubos (n,m) [42].

1.1.8.5 Fotoluminiscencia (FL) y asignación (n,m) de SWNT

La FL es particularmente adaptada para identificar la quiralidad de los nanotubos semiconductores y adicionalmente puede ser observada a temperatura ambiente. Las primeras observaciones de FL fueron logradas casi una década después del descubrimiento de los SWNT, ya que nadie había sido capaz de individualizar los SWNT. En el 2002, O'Connell y colaboradores reportaron el primer espectro de FL para SWNT dispersos en una fase acuosa ayudada con surfactante [43]. La **figura I-12a** muestra una representación esquemática del proceso de FL en SWNT considerando los niveles excitónicos [44].

El proceso de FL ocurre en tres etapas: en la primera se produce la absorción de un fotón de energía igual a E_{22} , E_{33} , E_{44} , etc. (correspondiente a las diferencias de energías para el segundo, tercer, etc. par de singularidades de Van Hove) por un electrón que pasa desde su estado base v_2 a un estado excitado c_2 (de nivel excitónico), creando el excitón; en la segunda etapa el excitón es desexcitado por un proceso no radiativo desde su estado c_2 a un estado c_1 (de nivel excitónico) de menor energía en el primer par de singularidades de Van Hove (alrededor de la brecha de energía). Finalmente, en la tercera etapa el excitón se disocia mediante un proceso radiativo emitiendo un fotón de energía proporcional a E_{11} .

Meses después, Bachilo y colaboradores reportaron el primer mapa de FL para SWNT dispersados con SDS (dodecil sulfato de sodio) en agua deuterada (D_2O) [44]. La

figura I-12b muestra el mapa de FL para *SWNT* individualizados, el cual es construido registrando un espectro de FL a diferentes energías de excitación en función de la energía de emisión.

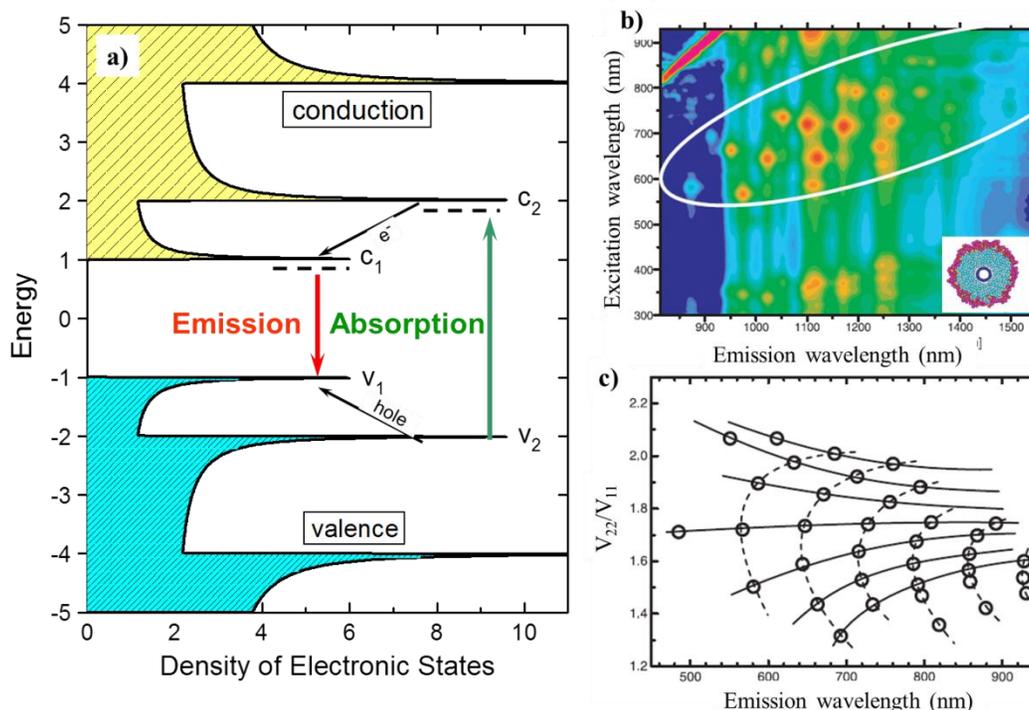


Figura I-12. a) *Representación del proceso de FL tomando en cuenta la naturaleza excitónica de los SWNT.* b) *Mapa de FL de SWNT dispersados en D_2O con surfactante. El inserto representa la sección trasversal de un nanotubo cubierto por micelas cilíndricas de SDS.* c) *Cociente entre las frecuencias de excitación y emisión de cada pico mostrado en (a). Las líneas sólidas y punteadas muestran los patrones considerados [44].*

Adicionalmente, Bachilo y colaboradores acoplaron el mapa de FL y espectroscopia Raman para plantear un método que permite asignar los índices quirales (n,m) a los picos observados en el mapa de FL. Ellos observaron que los picos en el mapa de FL muestran patrones de familias ($2n+m=constante$) que ya habían sido predichos teóricamente (**figura I-12b**) [45].

Si bien el trabajo de Bachilo y colaboradores estaba centrado en la asignación de quiralidades de *SWNT*, hay otros picos de FL que se observan en el mapa (**figura I-12b**), los cuales han sido interpretados y asociado a diferentes fenómenos físicos durante los últimos 10 años. Entre ellos se encuentran: acople excitón-fonón, estados no permitidos y

transferencia de energía entre *SWNT*. En la sección 3.3 se explican en detalle cada uno de estos fenómenos físicos.

1.2 Dispersión de *SWNT*: Covalente y no covalente

La obtención de dispersiones e individualización de *SWNT* constituye un reto, dada la naturaleza hidrofóbica de los nanotubos, conduciendo a formar agregados fuertemente enlazados por las fuerzas de van der Waals a lo largo de sus paredes del nanotubo luego de la síntesis. Asimismo, se conoce que los *SWNT* son insolubles en solventes orgánicos comunes. Por estas razones, la dispersión e individualización de los *SWNT* abre innumerables posibilidades de aplicación de estos materiales (especialmente ópticas), razón por la cual gran parte de la investigación actual en el campo de los *SWNT* persigue la mejora de la dispersabilidad de los nanotubos, donde la preparación de dispersiones de *SWNT* resulta crucial para la individualización de *SWNT*.

En la literatura se pueden encontrar dos tipos de funcionalización para la solubilización de nanotubos de carbono: la funcionalización covalente y la no covalente. La primera se basa en la introducción de grupos funcionales sobre la superficie de los NTC generando la conversión de átomos de carbono sp^2 en sp^3 . Esta introducción deliberada de defectos estructurales en los NTC altera sus propiedades intrínsecas, especialmente ópticas y eléctricas [46].

Por su lado, La funcionalización no covalente permite dispersar los nanotubos sin alterar su estructura, para ello se necesita una sustancia que “actúe de intermediaria” estableciendo interacciones por una parte con la superficie de los NTC y por otra parte con las moléculas del disolvente, estabilizando los nanotubos en la suspensión.

Los surfactantes son una opción generalmente empleada para la dispersión de NTC en medios acuosos. Las moléculas de surfactante son anfifílicas, con una parte hidrofóbica (parte apolar) y otra hidrofílica (parte polar) (**figura I-13a**), además forman dispersiones estables organizándose en forma de micelas en cuya parte interna se acumulan las partes hidrofóbicas (**figura I-13b**). El diagrama de fase de una solución acuosa de moléculas anfifílicas será dependiente de su “concentración micelar crítica” (CMC), de tal manera que por debajo de la CMC, se formará una solución molecular,

mientras que por encima de la CMC se formará una solución micelar. En el caso de los NTC, su carácter hidrofóbico hace que las moléculas de surfactante se organicen recubriendo la superficie de los NTC formando estructuras micelares, con las partes hidrofílicas del surfactante en contacto con el solvente y las partes hidrofóbicas en contacto con los NTC. En virtud a que las propiedades de los *SWNT* no son alteradas por este método, discutiremos en detalle la solubilización no covalente usando un surfactante.

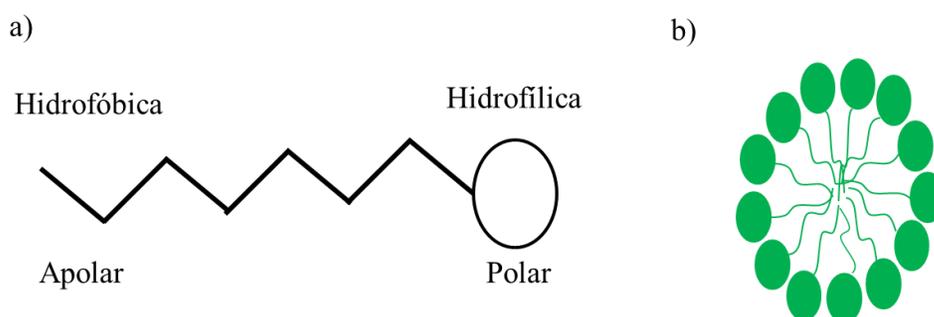


Figura I-13. Esquemización de a) una molécula anfifílica b) formación de una micela esférica a concentraciones iguales o mayores a la CMC.

1.2.1 Mecanismo de adsorción del surfactante sobre el nanotubo

Mientras que el principio general de solubilización de nanotubos de carbono asistido por un surfactante es bastante claro, el mecanismo de interacción entre el nanotubo y surfactante es un tema de debate entre la comunidad científica. Dentro de la funcionalización no covalente, la naturaleza del surfactante, su concentración y el tipo de interacción juegan un papel importante para la dispersión de *SWNT* [47]. Además, la relación entre la concentración de surfactante y nanotubos condiciona la manera de como el surfactante se adsorbe sobre la superficie de los nanotubos

En la literatura se encuentran tres tipos de configuraciones posibles en la cual el surfactante ayuda a dispersar los *SWNT*. En la **figura I-14** se observan estas configuraciones donde los nanotubos pueden estar recubiertos por una sola micela cilíndrica, micelas semiesférica, o por la adsorción aleatoria del surfactante sobre la superficie del nanotubo [47].

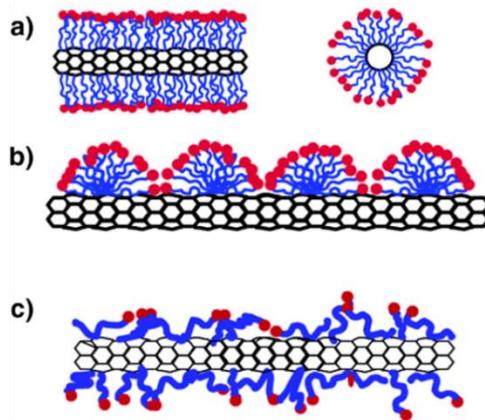


Figura I-14. Esquema de tres de las configuraciones de adsorción de surfactante sobre la superficie de nanotubos. a) Formación de una micela cilíndrica, b) Sucesión de micelas semiesféricas y c) Moléculas de surfactante adsorbidas de manera aleatoria sobre la superficie del nanotubo [47].

1.2.2 Surfactantes comúnmente utilizados

A lo largo de los años, numerosos estudios experimentales han comparado la eficiencia en la dispersión de *SWNT* usando diferentes surfactantes tales como: iónicos, no-iónicos, catiónicos, entre otros [48, 49]. Wenseleers y colaboradores estudiaron la eficiencia de diferentes surfactantes donde mostraron que el mejor dispersante de *SWNT* es el desoxicolato de sodio (*DOC*, por sus siglas en inglés) y taurodesoxicolato de sodio (*TDOC*, por sus siglas en inglés) (**figura I-15**) [49]. Una vez conocido que el *DOC* y *TDOC* son los mejores dispersantes de *SWNT* en un medio acuoso, Lin y colaboradores han demostrado a través de dinámica molecular, la capacidad o habilidad que tiene este surfactante para cubrir toda la superficie del nanotubo. Ellos mostraron que los iones de colato se une a la superficie de los nanotubos con una ligera tendencia a orientarse a lo largo del tubo, lo cual no ocurre para *SDS* [50].

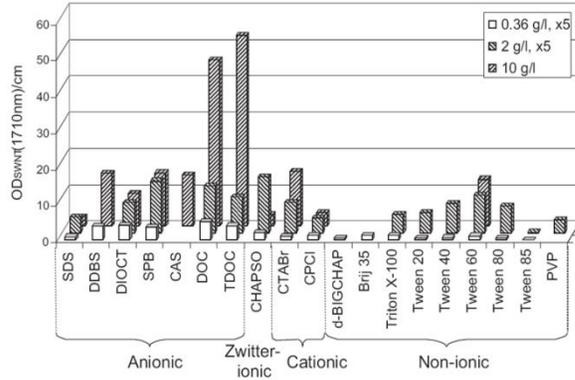


Figura I-15. Absorción de SWNT dispersados por diferentes surfactantes para tres concentraciones diferentes [49].

1.2.2.1 Separación de SWNT

A lo largo de los años se ha demostrado que muchas de las potenciales aplicaciones requieren de nanotubos con una quiralidad específica o con nanotubos metálicos (*m-SWNT*) o semiconductores (*s-SWNT*). En este sentido, en la literatura diferentes mecanismos han sido explorados para lograr dispersiones de nanotubos con una sola quiralidad específica. Entre ellos destacan la técnica de gradiente de densidad por ultracentrifugación (*DGU*, por sus siglas en inglés) [51, 52] y la cromatografía [53]. Recientemente se ha demostrado que el ADN posee cierta afinidad con algunas quiralidades de nanotubos de carbono [54, 55] y otros autores han reportado que manipulando la hidrofobicidad del surfactante o con la ayuda de dos surfactantes [56] se obtienen nanotubos con una sola quiralidad.

1.2.3 SWNT en el mundo macroscópico

En esta última parte nos enfocaremos en los diferentes métodos de preparación de materiales y las propiedades que se pueden obtener a partir de los mismos, especialmente discutiremos las propiedades ópticas y eléctricas de varios materiales basados en *SWNT*.

1.2.3.1 Métodos de preparación

Las técnicas de preparación de materiales basados en nanotubos han sido clasificadas en dos grupos: 1-. Crecimiento directo y 2-. Procesos basados en solución. Los materiales que son preparados a partir de las suspensiones de *SWNT* permiten tener ventajas sobre los de crecimiento directo. En primer lugar se tiene un control sobre los parámetros de los nanotubos y su entorno en la suspensión. En segundo lugar, es un

proceso a bajas temperaturas (típicamente $< 100^{\circ}\text{C}$) el cual permite ser compatible con una gran cantidad de sustratos de plástico. Finalmente, este método no requiere sistema de alto vacío permitiendo reducir su costo asociado con la producción.

Dentro de los métodos de preparación de materiales a partir de suspensiones de *SWNT* se tienen: recubrimiento por rociamiento [57], recubrimiento por giro [58], deposición Langmuir-Blodgett [59], filtración [60], cizallamiento mecánico [61] y la impresión de tinta [62].

1.2.3.2 *Materiales a base de SWNT*

Dentro de los materiales más destacados basado en NTC se encuentran las fibras unidimensionales [63], películas flexibles bidimensionales [64] y geles tridimensionales [65]. Ejemplos de estos materiales son mostrados en la **figura I-16**, los cuales poseen interesantes propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas.

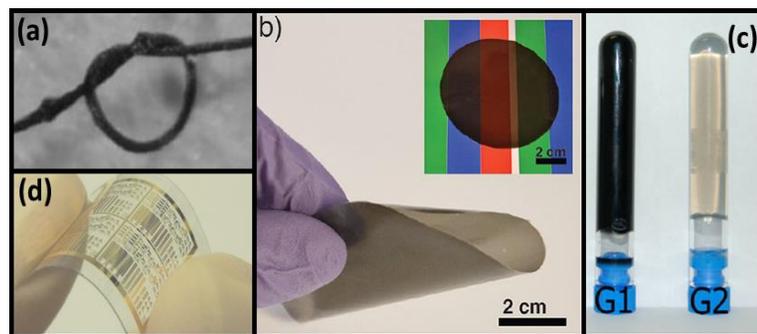


Figura I-16. Ejemplos de materiales basados en *SWNT*. a) Fibras unidimensionales, b) Películas flexibles bidimensionales, c) Geles tridimensionales y d) Circuito integrado [63-66].

1.2.3.3 Propiedades en materiales basados en nanotubos de carbono

En el comienzo de este capítulo, las propiedades que fueron estudiadas correspondían a un solo nanotubo. Ahora analizaremos algunas propiedades, pero en un conjunto de *SWNT*, es decir, cuando ellos componen un material.

1.2.3.4 Propiedades eléctricas

Hu y colaboradores propusieron que los nanotubos deben ser considerados como barras conductoras distribuidas aleatoriamente, el cual es análogo al modelo de barras en la teoría de percolación [67]. En general, esta teoría permite observar el cambio de

transporte eléctrico en cada material y su dependencia con sistemas ordenados o desordenados.

Un modelo de percolación puede ser considerando una colección de puntos distribuidos en el espacio, de tal manera que algunos de ellos están ligados entre sí de manera aleatoria. Para una densidad crítica se tiene un grupo de puntos abarcando la mayor parte del sistema, donde por encima de ese valor de densidad (conocido como umbral de percolación) se dice que el sistema está en un estado percolante [68]. En una mezcla de partículas conductoras de nanotubos (perfectamente dispersadas) y aislantes (surfactante, polímeros, etc.) la conductividad es cero fuera de la región percolante, esto es, por debajo del umbral de percolación. Por encima de ese valor la conductividad es diferente de cero y puede ser descrita por la expresión [69]

$$\sigma \propto (x - x_c)^t, \quad x > x_c \quad (20)$$

donde x representa la concentración de partículas conductoras, x_c es el umbral de percolación y t es el exponente crítico para la conductividad cuando $x > x_c$. Se ha encontrado que x_c depende del modelo utilizado mientras que t toma valores que solo dependen de la dimensión del sistema. Por ejemplo $t=1,33$ y $t=2$ para un sistema en $2D$ y $3D$, respectivamente [69].

En NTC, hay varios factores que influyen en la percolación del sistema, tales como: el contacto tubo-tubo, la longitud, densidad, orientación e interfaz del nanotubo. En este sentido, Stadermann y colaboradores han propuesto que la conductividad de contacto tubo-tubo predomina sobre toda la conductividad en la red [70]. En este estudio, la red de nanotubos fue formada entre dos electrodos colocados sobre un substrato de silicón. Ellos variaron la distancia de los electrodos y midieron la conductividad de los nanotubos en función de la separación de los electrodos, observando que la conductividad no decrece linealmente con la distancia de los electrodos. Además, la red está formada por nanotubos metálicos y semiconductores donde la barrera de Schottky puede estar presente entre las conexiones, lo que pudiera afectar el camino percolativo en la red de nanotubos.

Seguidamente en el 2006, Hecht y colaboradores reportaron la influencia de la longitud de los NTC en las propiedades eléctricas. Ellos reportaron que la conductividad varía en función del tamaño de los nanotubos proponiendo que la conductividad es proporcional a $\sigma \propto L^{1,46}$. De acuerdo con este modelo se determinó que el aumento de la longitud de los nanotubos puede disminuir el umbral de concentración (densidad crítica) en las redes de los nanotubos [71].

Recientemente en la literatura se ha reportado estudios de la conductividad en función de la alineación y el número de contacto de *SWNT*. En este sentido, Zamora-Ledezma y colaboradores reportaron la conductividad en función del parámetro de orden *S* (distribución angular de las moléculas alrededor de una dirección preferencial) en películas delgadas de *SWNT* sobre un sustrato de vidrio [72]. Ellos reportan que la anisotropía de la conductividad $\sigma_{ani} = (\sigma_{//}/\sigma_{\perp})$ aumenta en función del parámetro de orden *S*. Asimismo, reportan que la σ_{ani} es cercana a 1 para películas que son débilmente ordenadas. Por el contrario, σ_{ani} incrementa para un sistema más ordenado (parámetro de orden $S \approx 0,6$).

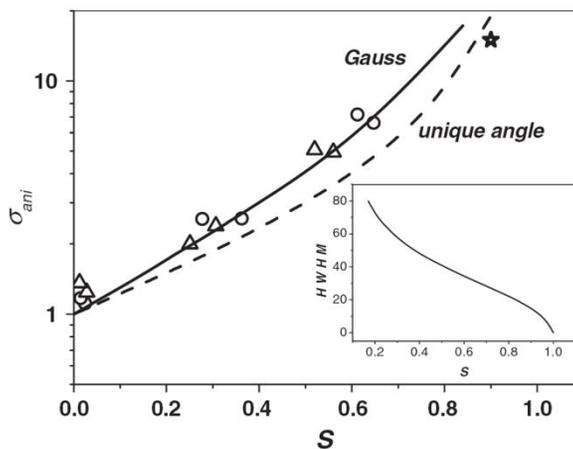


Figura I-17. Anisotropía de la conductividad en función del parámetro de orden *S*. El inserto de la figura representa el ancho medio a media altura (HWHM, por sus siglas en inglés) en función del parámetro de orden [72].

1.2.3.5 Propiedades ópticas

En la literatura se han reportado exitosamente la preparación y caracterización de varios materiales basados en *SWNT* con propiedades ópticas interesantes [65, 73-76]. Duque y colaboradores reportaron la preparación de aerogel suspendidos en una matriz

de silicio, los cuales exhibían una fuerte señal de FL [73]. La **figura I-18(a-b)** muestra una comparación entre la suspensión y el aerogel de *SWNT/DOC*, donde los picos corresponden a nanotubos individuales. Se observó que el aerogel conserva la mayoría de los picos obtenidos en la suspensión. También se aprecia el desplazamiento en la posición de los picos luego del secado supercrítico (línea amarilla) lo que corrobora la dependencia de las propiedades ópticas según el entorno donde se encuentren los nanotubos.

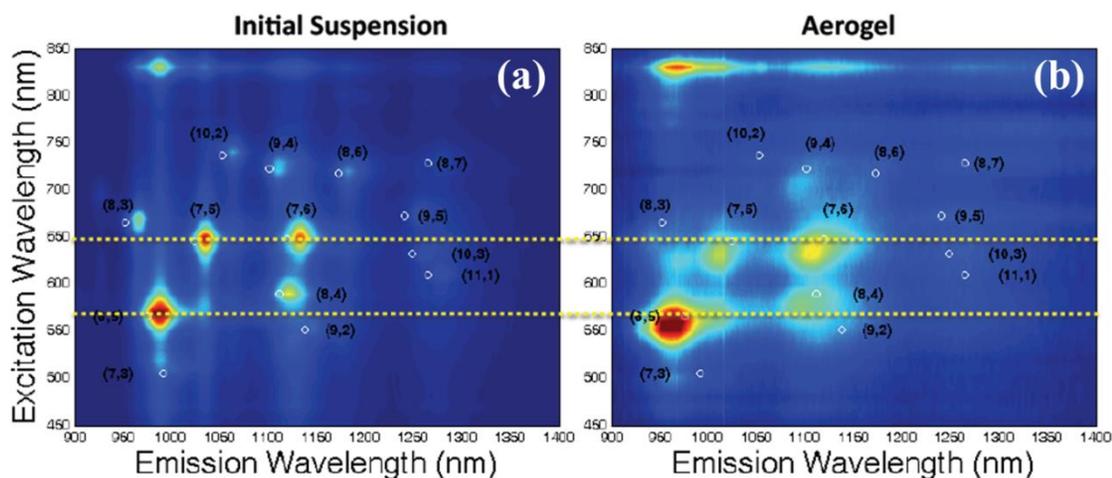


Figura I-18. Mapa de FL a) suspensión inicial de *SWNT/DOC* y b) aerogel de *SWNT* luego del secado supercrítico [73].

1.2.3.6 Impresión de tinta basado en NTC

Esta sección se ha dejado al final del capítulo en virtud de que discutiremos diferentes factores que pueden alterar la formación y propiedades de los materiales. Debido a que la impresión con *SWNT* es un tema relativamente nuevo, varios de los casos descritos a continuación son usando nanopartículas o polímeros como ejemplos. En primer lugar mencionaremos las diferentes tecnologías de impresión. En segundo lugar, discutiremos el impacto de la tinta con el sustrato, seguidamente el tipo de efecto de las partículas en un fluido cuando son depositadas sobre un sustrato (efecto aro de café). Posteriormente discutiremos los diferentes parámetros que influyen en la formación de un conjunto de gotas depositadas sobre un sustrato (formación de una línea continua) y concluiremos con las diferentes propiedades que han sido reportadas para impresiones de *SWNT* a partir de suspensiones.

En general, la impresión de tinta presenta grandes ventajas sobre las otras técnicas de preparación de deposiciones. En primer lugar, no es necesario un tratamiento previo sobre el sustrato a imprimir y la impresión puede ser lograda sobre sustratos con un área grande. Esto permite que el proceso de impresión sea más rápido y de bajo costo. En segundo lugar, esta técnica permite la deposición de múltiples materiales durante la preparación del material, sustituyendo el cartucho de impresión. A la fecha diversas partículas han sido empleadas tales como: nanopartículas metálicas, polímeros conductores, metales, cerámicas [77], nanotubos de carbono y grafeno [78]. Por último, la cantidad de material depositado puede ser controlada y por ende, se pueden imprimir múltiples capas con facilidad.

En la actualidad, hay dos tipos de tecnología de impresión de tinta, conocidas como impresión continua e impresión no continua. En la primera (**figura I-19a**), el sistema suministra un flujo continuo de gotas de tinta. Estas gotas son cargadas en el orificio de salida del cabezal y luego son desviadas por la presencia de un voltaje generado por dos placas paralelas. El voltaje de estas placas determina si la gota será depositada sobre el sustrato o por el contrario reciclada a través de un recipiente.

El segundo tipo es la impresión de gota no continua, es decir, la expulsión de la gota es lograda solamente cuando es requerida. En este tipo de impresión la gota pasa por un orificio que se encuentra bajo la influencia de un campo eléctrico externo. La expulsión de la tinta puede ser lograda de dos modos diferentes: la primera es a través de un sistema térmico (**figura I-19b**), equipada con una película delgada resistiva, la cual es calentada pasando una corriente a través de ella causando que la tinta se caliente y crea burbujas generando una presión que permite expulsar la gota.

La segunda es a través de un sistema gobernado por un piezoeléctrico (**figura I-19c**). Cuando el voltaje es aplicado en el piezo, este se deforma y causa un incremento en la presión, generando una fuerza y permitiendo que la gota sea expulsada del cabezal.

Actualmente, la tecnología del piezoeléctrico es favorable con respecto a la térmica debido a que esta tecnología puede trabajar a temperatura ambiente, a una alta

frecuencia de expulsión de gotas (rapidez de impresión) y un bajo desperdicio de la tinta. Otra de las ventajas es el control y tamaño de la gota expulsada por el cabezal.

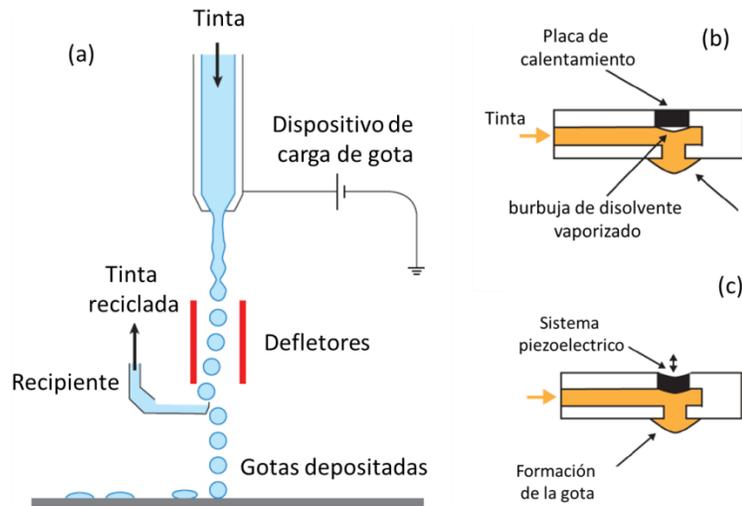


Figura I-19. Tipos de tecnología de impresión de tinta. a) continuo. b) no continuo usando un sistema térmico. c) no continuo usando un sistema piezoeléctrico [79].

A pesar de que la técnica de impresión de tinta tiene sus grandes ventajas, también posee sus desventajas, siendo la principal su proceso de preparación. En general, la viscosidad y tensión superficial de la tinta deben ser controladas. Otro de los problemas presentes es la incorporación de nanomateriales en una tinta, por ejemplo, nanotubos de carbono.

1.2.3.6.1 Impacto de la tinta sobre el sustrato

El proceso de impacto de una gota líquida sobre una superficie ha sido reportado por varios autores [80, 81]. Generalmente este proceso ocurre en tres etapas: *i*) la gota cae sobre el sustrato. *ii*) el diámetro de la gota se expande en un orden de magnitud con respecto al de la gota en el aire (propagación inercial) y *iii*) el fluido se estabiliza luego de un rebote inicial y una serie de oscilaciones inerciales que son atenuadas por la viscosidad de la muestra. La **figura I-20** ilustra el impacto de una gota de agua donde se reflejan los tres procesos de retención. Estudios recientes muestran que la propagación de la gota y su forma final depende fuertemente de su viscosidad [82].

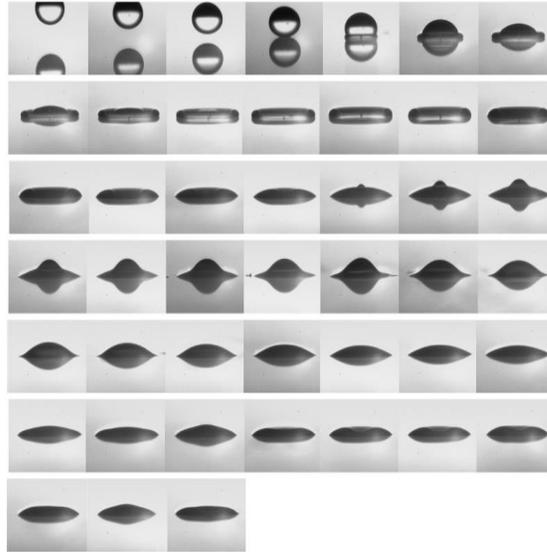


Figura I-20. Impacto de una gota de agua sobre un sustrato. Tres etapas sucesivas gobiernan la formación de la gota sobre el sustrato [81].

Una vez lograda la fase de impacto, penetración y/o absorción de la tinta en el sustrato, es cuando la evaporación del líquido se lleva a cabo. En el caso de solventes y suspensiones el proceso de secado influye sobre la morfología de la película y sobre la distribución de las partículas suspendidas en la línea impresa [83]. De hecho, el fenómeno que permite que las partículas se depositen preferiblemente sobre el borde de la gota seca es comúnmente llamado aro de café (*coffee ring*, en inglés) y fue descrito por Deegan y colaboradores [84, 85]. Un esquema de este efecto es mostrado en la **figura I-21a** y se describe en tres etapas:

- i) la gota impacta sobre el sustrato y se expande hasta tener un diámetro constante.
- ii) La evaporación del agua se lleva a cabo, la cual es mucho más rápida en el borde de la gota con respecto al centro de la misma.
- iii) Un flujo va desde el centro hacia el borde la gota, empujando las partículas y depositándolas en el borde de la gota mientras el solvente se evapora.

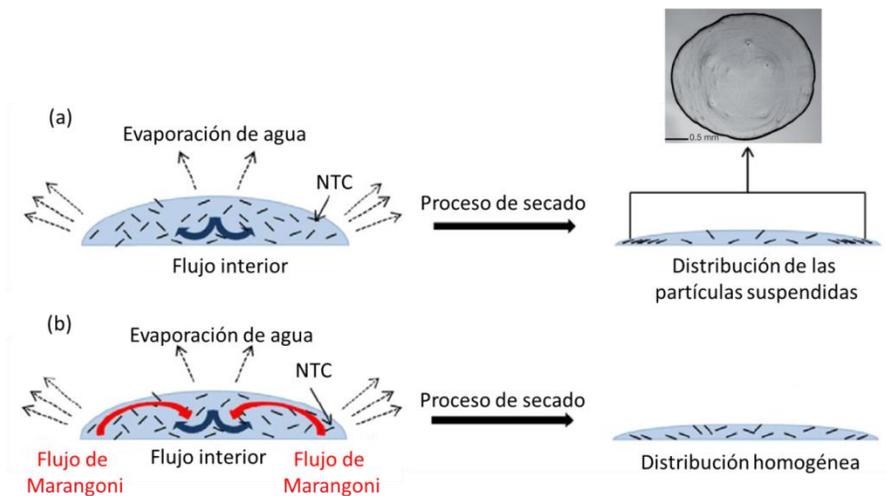


Figura I-21. a) *Esquemización del proceso de formación del aro de café durante el secado de una suspensión de nanotubos.* b) *Esquemización del proceso de formación homogénea de una suspensión cuando el flujo de Marangoni se lleva a cabo* [86, 87].

Este efecto de aro de café puede desfavorecer el rendimiento de dispositivos en el campo de la electrónica. Con el fin de mejorar la homogeneidad del material impreso, es necesario agregar a la suspensión inicial un solvente que tenga un alto punto de fusión y una tensión superficial baja. De esta manera, el aro de café se ve amortiguado debido a la existencia de un nuevo flujo con dirección opuesta al flujo interno permitiendo que las partículas se distribuyan de forma homogénea (**figura I-21b**) [88, 89].

1.2.3.6.2 Influencia de parámetros en la impresión de tinta

Para lograr la expulsión y formación de una gota se deben ajustar una serie de parámetros, tales como: forma de impulsión de onda y voltaje del piezoeléctrico, temperatura del cartucho, viscosidad y tensión superficial de la tinta. Estos parámetros deben ser ajustados correctamente para lograr expulsar una gota de forma esférica y sin la presencia de gotas secundarias, comúnmente llamadas “gotas tipo satélites”.

Asimismo, para la formación de una línea de impresión, hay otra serie de parámetros que deben ser controlados: propiedades del sustrato y paso (distancia entre dos gotas sucesivas). En este sentido, Soltman y colaboradores estudiaron la relación entre la temperatura del sustrato y la distancia entre gotas sucesivas (paso) del material para obtener una línea uniforme [90].

En la **figura I-22(a-e)** se observan los diferentes comportamientos etiquetados como: (a) gotas individuales. (b) línea ondulada. (c) línea uniforme. (d) línea abultada. (e) gotas superpuestas. El efecto más significativo fue observado variando el paso y manteniendo el substrato a una temperatura de 20°C. Si se imprimen gotas muy separadas para interactuar (más de dos veces el radio de una gota) el resultados será la impresión de gotas periódicas, como se observa en la **figura I-22a**.

Al aumentar el paso, las gotas comienzan a superponerse y se fusionan, pero conservan sus líneas de contacto redondas, por lo que genera una línea ondulada (**figura I-22b**). El ancho de estas líneas son generalmente más delgadas con respecto al diámetro de una gota y esto se debe a que durante la fusión hay un fluido que se va expandiendo. A medida que el paso se hace más pequeño, la línea llega a ser completamente recta e incluso con un ancho aún más pequeño (**figura I-22c**), pero cuando es excesivamente pequeña, se llega a obtener líneas rectas pero con bultos periódicos causados por un exceso de material sobre la línea (**figura I-22d**).

Otro comportamiento puede ser observado si se mantiene un paso pequeño y se aumenta la temperatura del substrato de tal manera que el tiempo de evaporación de una sola gota sea menor que el tiempo en ser expulsada la siguiente gota. En este caso, cada gota se seca individualmente, lo que genera una superposición de las mismas. Este tipo de comportamiento fue etiquetado como gotas superpuestas. Adicionalmente, los autores encontraron que hay una mayor tendencia a formar un efecto aro de café cuando la temperatura del substrato es alta, esto se debe a que existe una evaporación más rápida de la tinta sobre el borde de la línea lo que genera un mayor flujo de partículas desde el centro hasta el borde.

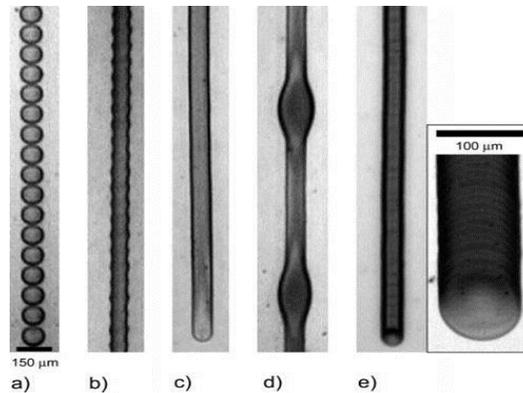


Figura I-22. Ejemplos de diferentes comportamientos de líneas impresión. a) gotas individuales. b) línea ondulada. c) línea uniforme. d) línea abultada. e) gotas superpuestas [90].

La impresión de tinta usando NTC ha sido un tema de investigación reciente, a partir del 2005. De hecho, pocos autores han estudiado la influencia y organización de los NTC una vez realizado el proceso de impresión. Por ejemplo, Denneulin y colaboradores han comparado la morfología de los patrones impresos para: para una suspensión de *SWNT* funcionalizados y *SWNT* dispersados en *PDOT:PSS* [87]. Los autores demostraron que solamente la dispersión de *SWNT* funcionalizados permite obtener una deposición más homogénea (**figura I-23(a-b)**). Además de la homogeneidad obtenida para la dispersión de *SWNT* resalta la mayor cantidad de materia sobre el borde de la línea con respecto al centro. Esta distribución específica es explicada por la formación del aro de café, el cual en este caso, podríamos llamar línea de café pero siguiendo el mismo principio.

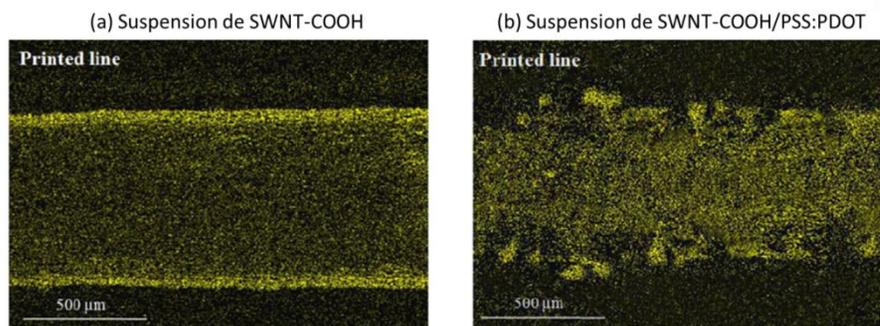


Figura I-23. Mapas de espectroscopia de energía disipativa para una suspensión de: a) *SWNT-COOH* y b) *SWNT-COOH/PDOT:PSS* [87].

En este mismo trabajo se reportan medidas del orden orientacional de los *SWNT* dentro de la línea [87]. Los autores reportaron diferentes comportamientos: en el centro los nanotubos están distribuidos aleatoriamente, cerca del borde observaron que los nanotubos están orientados perpendicularmente a la línea de impresión y en el borde, los nanotubos están orientados paralelamente a la línea de impresión (**figura I-24**). Asimismo, los autores proponen que esta orientación es explicada a través de un sistema hidrodinámico, es decir, debido al flujo inducido debido al efecto del aro de café. Este estudio ya había sido realizado por Li y colaboradores, depositando gotas de suspensiones de nanotubos sobre un substrato de vidrio [91]. Los autores observaron que los nanotubos son desplazados hacia el borde de la línea, siguiendo la dirección del flujo interno, generando una orientación cerca del borde la línea, mientras que cuando llegan al borde, los nanotubos se apilan y cambian su dirección para minimizar la tensión superficial del sistema.

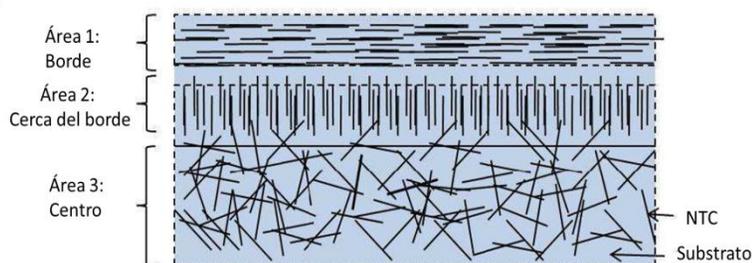


Figura I-24. *Esquema sobre las diferentes orientaciones de los NTC dependiendo de su ubicación. En el área 1 y 2, los SWNT están orientados paralelamente y perpendicularmente a la línea impresa, respectivamente. Mientras que en el área 3, los SWNT están distribuidos aleatoriamente [87].*

Recientemente Beyer y colaboradores reportaron la alineación de *SWNT* usando esta misma la técnica [92]. Sin embargo, los autores reportaron la orientación de los nanotubos controlando la velocidad de impresión y el tiempo de secado. Esta orientación es lograda debido a un comportamiento de tipo cristalino líquido intrínseco para suspensiones concentradas de *SWNT*. En la **figura I-25** se observa un esquema que representa el comportamiento de la evaporación del solvente mientras se van imprimiendo más nanotubos sobre la misma línea.

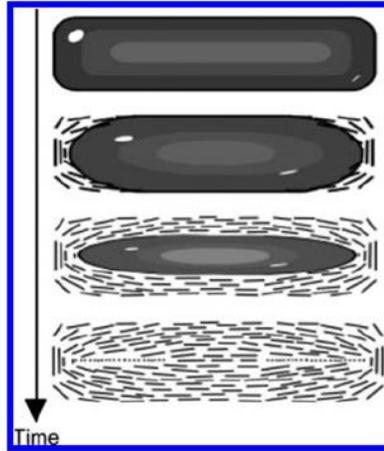


Figura I-25. Esquema que representa la observación experimental del comportamiento de evaporación de una línea de inyección de tinta impresa y como consecuencia la orientación de los nanotubos [92].

1.2.3.6.3 Propiedades eléctricas de materiales preparados por impresión de tinta

Luego de los primeros materiales basados en NTC preparados a partir de la técnica de impresión [93, 94], numerosos grupos de investigación se han enfocado en la preparación de películas conductoras con interesantes propiedades eléctricas usando la impresión de tinta. En este sentido, se demostró que para lograr películas altamente conductoras es necesario imprimir varias capas de NTC, es decir, la conductividad aumentará considerablemente debido a que cada capa adicional de nanotubos permite conectar más nanotubos y en adición acercarse más al umbral de percolación. En la **figura I-26** se comparan la resistencia normalizada de los nanotubos en función del número de capas impresas obtenidas por 3 diferentes grupos de investigación [78, 93, 95]. Estos resultados evidencia la importancia del número de capas al momento de fabricar películas altamente conductoras. La más baja resistencia ha sido reportada por Chen y colaboradores, con un valor de $78 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ para un total de 200 capas [96]. Sin embargo, recientemente otros autores han logrado medir una resistencia de $760 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ con un total de 12 impresiones [97].

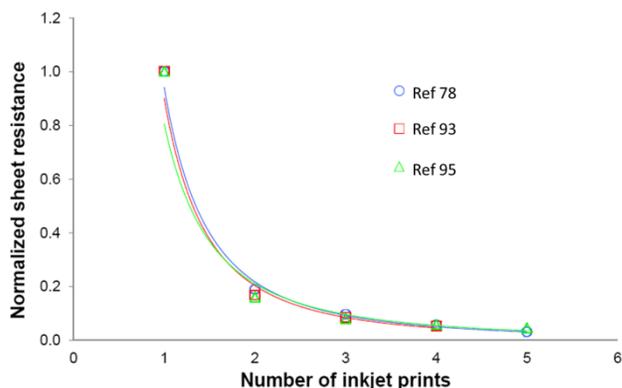


Figura I-26. Resistencia normalizada en función del número de capas impresas [78].

Finalmente, la conductividad de estos materiales no solamente depende del número de capas impresas. Hecht y colaboradores demostraron que la conductividad es mayor cuando la longitud de los nanotubos incrementa [71] y Alshammari y colaboradores reportaron un incremento del 55% en la conductividad cuando los NTC están alineados por la presencia de un campo magnético [98].

Bibliografía

1. Kroto, H.W., J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *C 60: buckminsterfullerene*. Nature, 1985. **318**(6042): p. 162-163.
2. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
3. Radushkevich, L. and V. Lukyanovich, *O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte*. Zurn Fisic Chim, 1952. **26**: p. 88-95.
4. Bethune, D., C. Kiang, M. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*. 1993.
5. Iijima, S. and T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, 1993. **363**(6430): p. 603-605.
6. Novoselov, K.S., A.K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva and A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*. science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
7. Hirsch, A., *The era of carbon allotropes*. Nature materials, 2010. **9**(11): p. 868-871.
8. Hafner, J.H., M.J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, K.A. Smith and R.E. Smalley, *Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles*. Chemical Physics Letters, 1998. **296**(1): p. 195-202.
9. Bronikowski, M.J., P.A. Willis, D.T. Colbert, K. Smith and R.E. Smalley, *Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2001. **19**(4): p. 1800-1805.
10. Nikolaev, P., *Gas-phase production of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide: a review of the HiPco process*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2004. **4**(4): p. 307-316.
11. Gao, G., T. Cagin and W.A. Goddard III, *Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes*. Nanotechnology, 1998. **9**(3): p. 184.
12. Li, F., H. Cheng, S. Bai, G. Su and M. Dresselhaus, *Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes*. Applied physics letters, 2000. **77**(20): p. 3161-3163.

13. Yu, M.-F., B.S. Files, S. Arepalli and R.S. Ruoff, *Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties*. Physical review letters, 2000. **84**(24): p. 5552.
14. Coleman, J.N., U. Khan, W.J. Blau and Y.K. Gun'ko, *Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. Carbon, 2006. **44**(9): p. 1624-1652.
15. Itkis, M.E., F. Borondics, A. Yu and R.C. Haddon, *Bolometric infrared photoresponse of suspended single-walled carbon nanotube films*. Science, 2006. **312**(5772): p. 413-416.
16. Reich, S., C. Thomsen and J. Maultzsch, *Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties*. 2008: John Wiley & Sons.
17. Oudjedi, L., *Méthodes d'Absorption pour la Microscopie de Nano-Objets Individuels*. 2012, Université de Bordeaux 1: Bordeaux. p. 152.
18. Peter, Y.Y., *Fundamentals of semiconductors*, in *Dept. Physics, University of California, Berkeley*. 1996, Springer: Berlin Heidelberg.
19. Avouris, P., Z. Chen and V. Perebeinos, *Carbon-based electronics*. Nature nanotechnology, 2007. **2**(10): p. 605-615.
20. Van Hove, L., *The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal*. Physical Review, 1953. **89**(6): p. 1189.
21. Mintmire, J. and C. White, *Universal density of states for carbon nanotubes*. Physical Review Letters, 1998. **81**(12): p. 2506.
22. Vialla, F., *Interaction entre les nanotubes de carbone et leus environnement physico-chimique: vers un contrôle des propriétés optiques*, in *École Doctorale 107 : Physique de la région Parisienne*. 2014, Université Pierre et Marie Curie: Paris. p. 1-184.
23. Balents, L. and M.P. Fisher, *Correlation effects in carbon nanotubes*. Physical Review B, 1997. **55**(18): p. R11973.
24. Kataura, H., Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, *Optical properties of single-wall carbon nanotubes*. Synthetic Metals, 1999. **103**(1): p. 2555-2558.
25. Saito, R., G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. Vol. 4. 1998: World Scientific.
26. Jorio, A., C. Fantini, M. Pimenta, R. Capaz, G.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi and A. Grüneis, *Resonance Raman spectroscopy (n, m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes*. Physical Review B, 2005. **71**(7): p. 075401.
27. Crochet, J., M. Clemens and T. Hertel, *Quantum yield heterogeneities of aqueous single-wall carbon nanotube suspensions*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(26): p. 8058-8059.
28. Huang, L., H.N. Pedrosa and T.D. Krauss, *Ultrafast ground-state recovery of single-walled carbon nanotubes*. Physical review letters, 2004. **93**(1): p. 017403.
29. Barros, E.B., R.B. Capaz, A. Jorio, G.G. Samsonidze, A.G. Souza Filho, S. Ismail-Beigi, C.D. Spataru, S.G. Louie, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Selection rules for one-and two-photon absorption by excitons in carbon nanotubes*. Physical Review B, 2006. **73**(24): p. 241406.
30. Santos, S.M., *Optical spectroscopy of bound excitonic states in single walled carbon nanotubes*. 2012, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
31. Maultzsch, J., R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. Strano, C. Thomsen and C. Lienau, *Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence*. Physical Review B, 2005. **72**(24): p. 241402.
32. Wang, F., G. Dukovic, L.E. Brus and T.F. Heinz, *The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons*. Science, 2005. **308**(5723): p. 838-841.
33. Doorn, S.K., P.T. Araujo, K. Hata and A. Jorio, *Excitons and exciton-phonon coupling in metallic single-walled carbon nanotubes: Resonance Raman spectroscopy*. Physical Review B, 2008. **78**(16): p. 165408.
34. Wang, F., D.J. Cho, B. Kessler, J. Deslippe, P.J. Schuck, S.G. Louie, A. Zettl, T.F. Heinz and Y.R. Shen, *Observation of excitons in one-dimensional metallic single-walled carbon nanotubes*. Physical review letters, 2007. **99**(22): p. 227401.
35. Turrell, G. and J. Corset, *Raman microscopy: developments and applications*. 1996: Academic Press.
36. Dresselhaus, M., G. Dresselhaus, A. Jorio, A. Souza Filho and R. Saito, *Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes*. Carbon, 2002. **40**(12): p. 2043-2061.

37. Thomsen, C. and S. Reich, *Raman scattering in carbon nanotubes*, in *Light Scattering in Solid IX*. 2007, Springer. p. 115-234.
38. Rols, S., A. Righi, L. Alvarez, E. Anglaret, R. Almairac, C. Journet, P. Bernier, J. Sauvajol, A. Benito and W. Maser, *Diameter distribution of single wall carbon nanotubes in nanobundles*. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 2000. **18**(2): p. 201-205.
39. Fantini, C., A. Jorio, M. Souza, M. Strano, M. Dresselhaus and M. Pimenta, *Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant Raman spectroscopy: Environment and temperature effects*. Physical review letters, 2004. **93**(14): p. 147406.
40. Basu-Dutt, S., M.L. Minus, R. Jain, D. Nepal and S. Kumar, *Chemistry of Carbon Nanotubes for Everyone*. Journal of Chemical Education, 2011. **89**(2): p. 221-229.
41. Rinzler, A., J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. Huffman, F. Rodriguez-Macias, P. Boul, A.H. Lu, D. Heymann and D. Colbert, *Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1998. **67**(1): p. 29-37.
42. Jorio, A., G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*. Vol. 111. 2008: Springer.
43. O'Connell, M.J., 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, 2002. **297**(5581): p. 593-6.
44. Bachilo, S.M., 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, 2002. **298**(5602): p. 2361-2366.
45. Reich, S., J. Maultzsch, C. Thomsen and P. Ordejon, *Tight-binding description of graphene*. Physical Review B, 2002. **66**(3): p. 035412.
46. Bahr, J.L., J. Yang, D.V. Kosynkin, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley and J.M. Tour, *Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: a bucky paper electrode*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(27): p. 6536-6542.
47. Yurekli, K., C.A. Mitchell and R. Krishnamoorti, *Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(32): p. 9902-9903.
48. Moore, V.C., M.S. Strano, E.H. Haroz, R.H. Hauge, R.E. Smalley, J. Schmidt and Y. Talmon, *Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants*. Nano Letters, 2003. **3**(10): p. 1379-1382.
49. Wenseleers, W., I.I. Vlasov, E. Goovaerts, E.D. Obraztsova, A.S. Lobach and A. Bouwen, *Efficient Isolation and Solubilization of Pristine Single-Walled Nanotubes in Bile Salt Micelles*. Advanced Functional Materials, 2004. **14**(11): p. 1105-1112.
50. Lin, S. and D. Blankschtein, *Role of the bile salt surfactant sodium cholate in enhancing the aqueous dispersion stability of single-walled carbon nanotubes: a molecular dynamics simulation study*. The Journal of Physical Chemistry B, 2010. **114**(47): p. 15616-15625.
51. Arnold, M.S., A.A. Green, J.F. Hulvat, S.I. Stupp and M.C. Hersam, *Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation*. Nature nanotechnology, 2006. **1**(1): p. 60-65.
52. Seo, J.-W.T., N.L. Yoder, T.A. Shastry, J.J. Humes, J.E. Johns, A.A. Green and M.C. Hersam, *Diameter Refinement of Semiconducting Arc Discharge Single-Walled Carbon Nanotubes via Density Gradient Ultracentrifugation*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013. **4**(17): p. 2805-2810.
53. Liu, H., D. Nishide, T. Tanaka and H. Kataura, *Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography*. Nature communications, 2011. **2**: p. 309.
54. Shankar, A., J. Mittal and A. Jagota, *Binding between DNA and Carbon Nanotubes Strongly Depends upon Sequence and Chirality*. Langmuir, 2014. **30**(11): p. 3176-3183.
55. Tu, X., S. Manohar, A. Jagota and M. Zheng, *DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes*. Nature, 2009. **460**(7252): p. 250-253.
56. Subbaiyan, N.K., S. Cambre, A.N.G. Parra-Vasquez, E.H. Haroz, S.K. Doorn and J.G. Duque, *Role of Surfactants and Salt in Aqueous Two-Phase Separation of Carbon Nanotubes toward Simple Chirality Isolation*. ACS nano, 2014. **8**(2): p. 1619-1628.

57. Kaempgen, M., G. Duesberg and S. Roth, *Transparent carbon nanotube coatings*. Applied Surface Science, 2005. **252**(2): p. 425-429.
58. Manivannan, S., J.H. Ryu, H.E. Lim, M. Nakamoto, J. Jang and K.C. Park, *Properties of surface treated transparent conducting single walled carbon nanotube films*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2010. **21**(1): p. 72-77.
59. Venet, C., C. Pearson, A. Jombert, M. Mabrook, D. Zeze and M. Petty, *The morphology and electrical conductivity of single-wall carbon nanotube thin films prepared by the Langmuir–Blodgett technique*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. **354**(1): p. 113-117.
60. Wu, Z., Z. Chen, X. Du, J.M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J.R. Reynolds, D.B. Tanner and A.F. Hebard, *Transparent, conductive carbon nanotube films*. Science, 2004. **305**(5688): p. 1273-1276.
61. Zamora-Ledezma, C., C. Blanc, M. Maugey, C. Zakri, P. Poulin and E. Anglaret, *Anisotropic thin films of single-wall carbon nanotubes from aligned lyotropic nematic suspensions*. Nano letters, 2008. **8**(12): p. 4103-4107.
62. Okimoto, H., T. Takenobu, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Shimotani, H. Kataura and Y. Iwasa, *Tunable Carbon Nanotube Thin-Film Transistors Produced Exclusively via Inkjet Printing*. Advanced Materials, 2010. **22**(36): p. 3981-3986.
63. Vigolo, B., A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier and P. Poulin, *Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes*. Science, 2000. **290**(5495): p. 1331-1334.
64. Hamed, M.M., A. Hajian, A.B. Fall, K. Håkansson, M. Salajkova, F. Lundell, L. Wågberg and L.A. Berglund, *Highly Conducting, Strong Nanocomposites Based on Nanocellulose-Assisted Aqueous Dispersions of Single-Wall Carbon Nanotubes*. ACS nano, 2014. **8**(3): p. 2467-2476.
65. Zamora-Ledezma, C., L. Añez, J. Primera, P. Silva, S. Etienne-Calas and E. Anglaret, *Photoluminescent single wall carbon nanotube–silica composite gels*. Carbon, 2008. **46**(9): p. 1253-1255.
66. Sun, D.-m., M.Y. Timmermans, Y. Tian, A.G. Nasibulin, E.I. Kauppinen, S. Kishimoto, T. Mizutani and Y. Ohno, *Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits*. Nature nanotechnology, 2011. **6**(3): p. 156-161.
67. Hu, L., D. Hecht and G. Grüner, *Percolation in transparent and conducting carbon nanotube networks*. Nano Letters, 2004. **4**(12): p. 2513-2517.
68. Diaz, O.O., J.A. Aguiar, L.L. Carreño, F. Pérez, J. Roa-Rojas and D.L. Téllez, *No universalidad del transporte eléctrico en compósitos*. Revista Colombiana d Física, 2003. **35**(2).
69. Stauffer, D. and A. Aharony, *Introduction to percolation theory*. 1991: Taylor and Francis.
70. Stadermann, M., S. Papadakis, M. Falvo, J. Novak, E. Snow, Q. Fu, J. Liu, Y. Fridman, J. Boland and R. Superfine, *Nanoscale study of conduction through carbon nanotube networks*. Physical Review B, 2004. **69**(20): p. 201402.
71. Hecht, D., L. Hu and G. Gruner, *Conductivity scaling with bundle length and diameter in single walled carbon nanotube networks*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(13): p. 133112-133112-3.
72. Zamora-Ledezma, C., C. Blanc, N. Puech, M. Maugey, C. Zakri, E. Anglaret and P. Poulin, *Conductivity anisotropy of assembled and oriented carbon nanotubes*. Physical Review E, 2011. **84**(6): p. 062701.
73. Duque, J.G., C.E. Hamilton, G. Gupta, S.A. Crooker, J.J. Crochet, A. Mohite, H. Htoon, K.A.D. Obrey, A.M. Dattelbaum and S.K. Doorn, *Fluorescent single-walled carbon nanotube aerogels in surfactant-free environments*. ACS nano, 2011. **5**(8): p. 6686-6694.
74. Kim, Y., N. Minami and S. Kazaoui, *Highly polarized absorption and photoluminescence of stretch-aligned single-wall carbon nanotubes dispersed in gelatin films*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(7): p. 073103.
75. Leeuw, T.K., D.A. Tsyboulski, P.N. Nikolaev, S.M. Bachilo, S. Arepalli and R.B. Weisman, *Strain measurements on individual single-walled carbon nanotubes in a polymer host: structure-dependent spectral shifts and load transfer*. Nano letters, 2008. **8**(3): p. 826-831.
76. Zamora-Ledezma, C., C. Blanc and E. Anglaret, *Orientalional order of single-wall carbon nanotubes in stretch-aligned photoluminescent composite films*. Physical Review B, 2009. **80**(11): p. 113407.

77. Calvert, P., *Inkjet printing for materials and devices*. Chemistry of materials, 2001. **13**(10): p. 3299-3305.
78. Tortorich, R.P. and J.-W. Choi, *Inkjet printing of carbon nanotubes*. Nanomaterials, 2013. **3**(3): p. 453-468.
79. Petty, M.C., *Molecular electronics: from principles to practice*. Vol. 23. 2007: John Wiley & Sons.
80. Son, Y., C. Kim, D.H. Yang and D.J. Ahn, *Spreading of an inkjet droplet on a solid surface with a controlled contact angle at low Weber and Reynolds numbers*. Langmuir, 2008. **24**(6): p. 2900-2907.
81. van Dam, D.B. and C. Le Clerc, *Experimental study of the impact of an ink-jet printed droplet on a solid substrate*. Physics of Fluids (1994-present), 2004. **16**(9): p. 3403-3414.
82. Perelaer, J., P.J. Smith, E. van den Bosch, S.S. van Grootel, P.H. Ketelaars and U.S. Schubert, *The Spreading of Inkjet-Printed Droplets with Varying Polymer Molar Mass on a Dry Solid Substrate*. Macromolecular chemistry and physics, 2009. **210**(6): p. 495-502.
83. Lim, J.A., W.H. Lee, H.S. Lee, J.H. Lee, Y.D. Park and K. Cho, *Self-Organization of Ink-jet-Printed Triisopropylsilylethynyl Pentacene via Evaporation-Induced Flows in a Drying Droplet*. Advanced functional materials, 2008. **18**(2): p. 229-234.
84. Deegan, R.D., O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel and T.A. Witten, *Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops*. Nature, 1997. **389**(6653): p. 827-829.
85. Deegan, R.D., *Pattern formation in drying drops*. Physical Review E, 2000. **61**(1): p. 475.
86. Yunker, P.J., T. Still, M.A. Lohr and A. Yodh, *Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions*. Nature, 2011. **476**(7360): p. 308-311.
87. Denneulin, A., J. Bras, F. Carcone, C. Neuman and A. Blayo, *Impact of ink formulation on carbon nanotube network organization within inkjet printed conductive films*. Carbon, 2011. **49**(8): p. 2603-2614.
88. Singh, M., H.M. Haverinen, P. Dhagat and G.E. Jabbour, *Inkjet printing—process and its applications*. Advanced materials, 2010. **22**(6): p. 673-685.
89. Hu, H. and R.G. Larson, *Marangoni effect reverses coffee-ring depositions*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(14): p. 7090-7094.
90. Soltman, D. and V. Subramanian, *Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect*. Langmuir, 2008. **24**(5): p. 2224-2231.
91. Li, Q., Y.T. Zhu, I.A. Kinloch and A.H. Windle, *Self-organization of carbon nanotubes in evaporating droplets*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(28): p. 13926-13930.
92. Beyer, S.T. and K. Walus, *Controlled orientation and alignment in films of single-walled carbon nanotubes using inkjet printing*. Langmuir, 2012. **28**(23): p. 8753-8759.
93. Fan, Z., T. Wei, G. Luo and F. Wei, *Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes-based ink*. Journal of materials science, 2005. **40**(18): p. 5075-5077.
94. Kordás, K., T. Mustonen, G. Tóth, H. Jantunen, M. Lajunen, C. Soldano, S. Talapatra, S. Kar, R. Vajtai and P.M. Ajayan, *Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes*. Small, 2006. **2**(8-9): p. 1021-1025.
95. Song, J.-W., J. Kim, Y.-H. Yoon, B.-S. Choi, J.-H. Kim and C.-S. Han, *Inkjet printing of single-walled carbon nanotubes and electrical characterization of the line pattern*. Nanotechnology, 2008. **19**(9): p. 095702.
96. Chen, P., H. Chen, J. Qiu and C. Zhou, *Inkjet printing of single-walled carbon nanotube/RuO₂ nanowire supercapacitors on cloth fabrics and flexible substrates*. Nano Research, 2010. **3**(8): p. 594-603.
97. Kwon, O.-S., H. Kim, H. Ko, J. Lee, B. Lee, C.-H. Jung, J.-H. Choi and K. Shin, *Fabrication and characterization of inkjet-printed carbon nanotube electrode patterns on paper*. Carbon, 2013. **58**: p. 116-127.
98. Alshammari, A., M. Shkunov and S.R.P. Silva, *Inkjet printed PEDOT: PSS/MWCNT nanocomposites with aligned carbon nanotubes and enhanced conductivity*. physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 2014. **8**(2): p. 150-153.

2 Materiales y Métodos

2.1 Nanotubos de carbono de pared simple

Durante el desarrollo de este trabajo se utilizaran nanotubos de carbono de una sola pared (*SWNT*), adquiridos comercialmente a partir de *Unidym*, los cuales son sintetizados empleando la técnica de descomposición de monóxido de carbono a altas presiones (*HiPCO*) [1]. Este método produce *SWNT* con diámetros aproximadamente entre 0,7-1,3 nm en la forma de paquetes de algunos nanómetros de diámetro [2-4], así como una cantidad importante (~35% en peso) de partículas de hierro, producto del residuo del catalizador empleado durante la síntesis. Estas impurezas catalíticas pueden ser parcialmente removidas empleando procesos de purificación que involucran tratamientos térmicos y oxidativos, denominados por lo general NTC-purificados [5]. En el presente trabajo, utilizaremos en su gran mayoría nanotubos brutos (*pristine*), sin embargo, varios experimentos fueron realizados con *SWNT* purificados. Asimismo, se usaron dos tipos de nanotubos adquiridos comercialmente a partir de *SouthWest NanoTechnologies*. Estos nanotubos fueron sintetizados utilizando la técnica CoMoCAT, que producen una distribución de diámetro inferior a los sintetizados por el método *HiPCO*, permitiendo obtener muestras con quiralidades específicas tales como las (6,5) o (7,6).

En las **figuras II-1a** y **II-1b**, se observan muestras fotográficas típicas de *SWNT* brutos y purificados, respectivamente. La principal diferencia es que los *SWNT* brutos vienen en forma de una masa húmeda mientras que los *SWNT* purificados vienen en forma de polvo. Para la verificación de la homogeneidad de los *SWNT* brutos se procedió a realizar micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET), permitiendo obtener una idea preliminar acerca de su morfología.

Para la obtención de imágenes por MEB se utilizó un porta muestra circular de aluminio, donde se colocó una cinta adhesiva doble cara, seguidamente los nanotubos fueron esparcidos cuidadosamente sobre la cinta. Esta muestra no necesito ningún tratamiento previo de metalización debido a que hay una mezcla de nanotubos semiconductores y metálicos haciendo contacto entre ellos, lo que genera una muestra conductora. Por su parte, para preparar las muestras para MET se depositó una gota de

una dispersión de nanotubos en sales biliares sobre rejillas huecas de carbón. Los detalles sobre el método de dispersión son descritos en las páginas siguientes de este capítulo.

Los resultados obtenidos son mostrados en la **figura II-1c** y **figura II-1d** para MEB y MET, respectivamente. La **Figura II-1c** muestra una alta densidad de *SWNT* aglomerados y en forma de paquetes, sin embargo, a esta escala no es posible observar las impurezas de los nanotubos. Esto se debe a que durante el estudio la magnificación era grande. Por otro lado, la **figura II-1d** muestra una micrografía MET de los mismos nanotubos, logrando apreciar puntos negros heterogéneos distribuidos en toda la muestra, los cuales, son atribuidos a las partículas de hierro (residuos catalíticos) proveniente de la síntesis de *SWNT*. Además, en toda la muestra se pueden distinguir distintos tamaños de paquetes de *SWNT* superiores a ~ 20 nm, sin embargo, dos magnificaciones mostradas sobre la misma micrografía permiten observar paquetes de *SWNT* del orden de $d_1=3$ nm y $d_2=4$ nm, el cual corresponden a una aglomeración de ~ 10 -12 nanotubos.

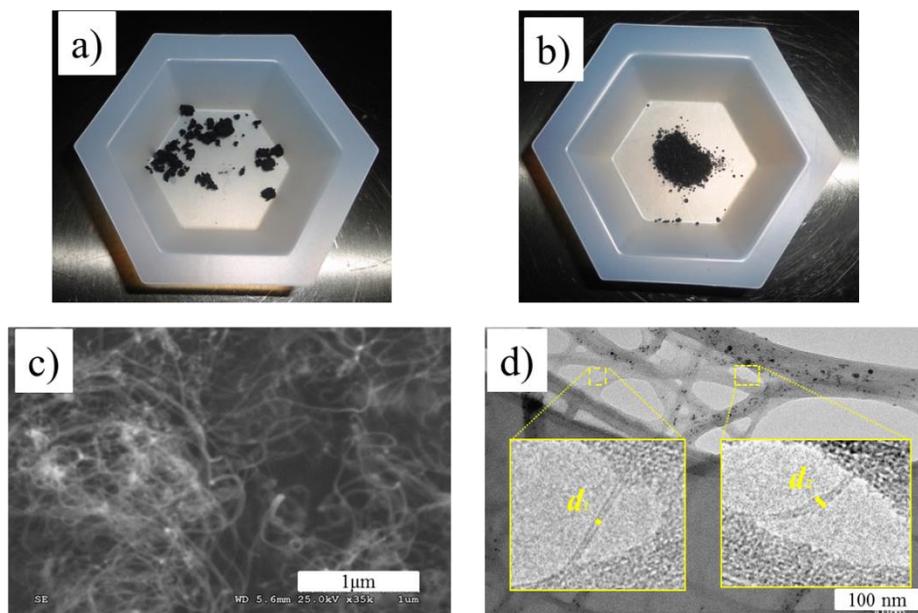


Figura II-1. Fotografía de *SWNT* a) brutos y b) purificados. Micrografía de *SWNT* brutos obtenidas por c) MEB y d) MET. Las barras de escalas corresponden a 1 μ m y 100 nm, respectivamente.

2.2 Dispersión de nanotubos de carbono

Como se mencionó en el capítulo 1, los nanotubos son prácticamente insolubles espontáneamente en agua o solventes. En efecto, una de las rutas empleadas en la

dispersión de NTC consiste en la funcionalización de las paredes, promoviendo su disolución y estabilización en fases líquidas. No obstante estos tratamientos producen modificaciones en su superficie, los cuales perturban en algunos casos sus posibles aplicaciones. Por ello, es necesario un compromiso entre los protocolos de dispersión y su vínculo con la aplicación final deseada.

En esta sección comenzaremos con la descripción de dispersiones de nanotubos en un medio acuoso asistido con surfactantes. Luego se detallará el procedimiento empleado para dispersar los nanotubos en polímeros hidrosolubles. Finalmente, se especificarán las diferentes técnicas experimentales usadas para la caracterización de estas suspensiones.

2.2.1 Dispersión directa (con surfactante o polímero)

Antes de describir el procedimiento para dispersar NTC en fases acuosas, es importante mencionar las características del surfactante que será empleado en el presente trabajo. Hemos escogido el uso de derivados de sales biliares (SB), específicamente una mezcla de 50% de colato de sodio y 50% de desoxicolato de sodio, adquiridos comercialmente a partir de *Fluka-Aldrich*. Este tensoactivo es un surfactante iónico, conocido en la literatura como uno de los mejores dispersantes de *SWNT* [6]. La estructura química de estas dos moléculas son mostradas en la **figura II-2**, donde se puede observar la principal diferencia entre ambas estructuras que consiste en la presencia de otro grupo OH adicional para el colato de sodio, responsable de aumentar la hidrofiliidad de la molécula. En nuestro caso, las soluciones acuosas de sales biliares fueron preparadas al 0,1% en peso en agua desionizada y colocada en un baño de ultrasonido por 5 minutos a temperatura ambiente.

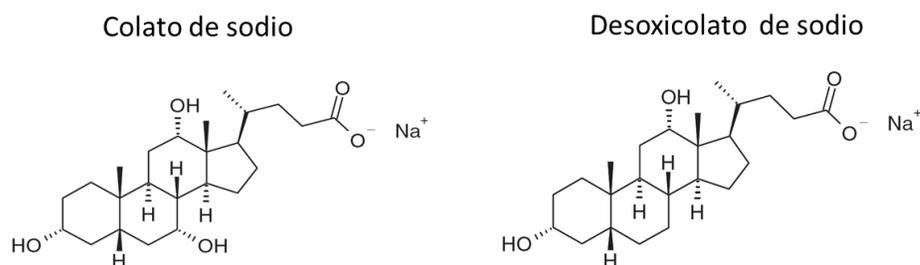


Figura II-2. Estructura química de: Colato de sodio (izquierda) y Desoxicolato de sodio (derecha).

En el caso de los polímeros, polivinilalcohol (*PVA*), polivinilpirolidona (*PVP*) y polietilenodioxitiofeno:poliestireno sulfonato de sodio (*PDOT:PSS*) fueron adquiridos comercialmente a partir de la compañía *Sigma Aldrich*. La masa molar de cada polímero es 120000-140000g/mol, 40000g/mol y 60000g/mol para *PVA*, *PVP* y *PDOT:PSS*, respectivamente. La estructura química de las moléculas es mostrada en la **figura II-3**. De forma similar al caso del tensoactivo, las soluciones poliméricas acuosas de *PVA* y *PVP* se llevaron a cabo preparando una solución en agua desionizada al 0,5% en peso. Luego, las soluciones fueron colocadas en agitación magnética a 90°C durante 2 horas. Por su parte, el *PDOT:PSS* es adquirido en solución con una concentración de 1,1% en peso y fue diluido hasta llegar a una concentración del 0,5% en peso.

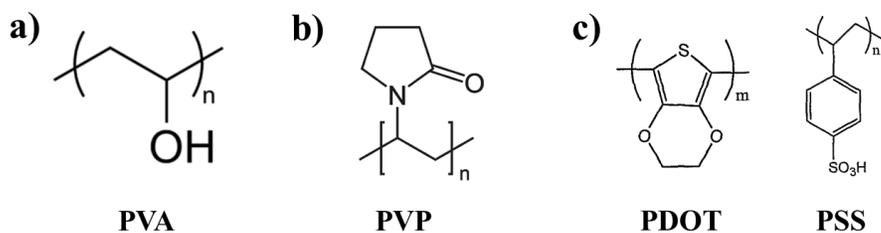


Figura II-3. Estructura química de las moléculas poliméricas hidrosolubles. a) *PVA*, b) *PVP* y c) *PDOT:PSS*.

Una vez obtenidas las soluciones acuosas de tensoactivo y polímeros, se procedió a preparar las suspensiones de *SWNT*, siguiendo el siguiente protocolo:

- i) Se agrega 0,1% en peso de *SWNT* (brutos o purificados) en la solución de surfactante o polímero.
- ii) Se coloca la suspensión en un baño de ultrasonido por 30 minutos a temperatura ambiente. Seguidamente, se somete la suspensión a un proceso de sonicación fuerte usando una sonda de sonicación de 3 mm de diámetro modelo *Vibra Cell 75455*, con una potencia de 60 W con pulsos de 1 segundo y separados por intervalos de descanso de 1 segundo, durante 1 hora. Durante el proceso de sonicación con sonda, el envase de la suspensión es sumergido en agua helada con el propósito de evitar calentamientos indeseados en la muestra por el efecto de la sonicación.

- iii) Se centrifuga la suspensión por 30 minutos a 2180g a temperatura ambiente, con el objetivo de separar los nanotubos individuales (o pequeños paquetes de nanotubos) de los grandes agregados, carbón amorfo y partículas catalíticas que aún están presentes en la suspensión.
- iv) Se conserva el sobrenadante obtenido luego de la centrifugación.

En la **figura II-4** se puede apreciar una esquematización del proceso de dispersión de NTC en un medio acuoso asistido con tensoactivo.

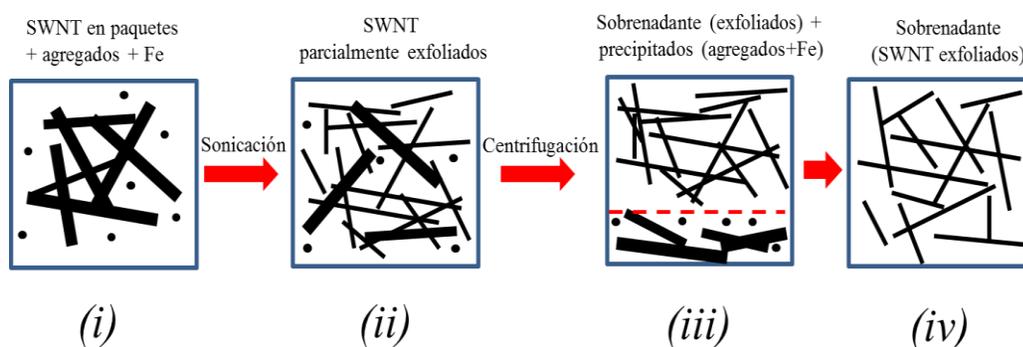


Figura II-4. Esquematización de las diferentes etapas para la preparación de suspensiones de SWNT en un medio acuoso.

2.2.2 Dispersión indirecta (método de diálisis)

Una dispersión indirecta corresponde a suspensiones híbridas de SWNT/(SB+polímero). Antes de continuar etiquetaremos los procesos para la comodidad del lector. En este sentido, a partir de este momento denominaremos **paso 1** a la preparación directa de la suspensión acuosa de los SWNT/SB (descrito en el párrafo anterior). El **paso 2** consistirá en una mezcla (a un volumen controlado) entre la solución polimérica y la suspensión de SWNT/SB. Para la obtención de estas soluciones híbridas, la mezcla SWNT/(SB+polímero) fue sometida a un proceso de sonicación en un baño de ultrasonido durante 30 minutos a temperatura ambiente y posteriormente centrifugada a 2180g durante 30 minutos a temperatura ambiente. Todo esto con el objetivo de conservar el sobrenadante. Estas suspensiones híbridas (**paso 2**) son caracterizadas empleando espectroscopias ópticas (absorbancia y FL) y/o sometidas a un tercer proceso designado como (**paso 3**). Este proceso consiste en colocar la suspensión híbrida (**paso 2**) en una membrana de diálisis (marca *Cellu Sep* con un tamaño de poro entre 12000-

14000). Seguidamente, la membrana fue colocada en un recipiente con agua desionizada a temperatura ambiente y sometida a agitación magnética durante 96 horas con el objetivo de eliminar el surfactante de la suspensión. El agua del recipiente fue cambiado cada 24 horas. Un esquema del proceso de diálisis es mostrado en la **figura II-5**. La eficiencia de la transferencia del surfactante de la suspensión a través de la membrana se controló midiendo la conductividad en el agua de la diálisis. Por último, estas suspensiones (**paso 3**) fueron centrifugadas a 2180g durante 30 minutos a temperatura ambiente antes de ser caracterizadas por absorbancia y FL.

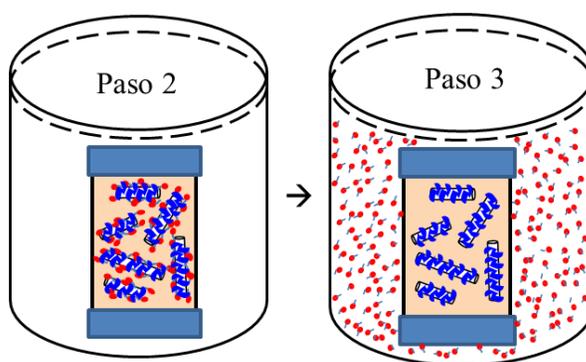


Figura II-5. Esquema del proceso de diálisis para eliminar el surfactante de la suspensión y dispersar los SWNT con el polímero.

2.2.3 Caracterización de las dispersiones

La homogeneidad macroscópica de las suspensiones fue caracterizada empleando un microscopio óptico, mientras que la distribución de tamaños de los nanotubos fue llevada a cabo usando microscopía electrónica de transmisión. Por su parte, el estudio de la individualización de los SWNT fue obtenida a partir de: absorción óptica, espectroscopia Raman/FL y mapa de FL. En esta sección explicaremos los principios básicos de estas técnicas experimentales y los detalles técnicos empleados en cada una de ellas.

2.2.3.1 Microscopio óptico

Una vez preparada la dispersión de nanotubos con SB, se verificó la dispersión de SWNT en la suspensión, es decir, que no tengan agregados de SWNT visibles al ojo humano. Luego, se evaluó la agregación de los SWNT (floculación) en función del tiempo. En nuestro caso, se observó que las muestras son estables durante meses.

Posteriormente, las suspensiones fueron observadas en un microscopio óptico de transmisión. La **figura II-6a** muestra una fotografía típica correspondiente a la suspensión de *SWNT/SB* al 0,1% en peso y sonicada en un baño de ultrasonido durante 30 minutos. Este proceso es insuficiente para dispersar los *SWNT*, conduciendo a grandes paquetes agregados de *SWNT* tal y como se observan en la imagen. Por su parte, la **figura II-6b** muestra una micrografía de la misma muestra pero bajo sonicación fuerte durante 1 hora y centrifugada a 2180g durante 30 minutos. En ella se observa agregados de *SWNT* pequeños del orden de 1-3 μm . Estos agregados son fácilmente removidos sometiendo la suspensión a un proceso de centrifugación adicional. La **figura II-6c** muestra una micrografía de la suspensión centrifugada a 18000g durante 30 minutos, donde se puede apreciar que la mayoría de los agregados que aún estaban presentes en la suspensión han sido removidos, permitiendo dejar solamente *SWNT* individualizados o en pequeños paquetes de nanotubos.

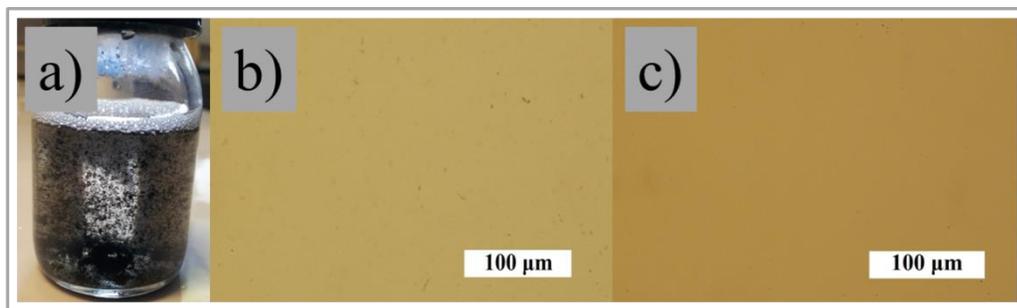


Figura II-6. a) Fotografía de una suspensión de *SWNT/SB* sonicada en un baño de ultrasonido durante 30 minutos. b) Micrografía de la suspensión sonicada durante 1 hora con sonda y centrifugada a 2180g durante 30 minutos. c) misma suspensión que b) pero centrifugada a 18000g durante 30 minutos.

2.2.3.2 Absorción óptica

En nanotubos, la absorción óptica es utilizada para estudiar las transiciones ópticas asociadas a un par de singularidades de van Hove [7]. Asimismo, es ampliamente utilizada para la determinación de la concentración de nanotubos en la suspensión [8, 9].

Las medidas experimentales fueron llevadas a cabo empleando un espectrómetro UV-Visible-Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR), modelo *CARY 5000*, equipado con dos lámparas que permite un rango de estudio entre 175 y 3300 nm. De 175 a 390 nm se utiliza una lámpara de deuterio y de 330 a 3300 nm se usa una de tungsteno. La **figura**

II-7 muestra un esquema típico de un espectrómetro. En esta configuración la luz se divide en dos haces. En primer lugar un haz pasa a través de una muestra referencia (recolectando el “100%” de transmisión de la luz) mientras que el otro haz pasa a través de la muestra en estudio. El protocolo empleado para medir la absorbancia es el siguiente:

- i) Se calibra el semi-espejo que separa el haz en dos utilizando la opción “zero” en el programa.
- ii) Se verifica el porcentaje de luz que atraviesa a cada compartimiento (sin muestras) en modo *baseline* del espectrómetro en el rango 300-1400 nm.
- iii) Se coloca la suspensión de *SWNT* en una cubeta de cuarzo de 10 mm. Mientras que la muestra de referencia (agua + surfactante o polímero) se coloca en una cubeta de cuarzo idéntica.
- iv) Se colocan las dos cubetas (suspensión y referencia) en el espectrómetro (**figura II-7**) y se registra el espectro en el rango de 300-1400 nm. Con este método se elimina principalmente la reflexión de la luz por parte de la cubeta y la absorción del solvente.
- v) Finalmente, el programa del equipo realiza la diferencia entre las dos absorbancias ($A_{Muestra} - A_{referencia}$), obteniendo la extinción (absorción + difusión) correspondiente a la suspensión. En nuestro caso, la absorción proviene de los *SWNT*, del plasmón y de las impurezas, mientras que la difusión proviene de los *SWNT* y partículas que estén presentes en la suspensión.

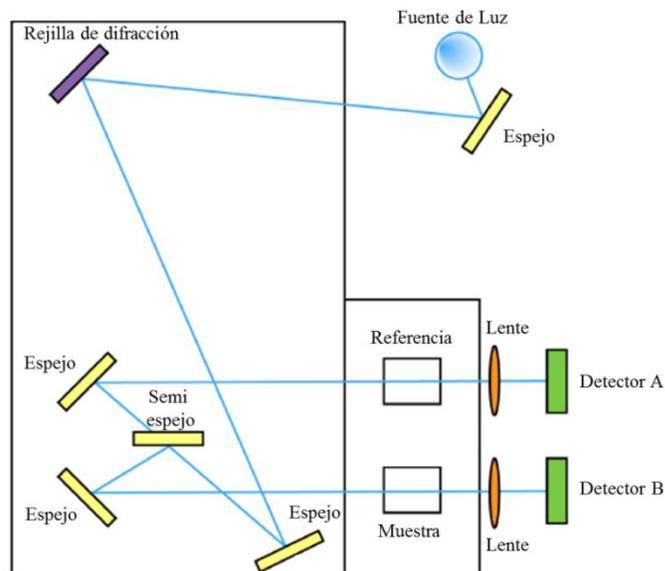


Figura II-7. Diagrama de un espectrómetro UV-Vis-NIR mostrando sus componentes internos. Este equipo permite tomar el espectro de la muestra referencia y de la muestra al mismo tiempo debido a la división del haz.

Con la idea de comparar nuestros resultados con la literatura, la **figura II-8** muestra un espectro típico de *SWNT/BS* en el rango 3,10-0,95 eV (400-1300 nm), el cual se encuentra en buen acuerdo con lo reportado en la literatura [10]. Detallando el espectro, observamos que los picos corresponden a *SWNT* con diferentes quiralidades correspondientes a las transiciones ópticas (TO) de carácter excitónico asociadas a un par de singularidades de Van Hove. En adición, el fondo amplio que se incrementa conforme la energía aumenta, es atribuido a la presencia del plasmón de los *SWNT* e impurezas carbonosas. Para lograr comprender esto de una mejor manera, haremos una comparación de nuestros resultados con la gráfica de Kataura. Como se observa en la figura, la primera región involucra las energías E_{11} correspondientes a las primeras TO asociadas con un par de singularidades de Van Hove y que provienen de los *SWNT* semiconductores. La segunda región involucra las energías E_{22} correspondiente a las segundas TO asociadas con un par de singularidades de Van Hove y que provienen mayoritariamente de los *SWNT* semiconductores. En la tercera región, se tienen las energías E_{11} correspondiente a las primeras TO asociadas con un par de singularidades de Van Hove y que provienen mayoritariamente de los nanotubos metálicos.

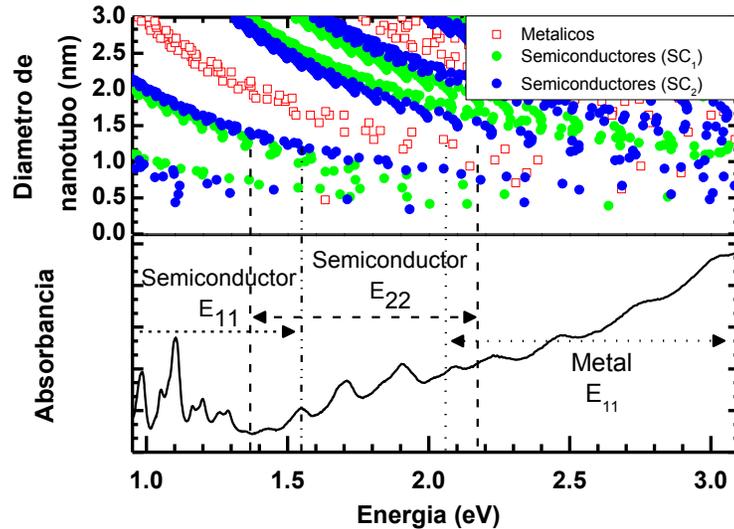


Figura II-8. *Espectro de absorción UV-Vis-NIR para una suspensión de SWNT/SB (parte inferior) y gráfica de Kataura (parte superior). Las líneas verticales discontinuas corresponden a los rangos en las cuales las transiciones observadas provienen mayoritariamente de nanotubos semiconductores o metálicos.*

2.2.3.3 Espectroscopia Raman/FL (1,17 eV)

Como fue discutido en el capítulo 1, la dispersión Raman en nanotubos de carbono es resonante, es decir, que las energías de la luz excitante coincide con la energía de las transiciones ópticamente posibles de estas estructuras [11, 12]. En *SWNT*, estas energías dependen del diámetro y la naturaleza de los nanotubos, semiconductor o metálico [13]. En el presente trabajo de investigación se utilizó un espectrómetro *Bruker RFS100 FT*. La **figura II-9** muestra un esquema donde se detallan los diferentes componentes que lo conforman.

Dicho espectrómetro puede ser operado en dos configuraciones diferentes: una configuración macroscópica que permite realizar medidas sobre sistemas sólidos, líquidos y una configuración microscópica que permite realizar experimentos con una resolución espacial del orden de 2 μm sobre sistemas heterogéneos tales como: películas delgadas, polvos, micro-cristales entre otras.

Este espectrómetro está equipado con una fuente de excitación láser Nd:YAG en el infrarrojo cercano de 1064 nm (1,17 eV) y cuenta con un detector de germanio, el cual es enfriado a temperatura de nitrógeno líquido que permite la detención de señales en el rango de energías de 0,73-1,38 eV (900-1700 nm). Esta configuración especial, permite

observar sobre el mismo espectro la señal de fotoluminiscencia superpuesta a la señal Raman en el rango $0\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ (desplazamiento Raman Stokes), lo cual corresponde a las energías de los fotones dispersados entre $1,165\text{-}0,732\text{ eV}$. Finalmente, el equipo posee un interferómetro de Michelson y el espectro correspondiente es obtenido a través de la transformada de Fourier del interferograma.

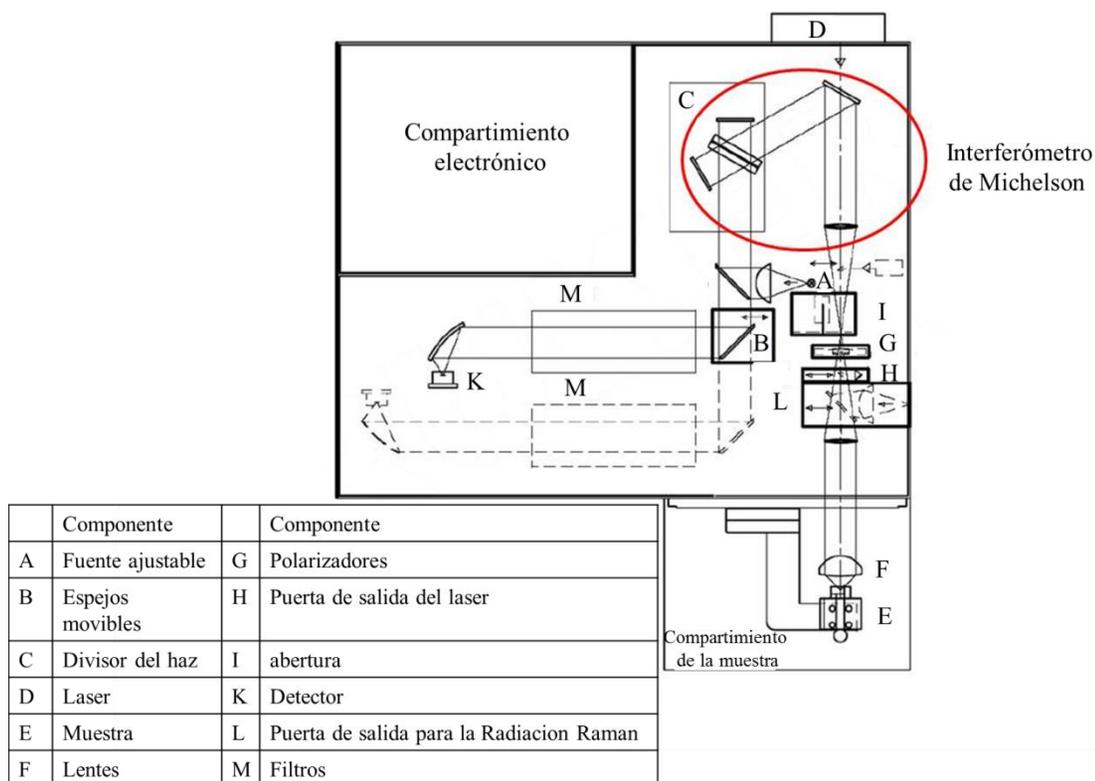


Figura II-9. Esquema del espectrómetro Raman RFS100 FT. Este equipo permite realizar espectros Raman y FL simultáneamente.

El protocolo empleado para las medidas Raman/FL de las suspensiones de *SWNT* es el siguiente. Las muestras en polvo fueron colocadas en substratos de aluminio mientras que las suspensiones fueron colocadas en cubetas de cuarzo. En algunos casos y dependiendo de la concentración de la suspensión se coloca una densidad óptica en la entrada del láser para evitar la saturación de la señal. La **figura II-10**, muestra los espectros típicos de nanotubos *HiPCO* en polvo y su respectiva suspensión. El espectro correspondiente a nanotubos en polvo exhibe diferentes características típicas de los *SWNT*: los modos de respiración radial (*RBM*) alrededor de 268 cm^{-1} , la banda *D* alrededor de 1280 cm^{-1} , la banda *G* alrededor de 1590 cm^{-1} , la banda *M* alrededor de

1750 cm^{-1} , la banda *iTOLA* alrededor de 1850 cm^{-1} y la banda *G'* (o sobretono de la banda *D*) alrededor de 2560 cm^{-1} .

Por su parte, la suspensión de *SWNT/BS* (espectro rojo), exhiben los mismos rasgos característicos Raman (*RBM*, *D* y *G*) observados para la muestra de nanotubos *HiPCO* en polvo; sin embargo, en el espectro de la suspensión *SWNT/BS* aparecen 4 bandas anchas bien definidas, las cuales son atribuidas a la FL proveniente de los *SWNT* semiconductores individualizados o de pequeños paquetes. Recordemos que no es posible observar la FL en presencia de grandes paquetes de nanotubos, debido a que la FL es atenuada por el contacto con nanotubos metálicos. Por lo tanto, ésta técnica resulta indispensable a la hora de caracterizar la efectiva exfoliación de los *SWNT*.

En la misma figura se observa que la banda *G'* no es apreciable para la suspensión acuosa de nanotubos debido principalmente a la absorción proveniente del agua para desplazamientos Raman superiores a 2000 cm^{-1} . Una manera de ilustrar esta absorción es realizando un espectro de transmitancia del agua. Este espectro es mostrado sobre la misma figura en color azul, donde se observa la completa saturación de la señal por encima de 2000 cm^{-1} . Finalmente si se desea mejorar la señal Raman en esta región, la dispersión de *SWNT* debe hacerse con otro medio acuoso, como por ejemplo: agua pesada (D_2O). Esto ocurre debido a que la absorción por parte del D_2O está a altos desplazamientos Raman ($> 3200 \text{ cm}^{-1}$).

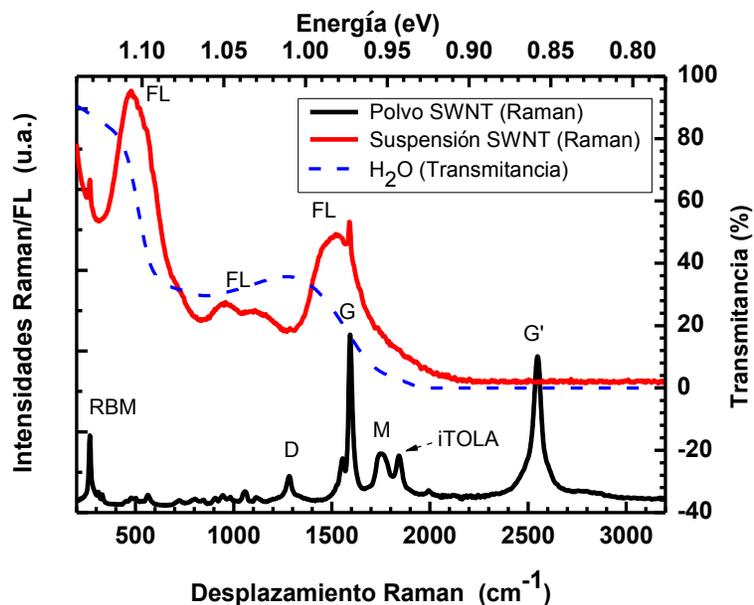


Figura II-10. Espectro Raman/FL para SWNT en polvo y en suspensión acuosa y espectro de transmitancia para H₂O.

2.2.3.4 Mapa de fotoluminiscencia

Un análisis detallado acerca de la huella digital de los SWNT individualizados puede ser logrado a través de la construcción de un mapa de FL, en el cual se estudia la energía de emisión en función de la energía de excitación, permitiendo observar picos característicos específicos para cada quiralidad de nanotubo presente en la muestra [14, 15]. Para estas medidas se usó un espectrofotómetro Modelo *Fluorolog-3* de la marca comercial *Horiba Jobin Yvon* (Colaboración con el grupo de *Stephanie Reich* en la *Universidad libre de Berlín, Alemania*), el cual está equipado con una lámpara blanca de Xenón, y dos monocromadores. Este sistema permite caracterizar muestras bien sea líquidas o sólidas. Un esquema del equipo es mostrado en la **figura II-11**, donde la fuente de luz incidente es una lámpara de Xenón de 450 W, la cual opera en el rango 240-1000 nm (UV-Vis-NIR). El equipo cuenta con un monocromador de doble rejilla y funciona como un espectrómetro para las energías de excitación y en la entrada del compartimiento de la muestra hay una rendija ajustable. Posteriormente hay dos salidas que permiten seleccionar entre dos tipos de configuración, en la primera se recupera el haz hacia adelante, es decir, casi paralela a la radiación incidente mientras que en la segunda el haz es recuperado a 90° con respecto a la radiación incidente. Finalmente, hay un monocromador (*iHR 320*) con tres diferentes rejillas (1200 líneas/mm, para 500 nm;

600 líneas/mm, para 1000 nm; 150 líneas/mm, para 1200 nm) que permite medir en diferentes rangos de longitudes de onda. En el *iHR 320*, la señal puede ser detectada por un fotomultiplicador en el rango de 240-1000 nm o por un detector *InGaAs* enfriado a temperaturas de nitrógeno líquido entre el rango 900-1580 nm.

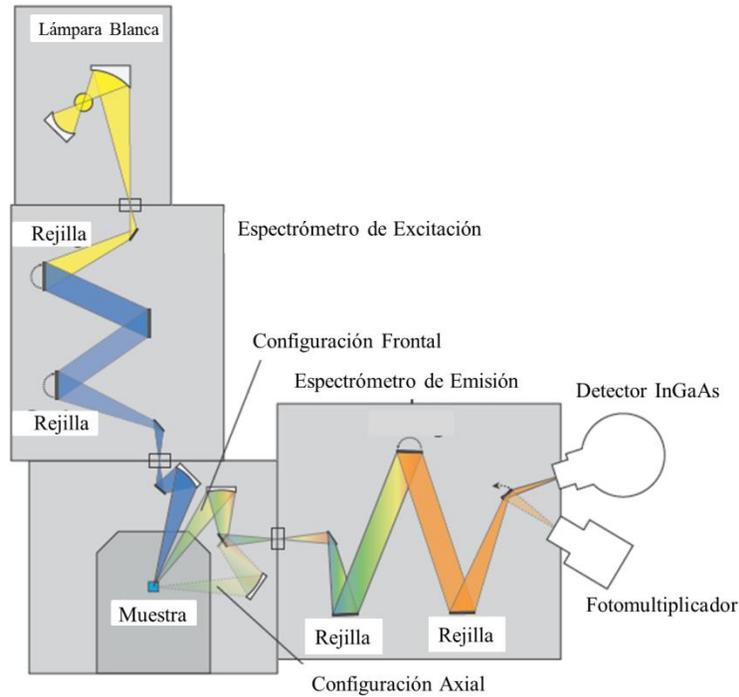


Figura II-11. Esquema del espectrómetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 [16]. La energía de excitación es proporcionada por una lámpara de xenón y seleccionada por un doble monocromador de doble rejilla.

En nuestras medidas, la energía de excitación fue cambiada cada 5 nm en el rango visible (500-900 nm) y cada 2 nm entre el rango del infrarrojo cercano (900-1100 nm). En ambos rangos se usó una rendija fija de 8 nm. Por su parte, la energía de emisión fue medida en el infrarrojo cercano con una rendija fija de 4 nm. El tiempo de adquisición para todos los espectros fue de 30 segundos. Asimismo, los mapas de FL obtenidos fueron corregidos usando la ecuación 1.

$$\frac{[\sigma(\lambda_{exc}, \lambda_{emi})]}{A} = \left(\frac{\frac{I_{measure}(\lambda_{exc}, \lambda_{emi})}{S_{detector(InGaAs)}} - \frac{I_{noise}}{S_{detector(InGaAs)}}}{\frac{I_{Lamp}(\lambda_{exc})}{S_{detector(IHR)}} \times T} \right) \quad (1)$$

donde $\sigma(\lambda_{exc}, \lambda_{emi})/A$ corresponde a la sección eficaz de la muestra, $\frac{I_{measure}(\lambda_{exc}, \lambda_{emi})}{S_{detector}(InGaAs)}$ corresponde al mapa de FL de la suspensión de SWNT obtenido directamente del Nanolog y A es el área del haz de luz, $\frac{I_{noise}}{S_{detector}(InGaAs)}$ corresponde a las señales parasitas provenientes del agua, cubeta y reflexiones parasitas. Finalmente, $\frac{I_{Lamp}(\lambda_{exc})}{S_{detector_IHR}} \times T$ corresponde al espectro de excitación de la lámpara blanca. Los mapas de las suspensiones, del ruido y el espectro de la lámpara son registrados luego de ser corregidos por la sensibilidad de los detectores.

La figura II-12a muestra un mapa de FL sin corregir típico de una suspensión SWNT/SB, donde se observan la presencia de picos atribuidos a la lámpara de xenón (flechas rojas) y otros picos correspondientes a los SWNT semiconductorizados. La figura II-12b muestra el mismo mapa de FL corregido, donde no se observan los picos provenientes de la lámpara y reflexiones parasitas (flecha negra) han desaparecido, dejando solamente los picos que corresponden a los SWNT. Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura [14] y nos han permitido identificar al menos 20 diferentes quiralidades presentes en la muestra.

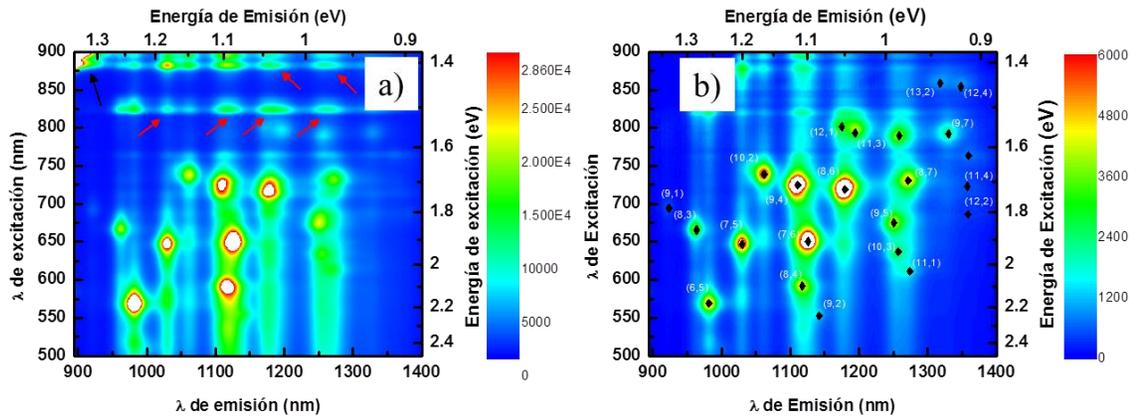


Figura II-12. Mapa de FL para una suspensión de SWNT/SB. a) Antes y b) después de la corrección usando la ecuación 1. Las flechas rojas indican los picos pertenecientes a la lámpara de Xenón.

2.3 Compuestos basados en SWNT

Una vez preparadas y caracterizadas las suspensiones de nanotubos, continuaremos con la preparación de compuestos basados en SWNT. Específicamente describiremos los

dos tipos diferentes de materiales usados a lo largo del presente trabajo de investigación. El primero corresponde a la dispersión de *SWNT* asistido por surfactante y/o polímeros hidrosolubles, el cual es logrado a través del método de diálisis. El segundo se refiere a la preparación de deposiciones basadas en *SWNT* sobre sustratos de vidrio a través de la técnica de impresión de tinta.

2.3.1 Tintas basadas en *SWNT* para la impresión de nanotubos

Una técnica novedosa que permite preparar deposiciones basadas en *SWNT* es el método de impresión por inyección de tinta. En este caso, comenzaremos a describir la limpieza de los sustratos y los parámetros importantes de las diferentes suspensiones que fueron usadas para la impresión. Finalmente describiremos el procedimiento empleado para imprimir las suspensiones sobre sustratos de vidrio

2.3.1.1 Limpieza de sustratos

Con el objetivo de limpiar los sustratos y obtener un ángulo de contacto menor a 5°, los sustratos pueden ser limpiados de dos maneras diferentes. La primera es utilizando una mezcla sulfocrómica, el cual es una mezcla de una solución de ácido sulfúrico y dicromato de sodio. La segunda es empleando un surfactante (*Hellmanex*). Ambos procedimientos se describen a continuación:

Mezcla sulfocrómica:

- i) Se sumergen los sustratos en una mezcla sulfocrómica durante 2 minutos.
- ii) Se lavan los sustratos con agua desionizada y posteriormente son secados con nitrógeno seco.

Surfactante *Hellmanex*:

- i) Se sumergen los sustratos en etanol. Seguido de una sonicación en un baño de ultrasonido por 5 minutos a temperatura ambiente. Luego, los sustratos son lavados con agua desionizada.
- ii) Seguidamente, los sustratos fueron sumergidos en acetona y sonicados en un baño de ultrasonido durante 5 minutos a temperatura ambiente. Nuevamente los sustratos son lavados con agua desionizada.
- iii) Por último, se prepara una solución acuosa de surfactante *Hellmanex* (1:30) usando agua desionizada. Seguidamente, los sustratos son sumergidos en

esta solución y sometidos a una sonicación por 15 minutos a 45°C en un baño de ultrasonido. Finalmente, son lavados 10 veces con agua desionizada y secados con aire seco.

En ambos métodos se depositó una gota de agua sobre los substratos con el objetivo de verificar que la gota se expande completamente, indicando que el ángulo de contacto es menor a 5°. En el caso de las impresiones de *SWNT*, los substratos fueron lavados usando el surfactante *Hellmanex*.

Otra serie de substratos fueron preparados con el propósito de obtener un ángulo de contacto de ~50°. En este sentido, se procedió a funcionalizar los substratos con octadeciltriclorosilano (*OTMS*, por sus siglas en inglés). El procedimiento realizado se detalla a continuación:

- i) Se sumergen los substratos de vidrio en una mezcla sulfocrómica por 2 minutos, seguido por un lavado con agua desionizada y luego secados con nitrógeno seco.
- ii) Se preparó una solución de *OTMS* al 0,01% en peso en una solución de metanol (99,8% de pureza). Seguidamente se diluyó la solución hasta obtener una concentración de *OTMS* de 1×10^{-7} mg/ml.
- iii) Finalmente, los substratos fueron sumergidos en esta solución durante 2 minutos y colocados en un horno durante 72 h a 130°C.

Las medidas del ángulo de contacto fueron realizadas con un equipo *Profile Analysis Tensiometer PATIM* de la marca comercial *Sinterface*. La **Figura II-13a** muestra un ángulo de contacto de ~3° luego de la limpieza con la mezcla sulfocrómica. Es importante mencionar que la medida de este ángulo fue difícil de calcular, sin embargo, se determinó que es menor a 5°. La **figura II-13b** muestra un ángulo de contacto de 45° luego de la funcionalización con *OTMS*. Es importante recordar que este ángulo fue logrado gracias al control de la concentración del *OTMS*, de lo contrario, se observaría un ángulo de contacto mucho mayor. Las dos mediciones fueron realizadas con una suspensión de *SWNT/SB*.

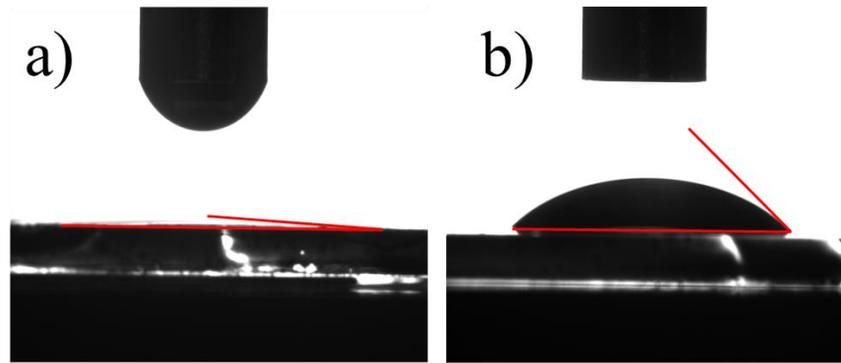


Figura II-13. *Angulo de contacto para los substratos previamente tratados. a) mezcla sulfocrómica y b) funcionalizados con OTMS.*

2.3.1.2 Impresión de SWNT

En esta sección discutiremos los detalles y parámetros más importantes para realizar la impresión de SWNT sobre substratos de vidrio. Comenzaremos discutiendo acerca de la tinta y las propiedades necesarias para poder imprimirlas. Seguidamente, hablaremos de la impresora *Dimatix* y la optimización del sistema que permite realizar la impresión. Finalmente, mencionaremos las condiciones y parámetros de impresión. Hay que mencionar que este trabajo fue realizado en colaboración con la empresa Atotech en Berlín-Alemania.

i) Tinta basadas en SWNT:

En primer lugar, se prepararon dos series de suspensiones acuosas de SWNT/SB siguiendo el protocolo descrito en el inicio de este capítulo, pero variando las condiciones iniciales. Para la primera serie de muestras se modificó la concentración inicial de SWNT a 1% en peso. Para la segunda serie de muestras, la concentración inicial de SWNT fue de 0,5% en peso con un tiempo de sonicación de 4 horas y variando la velocidad de centrifugación (2180g, 18000g y 180000g). Luego de la última centrifugación se procedió a separar el sobrenadante y el precipitado. Finalmente el precipitado fue diluido hasta lograr 3 concentraciones diferentes de SWNT, las cuales fueron: 0,33; 0,22 y 0,09 % en peso.

Estas dos series de tintas fueron utilizadas en el equipo de impresión, sin embargo, el fabricante recomienda usar tintas con una viscosidad máxima de 12 cP, siendo este un valor superior a la viscosidad del agua (0,982 cP a 21°C). No obstante, el fabricante

menciona que es posible hacer impresiones con un viscosidad máxima de 30 cP, pero controlando la temperatura del cartucho (hasta 70°C).

ii) Impresora Dimatix y sistema piezoeléctrico:

Para la impresión, se usó una impresora de inyección de tinta modelo *Dimatix DMP-2831* de la casa comercial *Fuji Film Ltd* como se muestra en la **figura II-14**. Este equipo permite imprimir en sustratos de cualquier tipo, con un grosor máximo de 25 mm. El cabezal de impresión es del tipo: *DMC-11610*, el cual está equipado con 16 inyectoros, cada uno con un diámetro de 21,5 μm . Los inyectoros son controlados individualmente por diferentes voltajes, debido a que el sistema de forma de impulsión de la gota es mediante un sistema piezoeléctrico. Esta función, es llamada “*forma de la onda*” y es el parámetro fundamental del equipo ya que permite controlar la expulsión y retención de la gota, su velocidad y la frecuencia de impresión [17, 18].

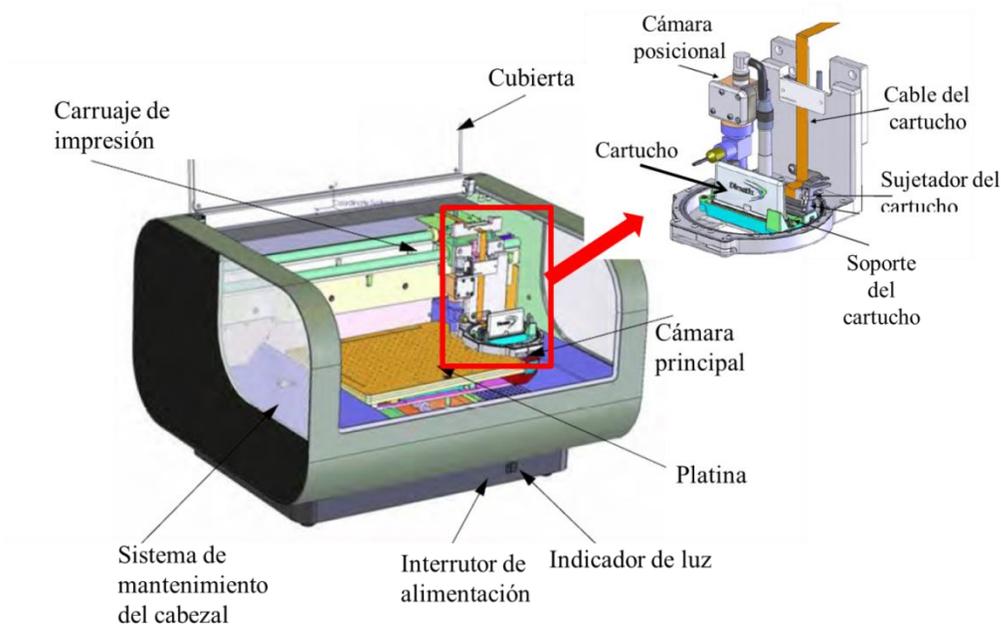


Figura II-14. Esquema y componentes de la impresora de inyección de tinta Fujifilm Dimatix DMP-2831.

iii) Condiciones generales y parámetros de impresión

El equipo tiene una frecuencia máxima de funcionamiento de 60 kHz para cada inyector, donde el volumen de una gota estándar expulsada por la boquilla del cabezal de impresión es de 10 *pl*, pero puede variar según el voltaje empleado en el sistema piezoeléctrico y la viscosidad de la muestra, generando un volumen con una variación del

20% con respecto al valor proporcionado por el fabricante. Nosotros hemos medido el volumen de la gota para nuestras tintas y obtuvimos volúmenes entre 0,7-0,8 pl.

La impresión por inyección de tinta es dependiente de tres parámetros externos y son fácilmente manipulables. El primero, corresponde a la distancia entre los inyectores del cabezal de impresión y el sustrato, el cual ha sido ajustado a 500 μm , con el objetivo de evitar una contaminación por parte del cartucho hacia el sustrato y lograr que la gota descienda lo más rectilínea posible. En este sentido, se debe optimizar la trayectoria y velocidad de la gota variando el voltaje del inyector (**figura II-15**). Esto es con la finalidad de que sea expulsada una gota por impulso, (evitando gotas secundarias de tipo satélite) y que descienda de forma perpendicular con respecto a la línea de impresión. El segundo parámetro, corresponde a la distancia entre dos gotas sucesivas, denominado paso; este parámetro es el responsable de formar una línea continua. Finalmente, el cabezal de impresión se puede ajustar manualmente con un ángulo determinado, sin embargo, esta opción es útil solo cuando se quiere usar más de un inyector al momento de hacer la impresión. En nuestro caso, solo se usó un inyector para cada línea a imprimir, lo que permitió obtener las condiciones óptimas para realizar un buen control sobre la formación de la línea.

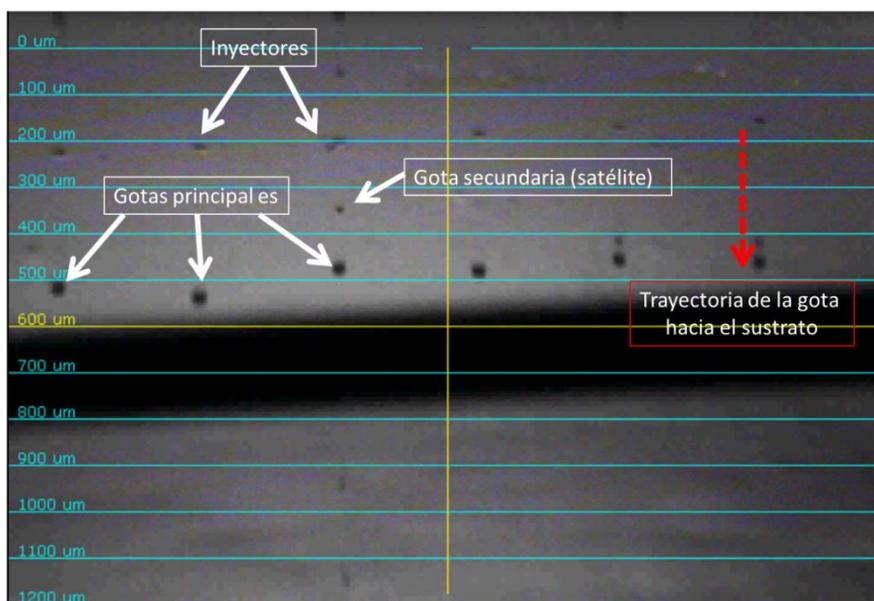


Figura II-15. Sistema de visualización para la formación de la gota.

En este trabajo, las impresiones fueron realizadas de la siguiente manera, se llenó un cartucho con una suspensión de *SWNT/SB* y fue colocado en la impresora usando un cabezal de 10 *pl*. Seguidamente, se observó la expulsión de la gota a través del sistema de visualización (**figura II-15**) y se procedió a optimizar la *forma de impulsión de la onda* para lograr una expulsión de una gota por impulso y al mismo tiempo, verificar que la gota descienda de una forma rectilínea. Al finalizar cada impresión se corroboró a través del mismo sistema que la gota continúa descendiendo correctamente. La frecuencia de impresión fue ajustada a 1 kHz, la cual es la mínima permitida por la impresora. La temperatura del cartucho fue fijada a 25°C. Los parámetros variables fueron los siguientes: temperatura del sustrato (25°C; 45°C y 60°C); Resolución (5 μm , 20 μm y 40 μm); ángulo de contacto (~ 3 y 45°). El motivo diseñado para la impresión está constituido por 4 líneas paralelas de 20 mm de largo y con 20 gotas antes y después de cada línea separados cada 100 μm . Con este tipo de patrón, se pudo determinar el tamaño de una gota y la reproducibilidad de las líneas impresas

2.3.2 Caracterización

Los compuestos preparados fueron caracterizados por diferentes técnicas. La primera parte estará focalizada en la caracterización estructural lo que permitirá conocer la morfología de la línea impresa. La segunda parte estará focalizada en la caracterización óptica, permitiendo estimar el orden orientacional del sistema.

2.3.2.1 Estructural

La caracterización estructural de estos compuestos será llevada a cabo empleando microscopia óptica polarizada (MOP), la cual permitirá estimar cualitativamente las anisotropías presentes a través de su respuesta de birrefringencia.

2.3.2.1.1 Perfilometría

Con esta técnica estimaremos la distribución de la altura en las líneas impresas. Para ello, se procedió a realizar un barrido perpendicular a la línea de impresión. Si bien, un microscopio de fuerza atómica (MFA) puede realizar el mismo trabajo, el perfilómetro es una medida rápida y trabaja sobre dimensiones laterales más grandes. Sin embargo, la resolución vertical y lateral es mayor en un perfilómetro, siendo esta una de sus principales desventajas. En nuestro caso, hemos trabajado con un perfilómetro ya que

el interés es observar la forma de la línea impresa, donde el ancho de cada línea está en el orden de los micrométricos. Asimismo, el espesor de las líneas es del orden de los nanómetros y fueron observadas con facilidad en el perfilómetro.

La **figura II-16** muestra un esquema de un perfilómetro, donde el registro de mediciones se hace electromecánicamente moviendo la muestra por debajo de una punta de diamante. La plataforma de alta precisión mueve la muestra con una longitud, velocidad y fuerza de la punta controladas. La punta está vinculada a un transformador diferencial de variación lineal (TDVL), que produce y procesa las señales eléctricas que corresponden a variaciones de la superficie de la muestra. Luego de ser convertidos a formato digital, las variaciones de la superficie son almacenadas para su posterior visualización y análisis. La sonda está especialmente diseñada para mediciones precisas en el eje vertical (en el rango de 1 nm).

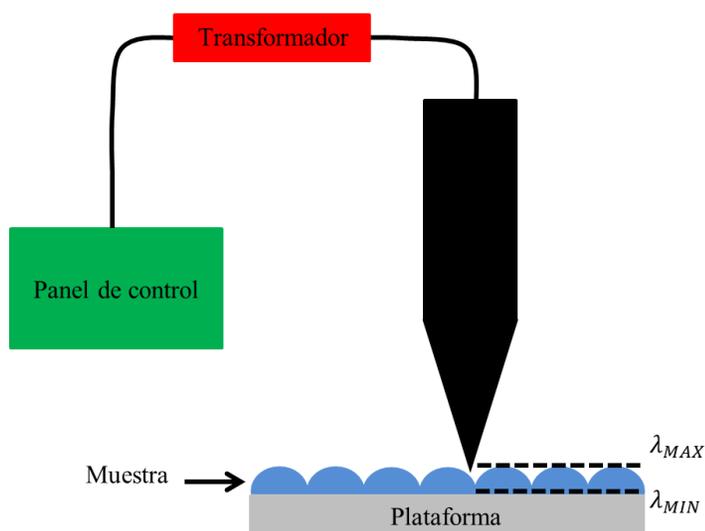


Figura II-16. *Esquema de un perfilómetro mecánico. La punta está conectada a un transformador que permite procesar las señales eléctricas y convertirlas en formato digital.*

En este trabajo se usó un perfilómetro *Dektak* de la marca comercial *Veeco*. El radio de la punta es de 5 μm , el cual corresponde a la resolución lateral, mientras que la resolución vertical es de 1 nm. La masa máxima de la punta aplicada es de 3 mg evitando deteriorar la muestra. El tiempo de barrido fue fijado a 30 segundos.

2.3.2.2 Caracterización óptica

2.3.2.2.1 Espectroscopia Raman (532 nm)

Las medidas fueron realizadas en un espectrómetro *Jobin Yvon T64000*, *HORIBA*, con rejillas de difracción de 600 líneas/mm y 1800 líneas/mm. Además tiene adaptado un microscopio óptico con un objetivo 50x, una platina que permite el movimiento en las direcciones x y y ; con una resolución espacial de 0,01 μm y con un tamaño de punto laser de $\sim 1 \mu\text{m}$. Este espectrómetro está equipado con un detector CCD (dispositivo de carga acoplada) enfriado a temperaturas de nitrógeno líquido y que trabaja en el rango espectral 200-1050 nm.

El láser usado consiste en un *láser diodo*, Modelo Verdi V5, ($\lambda_{\text{excitación}} = 532 \text{ nm}$, $P_{\text{max}} = 5 \text{ W}$) de la marca comercial *Coherent*, el cual ha sido ajustado a una potencia de 20mW, sin embargo, el láser pasa por una serie de espejos, generando una pérdida en la potencia del láser de 30% antes de entrar al microscopio y una pérdida del 96% antes de llegar a la muestra. La primera pérdida de potencia se debe principalmente a la reflexión de los lentes ópticos y a la absorción por parte de los espejos. La segunda pérdida (en el microscopio), se debe principalmente al diafragma que está ubicado dentro del microscopio.

El espectrómetro T64000 se puede utilizar en dos configuraciones diferentes, *simple o triple*, donde el esquema de estas dos configuraciones se muestran en la **figura II-17**. En la configuración triple, el sistema del monocromador T64000 consiste en un doble pre-monocromador (\mathbf{R}_1 y \mathbf{R}_2) y un tercer monocromador (\mathbf{R}_3) y es explicado en tres etapas:

- i) Los dos primeros monocromadores juegan el rol de filtro para la radiación incidente (en configuración substractiva), es decir, cuando la radiación policromática entra en el primer monocromador a través de la entrada \mathbf{f}_1 y se dispersa por la rejilla \mathbf{R}_1 . La rendija de salida del primer monocromador \mathbf{f}_2 (que corresponde a la rendija de entrada del segundo monocromador) selecciona un longitud de onda entre λ_1 y λ_2 .
- ii) La rejilla \mathbf{R}_2 en el segundo monocromador, recombina todas las radiaciones dispersadas y las envía hacia la rendija de salida \mathbf{f}_3 para luego volver a enviar una radiación policromática, pero limitadas en el rango espectral entre λ_1 y λ_2 . De esa

manera, la radiación elástica permanece fuera de este rango, siendo este último, el principal propósito del pre-monocromador.

iii) Finalmente, la radiación policromática seleccionada por el pre-monocromador se dispersa por la rejilla de R_3 y es dirigido por los espejos para la salida lateral del R_3 . Al usar esta configuración, hay una gran precisión en la resolución del espectro, pero su intensidad es baja.

Por otro lado, en la configuración simple, la radiación incidente pasa por un filtro *edge*, el cual actúa como un filtro de la radiación incidente antes de entrar a R_3 . En esta configuración se obtiene una mayor intensidad de la señal, pero la resolución es menor.

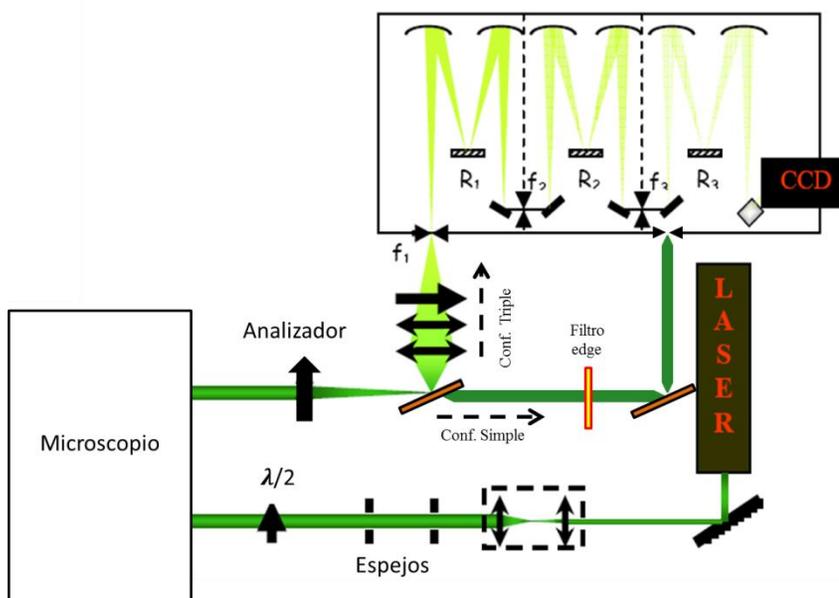


Figura II-17. Esquema de un espectrómetro Raman T64000. El sistema puede trabajar en dos configuraciones diferentes, simple o triple.

En nuestros experimentos se trabajó en la configuración *simple*, usando un retardador de media onda ($\lambda/2$) a la entrada del microscopio, con el objetivo de girar la polarización del láser y un analizador a la salida del mismo. De esta manera, es posible realizar medidas Raman polarizadas bajo 4 configuraciones diferentes entre el $\lambda/2$ y el analizador. Estas configuraciones son denotadas de la siguiente manera: VV, VH, HV y HH, donde la primera letra corresponde a la posición de polarización del láser excitante en posición vertical u horizontal y la segunda letra corresponde a la posición vertical u horizontal del analizador (flechas rojas en la **figura II-18**). Los espectros fueron tomados

haciendo un barrido perpendicular a la línea de impresión (líneas blancas en la **figura II-18**), donde se registraron 3 líneas consecutivas, separadas por $1 \mu\text{m}$ y dos líneas adicionales seleccionadas al azar. La separación lateral entre cada espectro es de $1 \mu\text{m}$ (puntos azules en la **figura II-18**) y el tiempo de adquisición para cada configuración fue de 30 segundos.

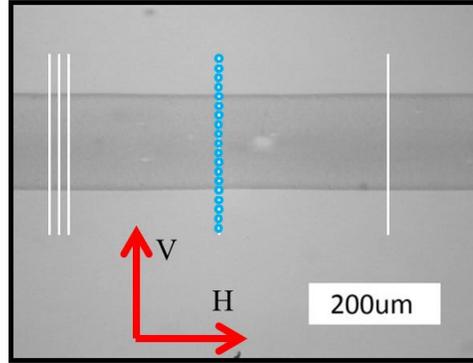


Figura II-18. Línea de SWNT impresa con las diferentes condiciones de polarización (flechas rojas), los diferentes barridos (líneas blancas) y separación lateral entre cada espectro registrado (puntos azules).

Debido a que las $\lambda/2$ y el analizador no logran polarizar perfectamente el haz debido a las anisotropías de los componentes ópticos del espectrómetro, es necesario realizar una corrección sobre los coeficientes de las intensidades de polarización con una muestra de referencia, en este caso se usó una solución de CCl_4 , donde los coeficientes de intensidades de polarización son $K \left(\frac{I_{VV}}{I_{HH}} \right)_{\text{CCl}_4} = 1$; $K \left(\frac{I_{VH}}{I_{VV}} \right)_{\text{CCl}_4} = K \left(\frac{I_{HV}}{I_{HH}} \right)_{\text{CCl}_4} = 0,75$, esto se debe a que los modos de vibración de los picos 218 cm^{-1} y 315 cm^{-1} son totalmente asimétricos [19], mientras que los modos de vibración del pico a 460 cm^{-1} son simétricos, es decir, $K \left(\frac{I_{VH}}{I_{VV}} \right)_{\text{CCl}_4} \cong 0,07$.

El protocolo empleado para la corrección fue el siguiente: se tomaron los espectros en las 4 configuraciones para la solución de CCl_4 como los que se muestran en la **figura II-19**. Todos los espectros fueron ajustados usando el programa *peak fit* y empleando tres funciones de tipo Lorentziana. Seguidamente se calculó el coeficiente de intensidades entre las diferentes configuraciones para el pico en la posición 315 cm^{-1} y 460 cm^{-1} . Por último, se determina el factor de corrección K para cada una de las configuraciones a través de la siguiente relación:

$$\frac{I_{VV}}{I_{HH}} \text{teorico} = K * \frac{I_{VV}}{I_{HH}} \text{experimental} \quad (2)$$

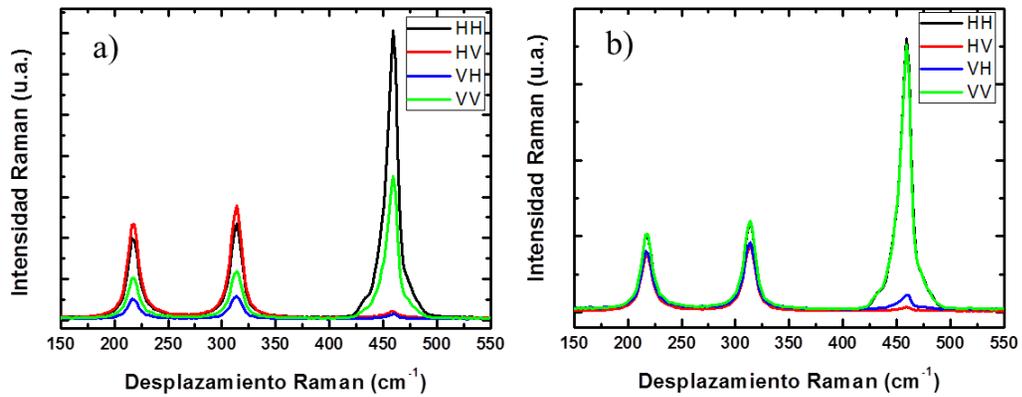


Figura II-19. Espectro Raman para el CCl_4 con las 4 configuraciones de polarización. a) antes y b) después de la corrección. Los coeficientes típicos obtenidos para el pico 315 cm^{-1} luego de la corrección fueron $K \left(\frac{I_{VH}}{I_{VV}} \right)_{CCl_4} = 0,76$ y $K \left(\frac{I_{HV}}{I_{HH}} \right)_{CCl_4} = 0,74$, mientras que para el para el pico 460 cm^{-1} el coeficiente $K \left(\frac{I_{VH}}{I_{VV}} \right)_{CCl_4} = 0,063$.

A pesar de que estos resultados están en coherencia con los valores teóricos, los factores de corrección solo pueden ser utilizados a bajas frecuencias ya que se observó que el espectro Raman de *SWNT* no es lineal en todo el rango de frecuencias, debido a que los componentes ópticos no responden de la misma manera en todo el rango espectral, lo cual limita los cálculos solamente a la zona donde se encuentran los picos Raman del CCl_4 , es decir, los picos correspondiente a los modos de respiración radial (*RBM*) de los *SWNT*. Por lo tanto, esto nos lleva a otra limitante, como sabemos los *RBM* son picos de baja intensidad y para observarlos con claridad, se debe aumentar la potencia del láser, aumentar el tiempo de adquisición de medida o realizar la corrección de las intensidades de polarización con otra muestra conocida. En nuestro caso, probamos si una dispersión isotrópica de *SWNT* permite hacer la corrección, ya que los coeficientes entre las intensidades son conocidos en la literatura [20].

Teóricamente, los coeficientes de intensidades de polarización para los *SWNT* son $K \left(\frac{I_{HH}}{I_{VV}} \right)_{SWNT} = 1$; $K \left(\frac{I_{VH}}{I_{VV}} \right)_{SWNT} = K \left(\frac{I_{HV}}{I_{HH}} \right)_{SWNT} = 1/3$ [20]. Esto se debe a la condición de resonancia de los *SWNT* principalmente sobre el eje del tubo, lo cual corresponde a la componente z del tensor Raman de polarizabilidad, logrando que esta componente sea

mucho más grande que las componentes x y y , que pueden ser descartadas. Para este experimento, se procedió a realizar las 4 configuraciones de polarización en la suspensión de *SWNT*, el cual es mostrado en la **figura II-20 a)** antes y **II-20b)** después de la corrección. Los factores de corrección fueron calculados a través de la ecuación 2 en la zona de los *RBM* usando los valores teóricos de la solución del CCl_4 y en la banda *G* los valores teóricos de una suspensión isotrópica de *SWNT*.

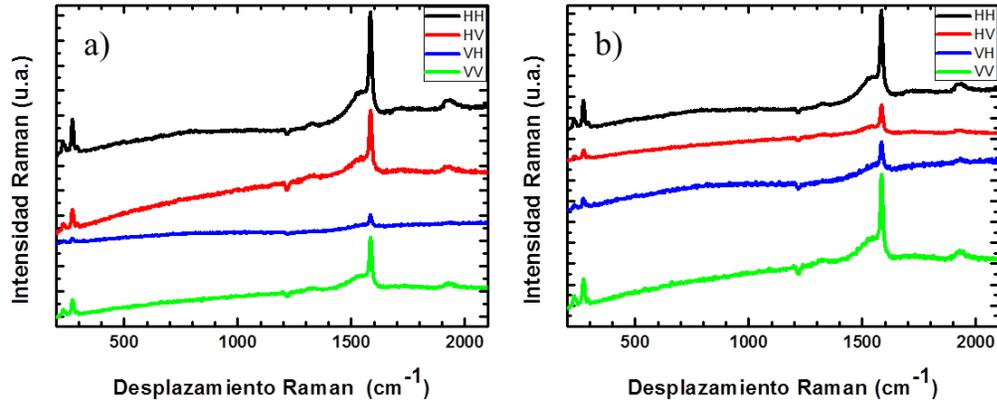


Figura II-20. Espectro Raman de una suspensión de *SWNT/SB* en las 4 configuraciones de polarización. a) Antes de la corrección y b) después de la corrección. Los coeficientes obtenidos luego de la corrección para la banda *G* fueron $K \left(\frac{I_{VH}}{I_{VV}} \right)_{SWNT} = 0,33$; y $K \left(\frac{I_{HV}}{I_{HH}} \right)_{SWNT} = 0,3$. Los espectros fueron desplazados en el eje de las y para una mejor visualización.

En la **tabla II-1**, se pueden observar los factores de corrección para el CCl_4 y la suspensión de *SWNT/SB* tanto para la zona de los *RBM* como para la zona de la banda *G*. De aquí se desprende que para los coeficientes obtenidos a bajas frecuencias, los valores son cercanos y con una discrepancia $< 11\%$. Realizando un análisis similar, se puede observar que para la banda *G* y los modos *RBM* exhiben una discrepancia $< 4\%$, con la ventaja que, se puede emplear el mismo factor de corrección en todo el intervalo estudiado.

Estos resultados confirman la reproducibilidad de los coeficientes y las medidas para cada serie de experimentos, ya que pueden variar de un día a otro con solo realizar ligeras modificación de los espejos, lentes y otros componentes al momento de recalibrar el espectrómetro. Por ello, este experimento debe ser hecho al inicio de cada jornada de

trabajo. Finalmente, estos resultados nos permitirá realizar los cálculos del parámetro de orden sobre el pico más intenso en el espectro Raman para SWNT, es decir, la banda G.

Tabla II-1. Valores del factor de corrección para los diferentes coeficientes de intensidades de polarización de la solución CCl₄ y suspensión de SWNT (banda RBM y G).

	$K \left(\frac{I_{VH}}{I_{VV}} \right)$	$K \left(\frac{I_{HV}}{I_{HH}} \right)$	$K \left(\frac{I_{VV}}{I_{HH}} \right)$
CCl ₄	1,55±0,02	0,63±0,03	0,51±0,01
Banda RBM (suspensión)	1,44±0,01	0,57±0,02	0,47±0,01
Banda G (suspensión)	1,43±0,02	0,55±0,01	0,49±0,02

Bibliografía

1. Dal, H.J., A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert and R.E. Smalley, *Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide*. Chemical Physics Letters, 1996. **260**(3-4): p. 471-475.
2. Nikolaev, P., M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith and R.E. Smalley, *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*. Chemical Physics Letters, 1999. **313**(1-2): p. 91-97.
3. Thess, A., R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim and A.G. Rinzler, *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*. Science-AAAS-Weekly Paper Edition, 1996. **273**(5274): p. 483-487.
4. Vinciguerra, V., F. Buonocore, G. Panzera and L. Occhipinti, *Growth mechanisms in chemical vapour deposited carbon nanotubes*. Nanotechnology, 2003. **14**(6): p. 655-660.
5. Chiang, I.W., B.E. Brinson, A.Y. Huang, P.A. Willis, M.J. Bronikowski, J.L. Margrave, R.E. Smalley and R.H. Hauge, *Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO (HiPco Process)*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(35): p. 8297-8301.
6. Wenseleers, W., I.I. Vlasov, E. Goovaerts, E.D. Obraztsova, A.S. Lobach and A. Bouwen, *Efficient Isolation and Solubilization of Pristine Single-Walled Nanotubes in Bile Salt Micelles*. Advanced Functional Materials, 2004. **14**(11): p. 1105-1112.
7. Jorio, A., G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*. Vol. 111. 2008: Springer.
8. Jeong, S.H., K.K. Kim, S.J. Jeong, K.H. An, S.H. Lee and Y.H. Lee, *Optical absorption spectroscopy for determining carbon nanotube concentration in solution*. Synthetic Metals, 2007. **157**(13-15): p. 570-574.
9. Attal, S., R. Thiruvengadathan and O. Regev, *Determination of the concentration of single-walled carbon nanotubes in aqueous dispersions using UV-visible absorption spectroscopy*. Anal Chem, 2006. **78**(23): p. 8098-104.
10. Xin, X., G. Xu and H. Li, *Dispersion and Property Manipulation of Carbon Nanotubes by Self-Assemblies of Amphiphilic Molecules*. 2013.
11. Dresselhaus, M.S., G. Dresselhaus and M. Hofmann, *The big picture of Raman scattering in carbon nanotubes*. Vibrational Spectroscopy, 2007. **45**(2): p. 71-81.
12. Rao, A.M., E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus,

- Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes*. Science, 1997. **275**(5297): p. 187-91.
13. Dresselhaus, M. and P. Eklund, *Phonons in carbon nanotubes*. Advances in Physics, 2000. **49**(6): p. 705-814.
 14. Bachilo, S.M., 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, 2002. **298**(5602): p. 2361-6.
 15. O'Connell, M.J., 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, 2002. **297**(5581): p. 593-6.
 16. Ernst, F., *Energy transfer in nanotube-chromophore complexes*. Trabajo Especial de Grado, 2013. **Freien Universität Berlin**: p. 1-73.
 17. Liu, Y.-F., M.-H. Tsai, Y.-F. Pai and W.-S. Hwang, *Control of droplet formation by operating waveform for inks with various viscosities in piezoelectric inkjet printing*. Applied Physics A, 2013. **111**(2): p. 509-516.
 18. Note, D.A., *FUJIFILM Dimatix Materials Printer DMP-2800 Manual* 2010.
 19. Strommen, D.P., *Specific values of the depolarization ratio in Raman spectroscopy: Their origins and significance*. Journal of chemical education, 1992. **69**(10): p. 803.
 20. Miyano, K., *Raman depolarization ratios and order parameters of a nematic liquid crystal*. The Journal of Chemical Physics, 1978. **69**(11): p. 4807-4813.

3 Estudio de las propiedades ópticas en el infrarrojo cercano

Esta sección estará dedicada al estudio de las propiedades ópticas de suspensiones basadas en *SWNT* y su relación con los parámetros empleados para su dispersión. Ya que como es bien sabido a partir de la literatura, parámetros tales como: naturaleza de *SWNT*, concentración de surfactante y nanotubos, tiempo de sonicación, tiempo y velocidad de centrifugación alteraran el rendimiento y propiedades de los compuestos finales.

En primer lugar, determinaremos el tiempo óptimo de dispersión de *SWNT* empleando la absorción óptica y seguidamente utilizaremos un método original basado en una diálisis más filtración para estimar la concentración de nanotubos en la suspensión. En segundo lugar, estudiaremos en detalle la distribución de diámetros, así como la indexación de quiralidades presentes en las muestras usando la espectroscopia Raman. Finalmente, le dedicaremos una buena parte de este capítulo a las propiedades ópticas en el infrarrojo cercano, específicamente la fotoluminiscencia a 1,17 eV y 1,58 eV, haciendo hincapié en la discusión de los diferentes mecanismos físicos que son responsables de la FL en el infrarrojo cercano.

3.1 Optimización del protocolo de dispersión de nanotubos asistido por absorción óptica

La mayoría de los procesos de individualización y dispersión de nanotubos en medios acuosos conocidos en la literatura conllevan a incertidumbres en las concentraciones finales y consecuentemente en la cantidad de nanotubos individualizados. Así, la determinación de la concentración *real* de los nanotubos en suspensión es determinante para el estudio y control de sus propiedades.

Uno de los parámetros *principales* que afectan las propiedades ópticas de las suspensiones bajo estudio, es la naturaleza de los *SWNT*, es decir, las impurezas, defectos, entorno, distribución de diámetro, longitud y tamaño de paquetes de nanotubos, concentración de surfactante y nanotubos. Asimismo, algunos de los procesos involucrados en los procesos de dispersión tales como: parámetros de sonicación (tiempo, potencia, frecuencia de impulsiones) y centrifugación (velocidad y fuerza *g*

utilizada) tendrán igualmente repercusión en las propiedades ópticas de los compuestos. Otros parámetros, *secundarios*, tales como: la forma, el tamaño y el volumen de llenado del envase, la profundidad de la punta de sonicación sumergida en la solución, entre otros, pueden ser factores críticos para determinar el grado de dispersión.

En lo que sigue, discutiremos como determinar experimentalmente la concentración precisa de nanotubos presentes en un medio acuoso empleando absorción óptica. Además discutiremos la dependencia del coeficiente de extinción y su relación con los parámetros mencionados con anterioridad. Debemos señalar que los parámetros *secundarios* han sido fijados para todas las suspensiones preparadas.

Recordemos el principio básico de esta técnica. Cuando un haz de luz monocromática atraviesa un material homogéneo y absorbente, parte de su intensidad es cedida al medio debido principalmente a la absorción. La intensidad absorbida se determina midiendo la intensidad de luz antes (I_0) y después (I) de atravesar el material. Si el mismo es una solución diluida, la absorción obedece la ley de Beer-Lambert a partir de

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \alpha \cdot c \cdot l \quad (1)$$

donde A es la absorbancia, α es el coeficiente de extinción de la solución, c es la concentración de la solución y l es el camino óptico. Es importante recordar que el coeficiente de extinción toma en cuenta tanto la difusión, reflexión y la absorción de la radiación electromagnética a una longitud de onda determinada y además es una propiedad intrínseca del material.

La **figura III-1** muestra ejemplos de los espectros de absorción (UV-Vis NIR) para diferentes suspensiones de nanotubos usando como surfactante sales biliares, HiPCO Brutos (HiPCO-B), HiPCO purificados (HiPCO-P), CoMoCAT (7,6), CoMoCAT (6,5). En la figura se observa que el espectro correspondiente a *SWNT* HiPCO-B exhibe una variedad de picos ubicados a energías e intensidades diferentes y atribuidos a la presencia diversas quiralidades (n,m), las cuales corresponden a transiciones excitónicas asociadas a un par de singularidades de Van Hove; es decir, E_{11} y E_{22} para nanotubos semiconductores y E_{11} para nanotubos metálicos. [1].

Análogamente, el espectro de *SWNT* HiPCO-P, posee características similares al de HiPCO-B, pero con variaciones en sus intensidades relativas. Esto último se puede apreciar claramente en los picos ubicados a ~1180 nm y ~1270 nm y generalmente es atribuible a la presencia de diámetros diferentes en el sistema. Otra diferencia importante entre estos dos espectros es la presencia de un corrimiento hacia el rojo (hacia energías menores), el cual puede ser apreciado de forma clara en el pico ubicado a ~550 nm, y atribuido a la presencia de grupos funcionales sobre la superficie de los nanotubos, los cuales modifican sus propiedades excitónicas.

Por su parte, en los espectros de los *SWNT* CoMoCAT (7,6) y CoMoCAT (6,5) se observa una menor cantidad de picos, típico de una distribución de diámetros más estrecha (~0,69-0,99 nm), mientras que los *SWNT* HiPCO tienen una distribución mayor (~0,69-1,05 nm). Asimismo, se puede apreciar que los picos más intensos se encuentran ubicados en ~983 nm y ~1150 nm y corresponden a los nanotubos (6,5) y (7,6), respectivamente. Finalmente, se puede apreciar un corrimiento hacia el rojo similar al observado para *SWNT* HiPCO-P, sin embargo, este desplazamiento puede tomar lugar si la superficie de los nanotubos ha sido modificada directamente durante la síntesis.

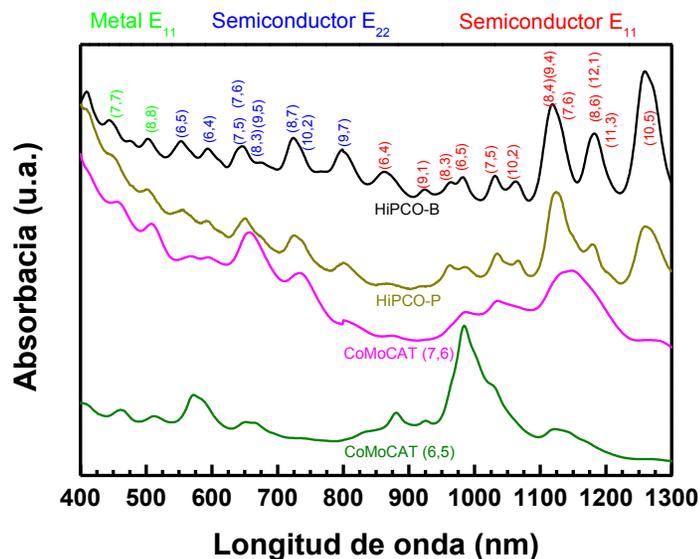


Figura III-1. Espectros UV-Vis-NIR típicos de absorción óptica de suspensiones acuosas de nanotubos: HiPCO Brutos (HiPCO-B), HiPCO purificados (HiPCO-P), CoMoCAT (7,6) y CoMoCAT (6,5). Los espectros fueron desplazados en el eje de las ordenadas para una mejor visualización.

Un punto importante a destacar en un espectro de absorción es la presencia de un fondo “*background*” amplio y uniforme ubicado por debajo de cada espectro y que es diferente para cada suspensión. En la literatura, se reporta que este fondo puede ser producido por dos factores:

- i) ***Intrínsecos***: Atribuidos principalmente a la presencia del plasmón de los nanotubos, así como una contribución aparente del fondo (congestión espectral) debido a la presencia de nanotubos con diferentes quiralidades [2].
- ii) ***Extrínsecos***: Los cuales se pueden dividir en dos contribuciones: la primera es debida a la absorción por parte de las impurezas carbonosas [3], mientras que la segunda es debido a la difusión de la luz por parte de las impurezas carbonosas y de los propios nanotubos. Además se pueden crear micropartículas provenientes del surfactante durante el proceso de sonicación que contribuyen a la difusión de la luz [2].

Una manera de eliminar este fondo es realizando una substracción de una línea base empleando funciones de tipo Lorentzianas, lineal o polinomio [4-6]. En nuestro caso, hemos decidido utilizar arbitrariamente una función exponencial de la forma $y = y_0 + ae^{x/b}$ donde a y b son parámetros ajustables.

La substracción del fondo se llevó a cabo siguiendo el protocolo desarrollado por Nair y colaboradores, donde fijan un punto arbitrario en cada extremo del espectro y trazan la línea base [5]. En nuestro caso, hemos tomado como puntos extremos, 400 nm y 1390 nm, respectivamente y hemos trazado la línea base de tipo exponencial, como se observa en la **figura III-2a**. Una vez realizada la corrección se procedió a ajustar todos los picos usando la menor cantidad de funciones Lorentzianas posibles. Es importante recordar que la escogencia de la línea de base es tomada arbitrariamente y que los resultados obtenidos deben ser interpretados con precaución, sin embargo, este método permite seguir cuantitativamente la evolución de los espectros durante la dispersión.

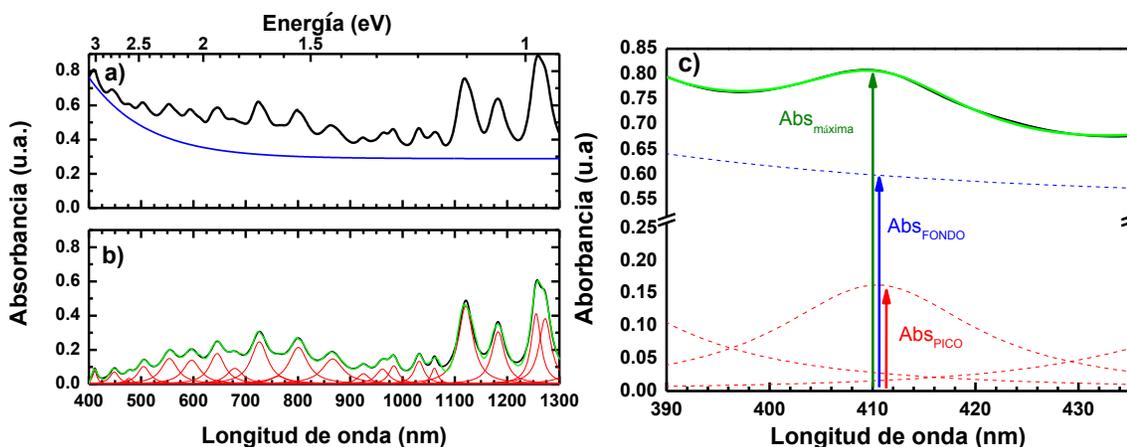


Figura III-2. a) Espectros de absorción óptica de las suspensiones SWNT HiPCO-B junto a una línea de base de tipo exponencial empleada de forma arbitraria. b) Espectro de absorción luego de la corrección por la línea de base arbitraria. c) Ilustración de las absorbancias sobre un pico en el espectro de absorción, donde se definieron 3 diferentes absorbancias: $Abs_{máxima}$, Abs_{FONDO} y Abs_{PICO} .

La **figura III-2b** muestra el ajuste obtenido usando 21 funciones Lorentzianas, donde para cada una de ellas se puede conocer precisamente su longitud de onda o energía de absorción. Además, este resultado nos permite definir tres valores diferentes de absorbancias como se muestra en la **figura III-2c**. La primera es la absorbancia máxima, $Abs_{máxima}$, la cual corresponde a la medida directa en el espectro de absorción desde cero hasta el máximo de un pico de absorción. Esta absorción es usada como un indicador de la concentración total de nanotubos dispersos, ya que toma en cuenta nanotubos individuales así como paquetes de nanotubos y la contribución del fondo. La segunda absorción es Abs_{FONDO} y corresponde al valor de la absorbancia del fondo que depende de la posición de la absorbancia máxima de un pico. Finalmente se tiene Abs_{PICO} , la cual corresponde a la absorbancia únicamente de un pico de un nanotubo y es usado para estimar la cantidad de nanotubos individuales y pequeños paquetes de nanotubos presentes en la suspensión [7]. Hay que tener en cuenta que para estas absorbancias se ha despreciado la contribución de las absorciones por parte de los nanotubos vecinos.

3.1.1. Espectro de absorción bajo diferentes condiciones iniciales

En esta sección discutiremos el efecto sobre los espectros de absorción para muestras preparadas bajo diferentes parámetros: tiempo de sonicación y velocidad de centrifugación estableciendo una nomenclatura adecuada para mayor claridad.

Seguidamente mostraremos el protocolo empleado para determinar la concentración de *SWNT* y surfactante y discutiremos la variación del coeficiente de absorción en función de las condiciones iniciales de las muestras.

3.1.1.1 Parámetro: Sonicación

Un factor importante a controlar durante el proceso de preparación de suspensiones de nanotubos es el proceso de sonicación. En este sentido, la **figura III-3a** muestra la evolución de los espectros de absorbancia en función del tiempo de sonicación (sin ningún proceso de centrifugación ni dilución) para una suspensión con *SWNT-HiPCO*. En ella se observa un incremento gradual en la intensidad de los picos (Abs_{PICO}) conforme el tiempo de sonicación aumenta, indicando la individualización de los nanotubos. Igualmente, se observa un incremento del fondo (Abs_{FONDO}) debido a una mezcla de los factores extrínsecos e intrínsecos mencionados con anterioridad [2]; sin embargo, podemos afirmar que este hecho corresponde a una mejora en la dispersión de nanotubos.

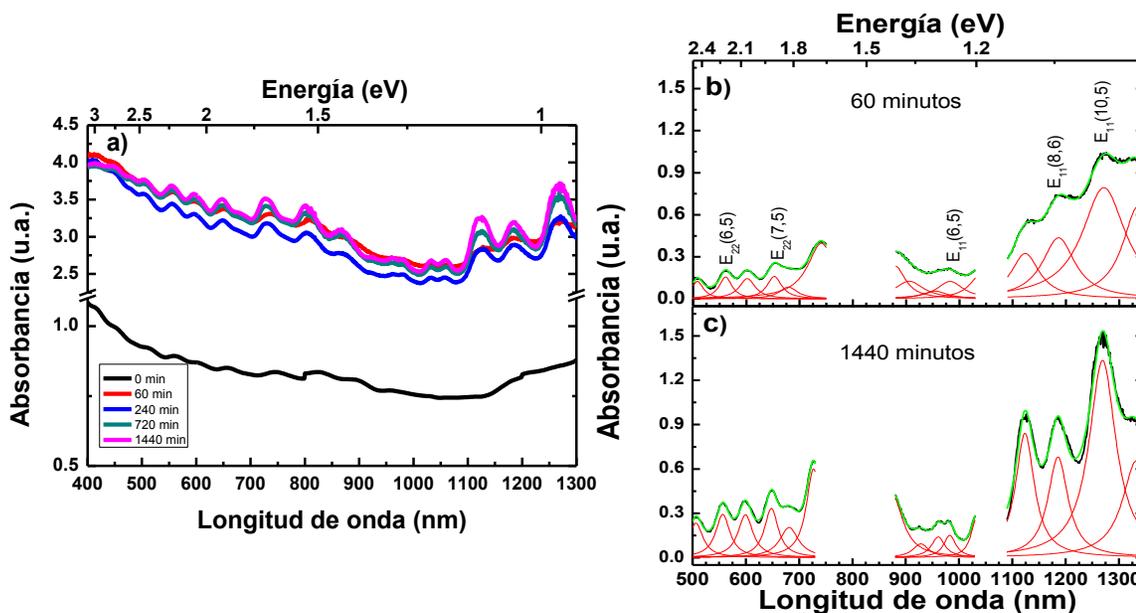


Figura III-3. a) Espectros de UV-Vis-NIR de suspensiones de *SWNT/SB* en función del tiempo de sonicación. b-c) Ajustes realizados en tres zonas diferentes del espectro para suspensiones a diferentes tiempos de sonicación: b) 60 minutos y c) 1440 minutos. Las muestras no fueron centrifugadas ni diluidas.

De acuerdo con la literatura, existen dos métodos para interpretar los espectros de absorbancia. El primero consiste en tomar directamente del espectro el valor de la absorbancia máxima ($Abs_{m\acute{a}xima}$), el cual es un procedimiento sencillo que permite estimar de forma rápida la concentraci3n de SWNT. Hay que mencionar que éste método considera que el fondo tiene una contribuci3n únicamente intrínseca. Si por el contrario no se desea realizar esta consideraci3n se debe tomar solamente el pico de absorci3n (Abs_{PICO}) una vez que se realice la substracci3n de la línea de base.

En nuestro caso, hemos decidido comparar estos dos métodos: $Abs_{m\acute{a}xima}$ y Abs_{PICO} . Para la determinaci3n de esta última absorbancia emplearemos el mismo protocolo que fue utilizado para ajustar los picos de absorci3n de la **figura III-2a**. No obstante, para esta serie de muestras algunos picos no son bien definidos, dificultando ajustar el espectro en todo el rango estudiado. Por lo tanto, hemos decidido dividir el espectro en tres regiones, donde la primera va desde 500-750 nm, la segunda desde 880-1030 nm y la última desde 1080-1345 nm. En cada una de las regiones se emplearon 6, 5 y 4 funciones Lorentzianas, respectivamente. En la **figura III-3b**, se muestran los ajustes realizados (en las tres zonas) para dos suspensiones sonicadas a 60 y 1440 minutos. Como se evidencia, los picos de absorci3n para la suspensi3n sonicada durante 60 minutos son anchos y menos intensos en comparaci3n a la suspensi3n sonicada durante 1440 minutos, indicando una mejor exfoliaci3n para tiempos de sonicaci3n mayores.

Una vez realizado los ajustes se procedi3n en primer lugar a comparar las absorciones $Abs_{m\acute{a}xima}$ y la suma de ($Abs_{PICO}+Abs_{FONDO}$). En este sentido, hemos seleccionado picos de absorci3n que corresponden a diferentes SWNT y con diferentes energías, las cuales son apreciadas en la **figura III-3b**. Estos picos son: E_{22} (6,5) a ~555 nm; E_{22} (7,5) a ~650 nm; E_{11} (6,5) a ~983 nm; E_{11} (8,6) a ~1180 nm y E_{11} (10,5) a ~1270 nm. Tome en cuenta que hemos tomado el pico que corresponde al SWNT (6,5) para las dos transiciones excit3nicas E_{11} y E_{22} .

La **figura III-4a** muestra la evoluci3n de las absorbancias $Abs_{m\acute{a}xima}$ y ($Abs_{PICO}+Abs_{FONDO}$) para un pico seleccionado en funci3n del tiempo de sonicaci3n (T_s) con el objetivo de verificar los ajustes realizados. Comparando los valores, los cuales son bastantes cercanos, se concluye que efectivamente hay un fondo aparente debido a la

congestión de espectros, sin embargo este fondo es mínimo con respecto a las otras contribuciones al fondo. Estos resultados sugieren que para la estimación de la concentración de nanotubos en una suspensión acuosa basta con tomar solamente la $Abs_{m\acute{a}xima}$ sin la necesidad de determinar las absorbancias ($Abs_{PICO}+Abs_{FONDO}$).

La **figura III-4b** muestra la evolución de la absorbancia con respecto al T_s . La línea representa un ajuste realizado con una función de la forma $A = A_{max} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ donde τ es un tiempo característico que está relacionado con el grado de individualización en una escala micrométrica. En la figura se observa que se alcanza un plateau rápidamente, indicando que es necesario poco tiempo (60 minutos) de sonicación para individualizar a los SWNT. Este resultado es explicado como una mayor dispersión de los SWNT durante la primera hora de sonicación con un valor promedio de $\tau_{abs} = (8 \pm 1) minutos$ para todos los picos seleccionados. En esta región se espera tener una dispersión a la escala micrométrica en virtud de que experimentos realizados con microscopia óptica arrojaron la presencia de pequeños agregados. Por su parte, para $T_s > 60$ minutos el factor importante es el tamaño de los nanotubos, ya que tiempos largos de sonicación conducen a una disminución de la longitud de los nanotubos [8]. De aquí concluimos que en nuestro protocolo, un $T_s=60$ minutos es un buen tiempo de dispersión.

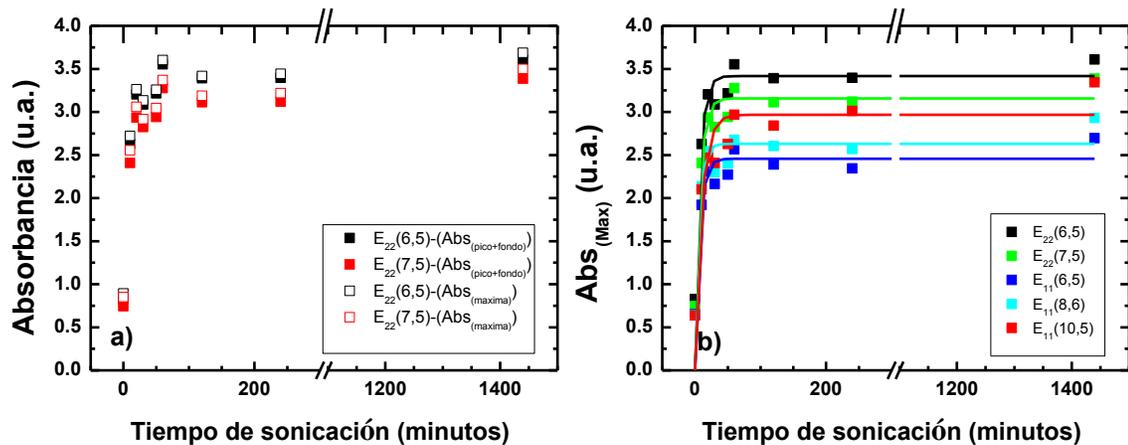


Figura III-4. Evolución de las absorciones de a) $Abs_{m\acute{a}xima}$ y $(Abs_{PICO}+Abs_{FONDO})$ y b) $Abs_{m\acute{a}xima}$ en función del tiempo de sonicación para SWNT con diferentes quiralidades.

En virtud de la ausencia de una dependencia explícita en los picos en las regiones E_{11} y E_{22} con respecto a la sonicación, permite que la escogencia de la longitud de onda necesaria para la estimación del coeficiente de extinción pueda ser llevada a cabo de forma arbitraria. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que la región E_{11} es más influenciada por la fotoluminiscencia de los *SWNT* en comparación con la región E_{22} . En nuestro caso, tomamos como referencia el pico ubicado a 650 nm, el cual corresponde a los nanotubos (7,5) y está en concordancia con los trabajos presentados por Yang y colaboradores, en el cual estimaron la concentración de los nanotubos para varias longitudes de onda [9]. Adicionalmente, calcularon el cociente de absorbancias en suspensiones con diferentes Ts . Los autores concluyen que el rango de menor fluctuación esta entre 300-600 nm, mientras que el de mayor fluctuación y por lo tanto el menos indicado es para valores >800 nm debido a la interferencia de la señal de fotoluminiscencia proveniente de los nanotubos E_{11} .

En la **Figura III-5** se muestra la evolución de $(\mathbf{Abs}_{\text{PICO}}/\mathbf{Abs}_{\text{max}})$ en función del Ts , donde las líneas representan un ajuste realizado con una función de la forma $\frac{A_{\text{PICO}}}{A_{\text{max}}} = \left(\frac{A_{\text{PICO}}}{A_{\text{max}}}\right)_{\text{max}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ donde τ es un parámetro de ajuste que está relacionado con el grado de individualización. Se observa que la absorción aumenta paulatinamente en los primeros minutos de sonicación, pero continúa aumentando significativamente por encima del tiempo óptimo de dispersión de 60 minutos y posteriormente los picos alcanzan un plateau. Estos resultados indican que a pesar de una efectiva exfoliación durante los primeros 60 minutos de sonicación, aún existen paquetes de nanotubos que continúan individualizándose, siendo necesario la introducción de un segundo tiempo característico de dispersión, asociado a un tiempo óptimo de dispersión a la escala nanométrica. Para ello, se intentó realizar un ajuste con la misma función para todas las absorbancias determinadas y así comparar los resultados de τ en $\mathbf{Abs}_{\text{max}}$ y $\mathbf{Abs}_{\text{PICO}}/\mathbf{Abs}_{\text{max}}$. Sin embargo, solo fue posible realizar el ajuste para los picos más intensos impidiendo comparar los valores de τ para todos los picos. Este hecho ocurre por la imprecisión sobre los valores de absorbancia a Ts bajos.

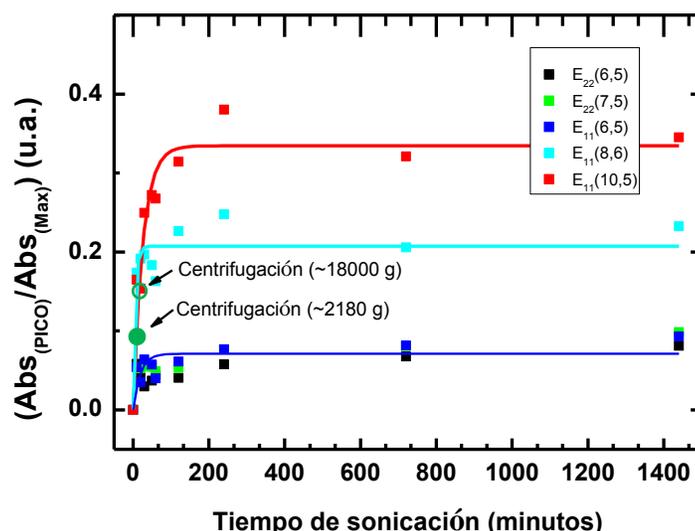


Figura III-5. Evolución de la absorción (Abs_{PICO}/Abs_{FONDO}) en función del T_s para SWNT con diferentes quiralidades y diferentes transiciones excitónicas, respectivamente. Las líneas ubicadas a grandes tiempos de sonicación corresponden a una suspensión de SWNT sonicada durante 60 minutos y centrifugada a 2 velocidades distintas: 2180g (línea punto punteada) y 18000g (línea punteada).

3.1.1.2 Parámetro: centrifugación

Otro factor importante a controlar durante el proceso de preparación de suspensiones de nanotubos es el proceso de centrifugación. El cual es un método que ha permitido la optimización del proceso de individualización de nanotubos en suspensiones acuosas [10]. Con esta finalidad la suspensión de SWNT sonicada 60 minutos fue sometida a un proceso de centrifugación a diferentes fuerzas centrífuga: 2180g y 18000g. Los resultados son mostrados en la **figura III-5** con los puntos verdes (relleno para 2180g y vacío para 18000g) y corresponden al SWNT (6,5) para la transición excitónica E_{22} . De aquí se concluye que la intensidad del pico de absorbancia se incrementa conforme la velocidad de centrifugación aumenta. Lo que indica que dicho proceso contribuye a la eliminación de grandes paquetes de nanotubos, así como otras impurezas, dejando solamente nanotubos individuales o pequeños paquetes.

Los resultados mostrados anteriormente permiten concluir que la determinación de la absorción puede ser hecha directamente del espectro ($Abs_{máxima}$) sin necesidad de realizar ajustes ni determinando las absorbancias del fondo y del pico de absorción.

Asimismo, una mayor exfoliación ocurre durante los primeros 60 minutos de sonicación, por lo tanto, hemos tomado este tiempo como el óptimo para realizar futuras dispersiones de *SWNT*.

Finalmente, se concluye que la individualización de los *SWNT* es fuertemente mejorada por una etapa de centrifugación, la cual debe ser tomada en consideración a la hora de estimar con mayor precisión la concentración de las suspensiones.

3.1.2 Determinación de la concentración a partir de las medidas de absorción

La concentración de una suspensión de nanotubos es determinada a través del coeficiente de extinción y calculada a partir de la ecuación de Beer-Lambert (1), siendo esta técnica muy eficiente siempre y cuando la concentración inicial de la suspensión sea conocida. En este sentido, Priya y colaboradores [11], reportaron cálculos de concentraciones a partir de una suspensión de *SWNT* al 0,1 % en peso en función de las etapas de sonicación. Seguidamente, prepararon una serie de muestras diluidas para construir una relación lineal entre la absorbancia y la concentración a través de medidas de UV-Vis. Los autores consideran que la absorción del fondo en el espectro es minimizado a bajas concentraciones y que los resultados obtenidos pueden ser aplicables para cualquier tipo de suspensión de nanotubos, incluso luego de procesos de centrifugación. Recientemente, Shtein y colaboradores reportaron medidas de ATG (análisis termo gravimétrico) y extracto en seco para estimar la cantidad de nanotubos presentes en la suspensión [12]. Análogamente, utilizan UV-Vis-NIR para construir la curva de calibración usando como concentración inicial la calculada por ATG. En nuestro caso, calcularemos la concentración de *SWNT* realizando un extracto en seco de suspensiones que han sido sometidas a un proceso de diálisis y filtración con agua desionizada.

3.1.2.1 Condiciones iniciales y nomenclatura

Todas las suspensiones empleadas en el presente trabajo fueron preparadas siguiendo el protocolo descrito en el capítulo 2. Sin embargo, se realizaron variaciones en las condiciones iniciales con la finalidad de hacer estudios diferentes. A continuación se detallan estas condiciones y la nomenclatura asociada:

- i) Nanotubos brutos (*SWNT(B1)* y *SWNT(B2)*) o purificados (*SWNT-P*). Donde B1 y B2 corresponde a dos lotes diferentes.
- ii) Concentración inicial de *SWNT* ($C_{0,1} = 0,1$ % en peso o $C_{0,5} = 0,5$ % en peso)
- iii) Tiempo de sonicación en la sonda de ultrasonido (T_s).
- iv) Velocidad de centrifugación ($V_{C1} = 2180g$ o $V_{C2} = 18000g$). El tiempo de centrifugación fue fijado a 30 minutos.

3.1.2.2 Protocolo para la determinación de la concentración

El protocolo empleado para el cálculo de la concentración de una suspensión de *SWNT* (luego de la etapa de centrifugación) fue el siguiente:

Etapa 0: División de volúmenes

- i) Se separó la suspensión en dos volúmenes ($V_1 = 0,9V$ y $V_2 = 0,1V$).

Etapa 1: Medidas de absorción

- i) Se tomó el volumen V_1 y se midió la absorción en el rango 400-1300 nm. El mismo experimento fue realizado para suspensiones diluidas de V_1 .

Etapa 2: Determinación de concentraciones haciendo un extracto en seco

- i) Se depositó el volumen (V_1) en una capsula de aluminio y se secó en un horno a 50°C durante 8 horas con el objetivo de conocer la masa total de *SWNT* y el surfactante ($m_{(swnt+surf)}$) presentes en la suspensión.
- ii) El volumen V_2 de la suspensión fue colocado en diálisis usando el protocolo descrito en el capítulo 2 con el objetivo de retirar el surfactante de la suspensión.
- iii) La “suspensión” dializada fue filtrada usando una membrana de 0,22 μm y lavada continuamente con agua desionizada. La diferencia entre las masas de la membrana (m_m) y la membrana + nanotubo después de la filtración permitió conocer la masa de *SWNT* que están dispersos en la suspensión ($m_{swnt-disp}$).
- iv) A partir de las etapas 2-i) y 2-ii) se calculó la cantidad de surfactante presente en la dispersión de *SWNT* al realizar la substracción entre las masas.

$$m_{surf-disp} = m_{(swnt+surf)} - m_{swnt-disp} \quad (2)$$

Etapa 3: Determinación de concentraciones

- i) Con los valores de absorción y la masa determinada se construye una curva de calibración (**figura III-6**) y se calcula el coeficiente de extinción que son mostrados en la **tabla III-1**

3.1.2.3. Influencia de los parámetros de preparación de suspensiones en el coeficiente de extinción

La **tabla III-1** muestra la concentración inicial y final de las muestras. Asimismo el porcentaje de *SWNT* dispersos y surfactante restante en la suspensión con respecto a la concentración inicial empleada.

Tabla III-1. Porcentajes de *SWNT* y surfactantes restantes en la suspensión de *SWNT*.

Suspensión de <i>SWNT</i>	Concentración inicial <i>SWNT/BS</i>	Concentración final <i>SWNT/BS</i>	Rendimiento de <i>SWNT</i> (%)	Rendimiento de Surfactante (%)
<i>SWNT</i> (B1)- $C_{0,1}-V_{c1}$	0,1/0,1	0,007/0,093	$(7,43 \pm 0,09)$	$(92,71 \pm 0,04)$
<i>SWNT</i> (B2)- $C_{0,1}-V_{c1}$	0,1/0,1	0,008/0,094	$(8,90 \pm 0,01)$	$(94,37 \pm 0,05)$
<i>SWNT</i> (B1)- $C_{0,5}-V_{c1}$	0,5/0,5	0,038/0,45	$(7,71 \pm 0,07)$	$(91,47 \pm 0,03)$
<i>SWNT</i> (B1)- $C_{0,5}-(V_{c1}+V_{c2})$	0,5/0,5	0,028/0,45	$(5,73 \pm 0,01)$	$(90,10 \pm 0,06)$

- i) Se observa que la mayor cantidad de surfactante permanece en la suspensión, es decir, solo el ~10% del surfactante empleado se pierde durante las etapas de centrifugación. Nótese también que este valor es independiente de la concentración inicial.
- ii) Se observó que al trabajar con diferentes lotes de *SWNT* (B1 y B2) los resultados son similares, verificando de esta manera la fiabilidad del método empleado. Asimismo el porcentaje de nanotubos dispersos en la solución es bajo (menor al 9 %) en ambos casos. Esto quiere decir que durante el proceso de sonicación una gran cantidad de nanotubos no han sido exfoliados (permaneciendo en grandes paquetes) y posteriormente removidos (junto a las partículas catalíticas y carbón amorfo) a través de la(s) etapa(s) de centrifugación.

iii) Tomando en cuenta una segunda etapa de centrifugación (V_{c2}) la masa final disminuye en un $\sim 28\%$ con respecto al rendimiento de la primera etapa de centrifugación (7%), esto se debe a que durante el proceso de centrifugación se han eliminado pequeños paquetes de *SWNT* que aún estaban presentes en la suspensión. En nuestro caso consideramos que la primera etapa de centrifugación (V_{c1}) es la más importante debido a que es donde se eliminan la mayor cantidad de las partículas catalíticas y carbón amorfo.

Por otro lado, la **figura III-6** muestra la absorbancia en función de la concentración final de los nanotubos obtenida por el método precedente, permitiendo comparar los resultados para *SWNT* brutos, purificados, con diferentes concentraciones y diferentes velocidades de centrifugación. Se observa una gran variedad de resultados entre las diferentes suspensiones, donde los resultados del coeficiente de extinción son mostrados en la **tabla III-2** y detallados a continuación:

- i) En primer lugar, para las dispersiones directas de nanotubos (brutos y purificados) sin ninguna etapa de centrifugación, se obtuvieron coeficientes de extinción similares (22 y 25 ($\% \text{ en peso} \cdot \text{cm})^{-1}$, respectivamente) y en concordancia con los reportados en la literatura [13].
- ii) En segundo lugar, a medida que se varía la concentración se obtienen resultados diversos. Por ejemplo: una dispersión directa con $0,1\%$ en peso de *SWNT* tiene un coeficiente de extinción de 22 ($\% \text{ en peso} \cdot \text{cm})^{-1}$, mientras que con una concentración inicial de $0,5\%$ en peso se obtiene un valor de 204 ($\% \text{ en peso} \cdot \text{cm})^{-1}$. Asimismo, al conservar la concentración de nanotubo de $0,5\%$ en peso y centrifugar a dos velocidades diferentes (V_{c1} y $(V_{c1}+V_{c2})$) se tiene un valor de 231 y 233 ($\% \text{ en peso} \cdot \text{cm})^{-1}$, respectivamente.

Estos últimos resultados demuestran que el coeficiente de extinción presente en la dispersión es ~ 9 y ~ 11 veces menor con respecto a la determinada a partir de una suspensión directa de nanotubos, lo cual demuestra que no es una buena estrategia para determinar la concentración de nanotubos debido a que la presencia de partículas catalíticas y otras estructuras amorfas de carbono influyen notablemente sobre la absorción final de la suspensión. Si bien hemos comparado los resultados con el método

comúnmente empleado para dispersar nanotubos con surfactante (sin considerar etapas de centrifugación), es importante aclarar que los coeficientes de extinción para nanotubos también han sido calculados para dispersiones de nanotubos con butirolacetona (GLB), donde se han encontrado valores del aproximadamente de ~ 320 (% en peso*cm)⁻¹ a bajas concentraciones (< 0,01% en peso) de SWNT y de 240 (% en peso*cm)⁻¹ para altas concentraciones de SWNT (> 0,01% en peso) [14].

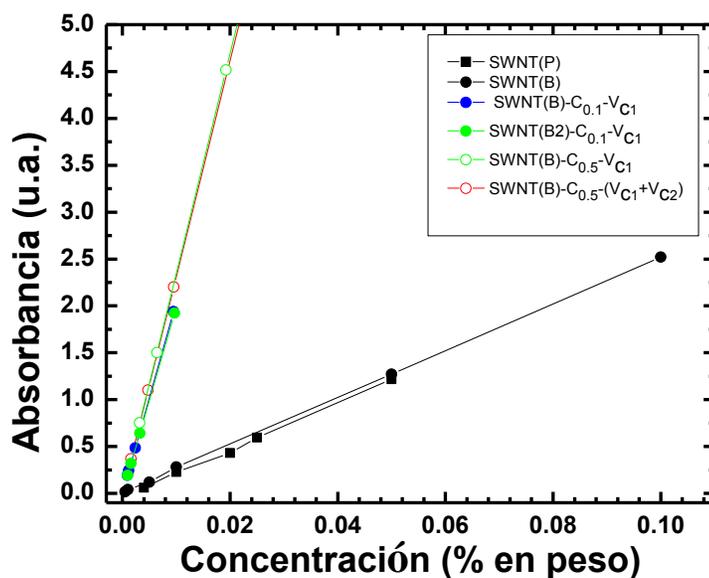


Figura III-6. Curva de calibración para suspensiones de SWNT con diferentes condiciones iniciales.

Tabla III-2. Determinación del coeficiente de extinción para las diferentes suspensiones.

Suspensión de SWNT	Coefficiente de extinción (% en peso*cm) ⁻¹
SWNT(P)	23,9+0,8
SWNT(B)	25,7+0,5
SWNT(B1)-C _{0,1} -V _{c1}	204,4+0,1
SWNT(B2)-C _{0,1} -V _{c1}	198,6+0,3
SWNT(B)-C _{0,5} -V _{c1}	233,4+0,8
SWNT(B)-C _{0,5} -V _{c1} +V _{c2}	231,2±0,1

Para finalizar, hemos demostrado que el tiempo de sonicación óptimo para realizar una dispersión de nanotubos es de 60 minutos y que tiempos mayores no influyen en el valor de la absorbancia. Asimismo, se logró determinar de forma exacta la cantidad de nanotubos y surfactante restante en la suspensión, encontrando un rendimiento en los *SWNT* (menor al 9%) en todos los casos, mientras que el surfactante permanece casi en su totalidad en la suspensión de *SWNT* (~90%). Respecto a la individualización de los nanotubos, se determinó un alto coeficiente de extinción (~204, ~231 y ~233 (% en peso*cm)⁻¹) para las suspensiones con las siguientes características: de: 0,1% en peso (V_{c1}), 0,5% en peso (V_{c1}) y 0,5% en peso ($V_{c1} + V_{c2}$), respectivamente.

3.2 Estudio de la distribución de diámetros de *SWNT*

Esta sección estará consagrada a la determinación de la distribución de diámetros presentes en las muestras a partir de los espectros de absorción óptica y Raman para: *HiPCO*, *CoMoCAT* (7,6) y *CoMoCAT* (6,5). En este sentido, usaremos la espectroscopia Raman con cuatro energías de excitación (1,17; 1,58; 1,96 y 2,33 eV), con el objetivo de estudiar específicamente los modos de respiración radial (*RBM*). Finalmente, obtendremos los índices quirales, (n,m) así como su ventana de resonancia para cada energía de excitación con la ayuda de la gráfica de Kataura.

Como se mencionó en capítulos anteriores, la espectroscopia Raman es resonante para nanotubos de carbono, por lo tanto, se debe cumplir la condición de resonancia $E_L = E_{ii}$, donde E_L es la energía del fotón incidente o la del fotón dispersado y E_{ii} es la energía de una transición excitónica. Adicionalmente este proceso está gobernado por las transiciones excitónicas debido a la absorción de un fotón o la absorción/anihilación de un fonón. En este sentido la intensidad de un modo Raman es expresado como

$$K_{2f,1g} = \sum_{ab} \left[\frac{M_{fb} M'_{ba} M_{ag}}{\hbar^2 (\omega_1 - \omega_a^e - i\gamma_a) - (\omega_2 - \omega_b^e - i\gamma_b)} \right] \quad (2)$$

donde ω_1 y ω_2 son las frecuencias de fotón incidente y dispersado, respectivamente. ω_a^e y ω_b^e son las frecuencias entre los estados excitónicos del sistema y γ_a (γ_b) es la ampliación ligada al tiempo de vida de los estados electrónicos excitados. M_{ag} (M_{fb}) es el elemento de matriz de transición entre el estado inicial g (final f) e intermedio a (b) inducidos por el acople fotón-electrón. M'_{ba} es el elemento de matriz entre los estados

intermediarios a y b inducidos por el acople electrón-fonón. Esta expresión muestra que la intensidad es efectivamente mejorada cuando la energía de excitación o la energía dispersada están cerca de una transición excitónica permitida del nanotubo.

En la **figura III-7** muestra los espectros Raman en el rango de frecuencias de los RBM para las tres muestras en polvo y suspensión HiPCO (**a-1, a-2**), CoMoCAT (7,6) (**b-1, b-2**) y CoMoCAT (6,5) (**c-1, c-2**), los cuales han sido tomados con cuatro energías de excitación diferentes ($E_1 = 2,33 \text{ eV}$; $E_2 = 1,96 \text{ eV}$; $E_3 = 1,58 \text{ eV}$ y $E_4 = 1,17 \text{ eV}$). Los picos correspondientes a los modos de RBM ajustados con una serie de funciones Lorentzianas y una línea de base constante para las muestras en polvo, mientras que para las suspensiones se utilizó una línea de base exponencial, la cual probablemente proviene de la FL de las partículas catalíticas u orgánicas presentes en la dispersión. Algunos picos no fueron tomados en cuenta en el ajuste ya que sus intensidades son bajas. Todos los espectros de la **figura III-7** han sido corregidos por su línea base. En el mismo sentido, el diámetro de los $SWNT$ es calculado a partir de la expresión

$$d = \frac{A}{\omega_{RBM} - B} \quad (3)$$

donde d es el diámetro del nanotubo, ω_{RBM} es la frecuencia de los RBM , mientras que A y B son constantes determinadas experimentalmente que dependen del entorno. En nuestro caso usamos los parámetros determinados por Fantini y colaboradores, $A = 223$ y $B = 10 \text{ cm}^{-1}$, los cuales fueron obtenidos para una suspensión de $SWNT$ usando Dodecil Sulfato de Sodio (SDS, por sus siglas en inglés) como surfactante [15]. En nuestro caso, las suspensiones fueron preparadas con sales biliares (nuestras suspensiones) y se espera que tengan un entorno similar a las preparadas con SDS.

Comparando los espectros en polvo y en suspensión, se puede decir que todos los picos están presentes con diferencias en sus intensidades y en algunos casos con un leve desplazamiento. Este comportamiento se repite para todas las energías de excitación utilizadas. Por ejemplo, para E_3 (1,58 eV) los picos de RBM para la muestra HiPCO en polvo están ubicadas en (267,07±0,01); (233,4±0,2); (224,03±0,07); (213,9±0,4) y (205,2±0,1) cm^{-1} mientras que para las suspensiones, (264,2±0,4); (231,01±0,03);

($223,7 \pm 0,1$); ($214,2 \pm 0,1$); ($203,3 \pm 0,4$) cm^{-1} , respectivamente. Estos cambios aparentes en la frecuencia de los *RBM* se originan debido a que en las energías de resonancia excitónicas dependen del entorno dieléctrico (agua/aire) y de cómo se encuentren los *SWNT* (paquetes o individuales) [15].

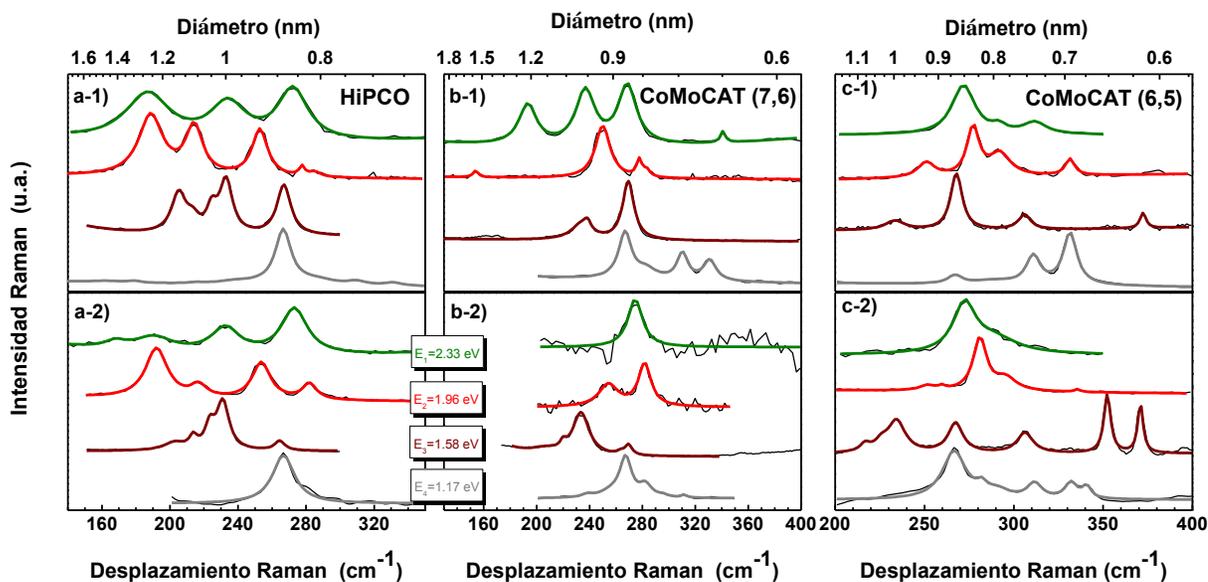


Figura III-7. Espectros Raman en el intervalo de frecuencias de los modos *RBM* para las tres muestras en polvo (superior) y en suspensión (inferior), *HiPCO* (a-1, a-2), *CoMoCAT* (7,6) (b-1, b-2) y *CoMoCAT* (6,5) (c-1, c-2). Se utilizaron 4 energías de excitación diferentes: (desde arriba hacia abajo) 2,33; 1,96; 1,58; 1,17 eV.

A partir de estos espectros y la ecuación 3 procedemos a realizar la estimación de los diámetros. En la **tabla III-3** se han resumido todos los valores y en la **figura III-8** se aprecia el rango de diámetros para cada *SWNT*. En este sentido, observamos que el diámetro de los *SWNT* *HiPCO* está entre 0,69-1,26 nm, mientras que para los nanotubos *CoMoCAT* (7,6) y *CoMoCAT* (6,5) están entre 0,70-0,99 nm y 0,62-1,07 nm, respectivamente. Además, estos resultados están en concordancia con los determinados a partir de la absorción. En la **tabla III-3**, cada columna corresponde a:

- i) **Muestra:** *HiPCO*, *CoMoCAT* (6,5) y/o *CoMoCAT* (7,6). La etiqueta “TODAS LAS MUESTRAS” quiere decir que el nanotubo está presente en las tres muestras estudiadas.
- ii) ***n* y *m*** (índices quirales)

- iii) **Energía SVH** (corresponde a una transición excitónica asociada a un par de singularidad de Van Hove)
- iv) d_c (diámetro del *SWNT* calculado)
- v) **RBM** (frecuencia Raman para los modos *RBM*)
- vi) d_t (diámetro teórico del *SWNT* obtenido a partir de la gráfica de Kataura)
- vii) Δd (diferencia entre el diámetro calculado y el diámetro teórico)
- viii) Tipo (si es metálico o semiconductor, donde el subíndice indica el tipo de familia del *SWNT*)
- ix) E_{LASER} (energía de excitación empleada para observar el *SWNT*)
- x) $E_{\text{TEÓRICA}}$ (energía obtenida a partir de la gráfica de Kataura)
- xi) ΔE (diferencia entre las dos energías). Los signos +/- en esta columna se corresponden con una diferencia de energía por encima o por debajo de la energía de excitación empleada, respectivamente.

Una vez determinado el diámetro de los nanotubos, es posible conocer los índices quirales (n,m) para cada uno de ellos. Esto se consigue usando la gráfica de Kataura (**figura III-8**), el cual relaciona las energías de las transiciones excitónicas con el diámetro de los nanotubos (E_{ii} vs. d_t). Además, se observa que las energías de los *SWNT* semiconductores han sido subdivididas en dos grandes familias, en función de sus índices quirales: $SC_1(n-m=3k+1)$ y $SC_2(n-m=3k-1)$, donde k es un entero.

Los valores de los diámetros obtenidos son mostrados en la **tabla III-3** y están en concordancia con los valores esperados, con una discrepancia inferior al 3% entre el diámetro calculado (d_c) y el diámetro teórico (d_t) obtenido a partir de la gráfica de Kataura corregida por Jorio (**figura III-8**) [1]. Esta diferencia está relacionada con las interacciones de los nanotubos con su entorno, principalmente al tipo de surfactante empleado, ya que el entorno dieléctrico del medio, en particular de la distribución y de la naturaleza de microdipolos en la superficie varía en función del surfactante utilizado. Es importante mencionar que varias quiralidades de nanotubos metálicos no pudieron ser identificadas en la gráfica, debido a que la gráfica usada por Jorio se focalizó en nanotubos semiconductores.

Tabla III-3. Características principales de los SWNT presentes en las muestras en polvo y suspensiones SWNT HiPCO, CoMoCAT (7,6), CoMoCAT (6,5).

Muestra	n	m	Energía SVH	d_c (nm)	RBM (cm^{-1})	d_t (nm)	Δd	Tipo	E_{LASER} (eV)	$E_{\text{TEÓRICA}}$ (eV)	ΔE (eV)
CoMoCAT (6,5) y (7,6)	5	4	E_{11}	0.618	370.78	0.609	0.009	SC ₁	1.58	1.45	0.13
CoMoCAT (6,5) y (7,6)	6	4	E_{11}	0.685	335.54	0.683	0.002	SC ₁	1.58	1.40	0.18
			E_{22}					SC ₂	1.96	2.12	-0.16
TODAS LAS MUESTRAS	6	5	E_{11}	0.741	310.9	0.743	0.002	SC ₁	1.17	1.25	-0.08
			E_{22}					SC ₂	2.33	2.18	0.15
CoMoCAT (6,5)	7	2	E_{11}	0.651	352.29	0.641	0.010	SC ₁	1.58	1.54	0.04
TODAS LAS MUESTRAS	7	3	E_{11}	0.696	330.2	0.693	0.003	SC ₁	1.17	1.21	-0.05
TODAS LAS MUESTRAS	7	5	E_{11}	0.811	284.95	0.817	0.006	SC ₁	1.17	1.20	-0.04
TODAS LAS MUESTRAS	7	6	E_{11}	0.869	266.66	0.883	0.014	SC ₁	1.17	1.10	0.07
			E_{22}					SC ₂	1.96	1.92	0.04
CoMoCAT (6,5)	8	1	E_{11}	0.674	340.78	0.669	0.005	SC ₁	1.17	1.11	0.05
CoMoCAT (6,5)	8	3	E_{22}	0.781	295.42	0.772	0.009	SC ₂	1.96	1.85	0.11
TODAS LAS MUESTRAS	8	4	E_{22}	0.833	277.56	0.830	0.003	SC ₂	1.96	2.12	-0.16
CoMoCAT (7,6)	9	0	E_{11}	0.674	340.81		0.674	M			
CoMoCAT (6,5)	9	1	E_{22}	0.753	306.02	0.7498	0.004	SC ₂	1.58	1.74	-0.16
CoMoCAT (6,5) y (7,6)	9	2	E_{11}	0.781	295.4	0.7912	0.010	SC ₁	1.17	1.06	0.11
			E_{22}					SC ₂	2.33	2.28	0.06
HiPCO y CoMoCAT (7,6)	9	4	E_{11}	0.905	256.38	0.899	0.006	SC ₁	1.17	1.12	0.05
HiPCO y CoMoCAT (7,6)	9	6	E_{11}	0.995	234.06	1.026	0.031	M	2.33	2.39	-0.06
HiPCO	9	8	E_{22}	1.157	202.7	1.154	0.003	SC ₂	1.58	1.55	0.03
TODAS LAS MUESTRAS	9	7	E_{22}	1.099	213	1.085	0.014	SC ₂	1.58	1.58	0.00
TODAS LAS MUESTRAS	10	1	E_{11}	0.850	272.24	0.849	0.001	M	2.33	2.35	-0.01
TODAS LAS MUESTRAS	10	2	E_{11}	0.868	267	0.876	0.008	SC ₁	1.17	1.18	-0.01
			E_{22}					SC ₂	1.58	1.66	-0.08
TODAS LAS MUESTRAS	10	3	E_{22}	0.918	252.83	0.924	0.006	SC ₂	1.96	1.98	-0.02
HiPCO y CoMoCAT (6,5)	10	5	E_{11}	1.042	224	1.035	0.007	SC ₁	1.17	0.99	0.17
			E_{22}					SC ₂	1.58	1.58	-0.01
TODAS LAS MUESTRAS	11	0	E_{22}	0.860	269.44	0.8607	0.001	SC ₂	1.58	1.63	-0.05
TODAS LAS MUESTRAS	11	3	E_{11}	1.000	232.96	0.999	0.001	SC ₁	1.17	1.04	0.13
			E_{22}					SC ₂	1.58	1.57	0.01
CoMoCAT (7,6)	11	4	E_{22}	1.062	219.98	1.054	0.008	SC ₂	1.58	1.75	-0.18
CoMoCAT (7,6)	12	1	E_{11}	0.976	238.45	0.978	0.002	SC ₁	1.17	1.06	0.10
			E_{22}					SC ₂	1.58	1.53	0.05
HiPCO	12	3	E_{11}	1.092	214.21			M	2.33		
HiPCO	12	6	E_{11}	1.248	188.67	1.241	0.007	M	1.96	1.92	0.04
HiPCO	13	3	E_{22}	1.157	202.7	1.1541	0.003	SC ₂	1.58	1.64	-0.06
CoMoCAT (7,6)	13	4	E_{11}	1.216	193.32			M	1.96		
HiPCO	13	6	E_{33}	1.321	178.82	1.317	0.004	SC	2.33	2.37	-0.04
HiPCO	14	0	E_{11}	1.085	215.44	1.0977	0.012	SC ₁	1.17	0.98	0.19
TODAS LAS MUESTRAS	14	1	E_{22}	1.144	205	1.137	0.007	SC ₂	1.58	1.68	-0.10
HiPCO	14	7	E_{33}	1.457	163.03	1.449	0.008	SC	2.33	2.22	0.11
HiPCO	15	2	E_{33}	1.261	186.83	1.265	0.004	SC	2.33	2.36	-0.03
HiPCO	15	5	E_{33}	1.411	168.04	1.413	0.002	SC	2.33	2.24	0.09

En el diagrama se ilustran las 4 energías de excitación empleadas (E_1, E_2, E_3 y E_4) y su correspondiente ventana de resonancia (líneas horizontales y rectángulo rayado, respectivamente) y en la **tabla III-3** se observan las diferencias entre la energía del láser y la energía para cada nanotubo (ΔE), permitiendo conocer la ventana de resonancia para cada energía de excitación. De acuerdo con los resultados, las ventanas están en el orden de ± 200 meV en todos los casos, donde el signo positivo (negativo) indica si la diferencia

de energía está por encima (debajo) con respecto a la energía de excitación. Además, hay que resaltar que estas 4 ventanas cubren casi todo el rango de energía en el diagrama de Kataura. Estas ventanas de resonancia están en el mismo orden de magnitud con respecto a las observadas por Maultzsch y colaboradores, donde obtuvieron una ventana de ± 200 meV para suspensiones de SWNT dispersados en SDS y SDBS [16]. En la misma figura se ha representado con cruces las diferentes quiralidades de nanotubos presentes y con líneas verticales la distribución de diámetros obtenida para las 3 muestras.

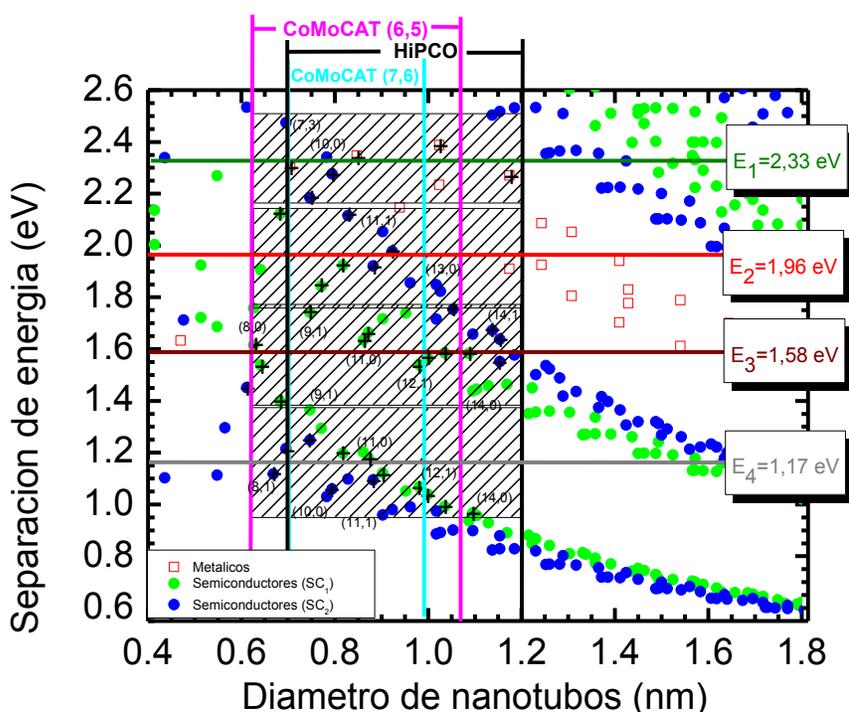


Figura III-8. Grafica de Kataura corregido por Jorio. Las cuatro energías de excitación son mostradas a través de líneas horizontales, mientras que las líneas verticales representan la distribución de diámetros obtenidos a partir de la ecuación 3. Los rectángulos representan la ventana de resonancia para cada energía de excitación.

Hasta este punto hemos determinado la distribución de diámetros de los SWNT a través de los picos *RBM* provenientes del espectro Raman y usando la expresión 3. Asimismo se determinaron los índices quirales para la mayoría de ellos con la ayuda del diagrama de Kataura corregida por Jorio y son mostrados en la **tabla III-3**. De igual manera, se determinó la ventana de resonancia para las diferentes energías de excitación empleadas, lo cual nos da información acerca de los nanotubos presentes en cada muestra.

3.3 Interpretación de la fotoluminiscencia de SWNT en el infrarrojo cercano

En lo que sigue, estudiaremos la FL a 1,17 y 1,58 eV para monitorear la exfoliación de los nanotubos. Al mismo tiempo realizaremos una discusión acerca de cada mecanismo físico responsable de la FL en SWNT. Hay que resaltar que en la literatura no hay una explicación clara de la FL a 1,58 eV, mientras que, de acuerdo a nuestro conocimiento, la atribución de la FL a 1,17 eV no ha sido reportada hasta la fecha.

Antes de abordar la interpretación, describiremos los diferentes fenómenos físicos responsables de la FL para nanotubos e identificaremos cada uno de ellos en un mapa de FL para una suspensión de SWNT-HiPCO/SB. Seguidamente plantearemos y discutiremos las alternativas para la interpretación de los picos a 1,17 eV y 1,58 eV.

3.3.1 Fenómenos físicos responsables de FL

En esta sección, hemos separado los mecanismos responsables de FL en 4 partes. El primero corresponde a las transiciones excitónicas directas doblemente resonantes y descritas en el capítulo 1. El segundo está relacionado a los diferentes procesos asistidos por fonones (*EPC*, por sus siglas en inglés). El tercer fenómeno corresponde a los procesos que involucran la transferencia de energía de excitones (*EET*, por sus siglas en inglés) entre nanotubos y por último, la presencia de estados excitónicos no permitidos (*DE*, por sus siglas en inglés).

a) Procesos asistidos por fonones (EPC)

En un mapa de FL, el proceso principalmente conocido es el *proceso excitónico doblemente resonante*, que a partir de este momento llamaremos “proceso directo (DT)” el cual fue descrito teóricamente por Ando y colaboradores [17] y demostrado experimentalmente por dos grupos, Maultzsch y Wang [18, 19]. La **figura III-9a** muestra este proceso y ocurre en tres etapas:

- i) En la primera etapa se produce la absorción de un fotón de energía igual a E_{22} , E_{33} , E_{44} , etc. (correspondiente a las diferencias de energías para una transición excitónica asociada a la segunda, tercera, etc. singularidades de Van Hove,

respectivamente) por un electrón que pasa desde su estado base a hasta un estado excitado b (de nivel excitónico), creando el excitón.

- ii) En la segunda etapa el excitón es desexcitado por un proceso no radiativo desde su estado b a un estado excitónico c de menor energía y que corresponde al primer par de singularidades de Van Hove (alrededor de la brecha de energía).
- iii) Finalmente, en la tercera etapa el excitón se disocia mediante un proceso radiativo emitiendo un fotón de energía proporcional a E_{11} .

Además de este proceso, hay otros que pueden estar presentes, el cual incluye la absorción óptica asistida por fonones y mecanismos de relajación de energía. En este sentido, picos de emisión asociados con los procesos de dispersión de fonones en primer y segundo orden pueden ser observados en los mapas de FL para nanotubos individuales.

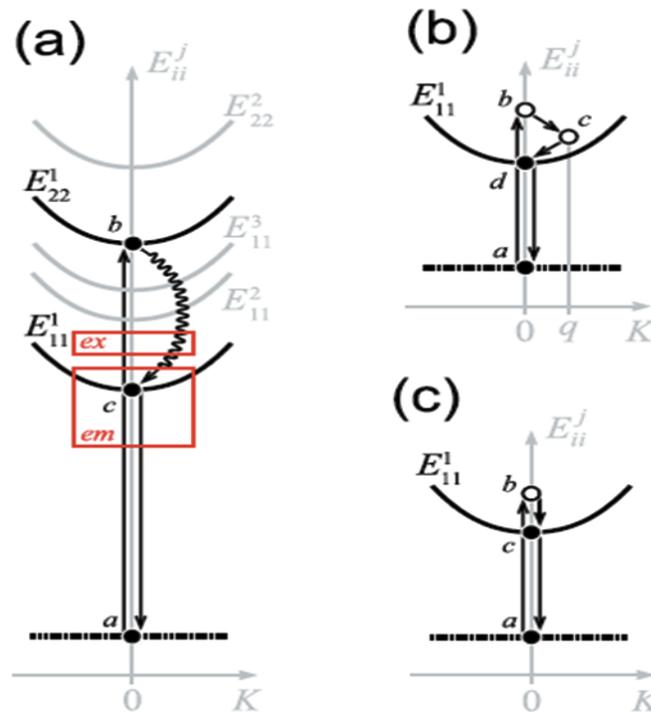


Figura III-9. Diagramas de diferentes procesos a) directos, b) y c) asistidos por fonones. Los rectángulos marcados en a) representan las energías de excitación (*ex*) y emisión (*em*) en un mapa de FL. Los círculos cerrados y abiertos indican si el estado es real o virtual, respectivamente [20].

La **figura III-9b** y **c** describe los diferentes procesos asistidos por fonones usando el diagrama de las relaciones de dispersión del excitón, $E_{ii}^j(K)$, donde E_{ii}^j es la i -ésima banda excitónica resonante al correspondiente nivel excitónico en el j -ésimo estado del excitón, en el cual $j=1, 2, 3\dots$ indica el estado excitado del excitón y K indica el momento del excitón. Tanto los procesos de absorción (excitación excitónica) y emisión (recombinación radiactiva) se generan a $K=0$ debido a la conservación del momento.

En general, los procesos asistidos por fonones a lo largo del perfil de absorción son asociados con fonones en el punto Γ y cerca del punto K del espacio recíproco. En este sentido, el proceso puede involucrar la emisión de dos fonones con momento opuesto, $-q$ ($b \rightarrow c$) y $+q$ ($c \rightarrow d$) (**figura III-9b**). Este proceso de dos fonones trae al excitón cerca de la banda E_{11}^1 , donde la recombinación se lleva a cabo. La sección eficaz de este proceso llega a ser mayor cuando el valor de la E_{ex} corresponde a la energía de los modos de los fonones ópticos debido a que son fuertemente acoplados a los electrones y tienen una alta densidad de estados fonónicos cerca del punto Γ y K . En un mapa, la emisión de FL que permite la recombinación en el borde de la banda E_{11}^1 llega a ser más intensa en estos valores de E_{ex} ($E_{ex} = E_{11}^1 + 2\hbar\omega_q$). Este proceso de dos fonones puede originarse con diferentes combinaciones proveniente de los modos de los fonones ópticos en el punto Γ ($q = 0$) y K ($q = \Gamma K$). Finalmente, el proceso asistido por dos fonones pueden también darse bajo la condición no resonante, es decir, una emisión puede ocurrir a través de procesos de dispersión Raman sobre las bandas M y G' .

El segundo mecanismo es mostrado en la **figura III-9c**, el cual aparece a $\sim 0,2$ eV por arriba del pico principal de FL (E_{11}^1) y es explicado a través de un proceso que involucra un fonón (acople excitón-fonón-EPC). En este proceso, la absorción de la luz asistida por un fonón ($a \rightarrow b$) excita el excitón hasta un estado excitado. Esta excitación, junto con un centro de zona ($q = 0$) de emisión de fonones ($b \rightarrow c$), crea un excitón en el borde de la banda E_{11}^1 , donde el estado base del excitón se recombina radiativamente ($c \rightarrow a$). Es importante aclarar que todos los tubos evidencian este proceso con un perfil similar y debido a que la diferencia de energía es de $\sim 0,2$ eV; el proceso puede ser relacionado con el proceso Raman resonante de la banda G donde la dispersión del fotón estaría en resonancia con la energía del excitón (E_{11}^1). Esta posibilidad es descartada al

comparar los anchos de línea de las dos bandas. En un proceso Raman la banda *G* tiene un ancho de la línea estrecho ($\sim 0,01$ eV) y de tipo Lorentziana, mientras que la banda *EPC* tiene un perfil con un ancho mucho mayor ($\sim 0,06$ eV) [21].

b) Transferencia de energía de excitones (EET)

Hemos mencionado anteriormente que la FL no solamente puede ser posible con nanotubos individuales, sino que también puede ocurrir en pequeños paquetes de *SWNT* a través de una transferencia de carga entre nanotubos. En un mapa de FL, este mecanismo también puede ser observado y ha sido explicado a través de la *EET* entre nanotubos [22]. Esta transferencia está asociada a la Transferencia de Energía Resonante Förster (TERF) y se basa en un nanotubo donante que está en un estado electrónico excitado y otro nanotubo receptor que es capaz de recibir parte de la energía de la molécula donante cuando entran en contacto. Asimismo, la TERF se incrementa cuando los nanotubos están en paquetes, ya que maximiza la interacción dipolo-dipolo. Otra manera posible de transferir la energía es si los nanotubos entran en contacto solamente en un punto, sin embargo, el rango de eficiencia de la transferencia de energía está limitado entre 2 y 4 nm debido a las relajaciones no radiativas responsables del bajo rendimiento cuántico de la FL [23]. Otro mecanismo de transferencia puede generarse a partir de una transferencia de energía del acople excitón-fonón hacia un nanotubo [22].

En la **figura III-10** se muestra una esquematización del mecanismo de transferencia de energía de excitones entre un nanotubo donante y un nanotubo receptor. En primer lugar un excitón es absorbido hasta un nivel de energía eh_{22}^D ($a \rightarrow b$), seguidamente hay una relajación hasta eh_{11}^D ($b \rightarrow c$). En este punto ocurre la *EET* desde eh_{11}^D hacia eh_{11}^A y finalmente se produce la recombinación radiativa en eh_{11}^A ($e \rightarrow f$), emitiendo un fotón.

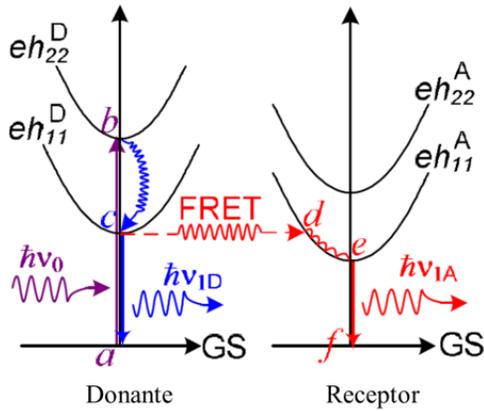


Figura III-10. Mecanismo de transferencia de energía de excitones entre un nanotubo donante y un nanotubo receptor [22].

c) Estados excitónicos no permitidos (DE)

Hemos visto que el espectro de absorción y emisión está básicamente gobernado por los excitones a través de sus estados excitónicos permitidos. No obstante, una importante característica en las propiedades ópticas en nanotubos es la predicción de estados excitónicos no permitidos (estados oscuros) por debajo de estado E_{11}^1 [24].

La **figura III-11** muestra un esquema que describe los cuatro estados de más baja energía de un excitón singlete en *SWNT*. El eje de las abscisas describe el momento q de los excitones. Las líneas curvas sólidas (punteadas) representan el estado excitónico permitido (no permitido) con un momento angular cero. La línea discontinua describe la banda del excitón no permitido con un momento angular finito cuya energía ha sido determinada teóricamente (entre $\sim 20-30$ meV) por encima del nivel E_{11} para $q=0$ [25]. La diferencia de energía de estas bandas ha sido identificada en la figura como Δ . Basado en este esquema, la banda lateral predicha por Perebeinos y colaboradores corresponde al punto A, el cual aparece debido a la dispersión de los excitones no permitidos (punto X en la **figura III-11**) con los fonones TO del punto K con $q=-q_0$ [25]. El origen de la banda lateral observada a ~ 140 meV por debajo de E_{11} está basada en el fuerte acople entre los excitones no permitidos con momento angular limitado y los fonones en el punto K ($E_{fonón}=170$ meV), causando la dispersión de excitones no permitidos en el punto $q=q_0$ (punto X) en el estado excitónico permitido $q=0$ (punto B en la **figura III-11**),

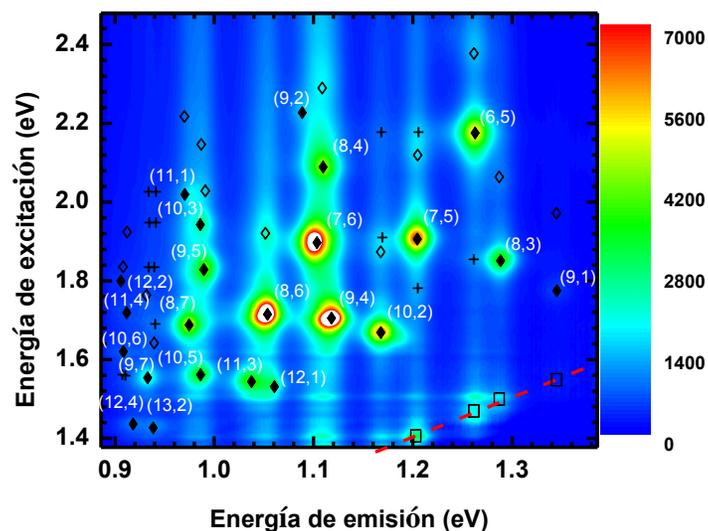


Figura III-12. Mapa de FL con energía de excitación entre 1,38 y 2,48 eV para una suspensión de SWNT/SB. Se identificaron: las diferentes transiciones directas (diamantes rellenos), acople excitón-fonón (diamantes abiertos), transferencias de energía entre nanotubos (cruces).

En este mismo orden de ideas, la **figura III-13** muestra el mapa de FL en el infrarrojo cercano. En ella, se observan los diferentes mecanismos apreciados en la **figura III-12**, donde los rectángulos rojos rayados corresponden a correcciones imperfectas del equipo provenientes de la lámpara de Xenón usada en el experimento.

Finalmente, el propósito de realizar un mapa de FL en el infrarrojo cercano es con el objetivo de interpretar los picos de FL en esta región, específicamente a 1,17 eV; el cual corresponde a la energía de emisión donde se encuentra el nanotubo (10,2) (línea naranja en la **figura III-13**). Es importante recordar que la intensidad Raman (en los *RBM*) de este nanotubo es la que predomina en las muestras en polvo y suspensión a 1,17 eV debido a su carácter resonante.

Nosotros atribuimos los picos observados a esta energía de excitación a los mecanismos *EPC* y/o *EET* del nanotubo (10,2) hacia nanotubos con diámetros mayores (flechas rojas). Una manera de correlacionar los picos observados en el mapa de FL y en el espectro Raman/TF es superponiendo el espectro de emisión del mapa (tomando a 1,17 eV) y el espectro obtenido a partir del espectrómetro Raman/TF. Esta superposición es mostrada en la **figura III-14** donde se observa correlación entre los dos espectros, a

excepción de altas energías donde las reflexiones parasitas del equipo *Nanolog* no permiten observar este pico de FL (cuadro azul rayado en la **figura III-14**).

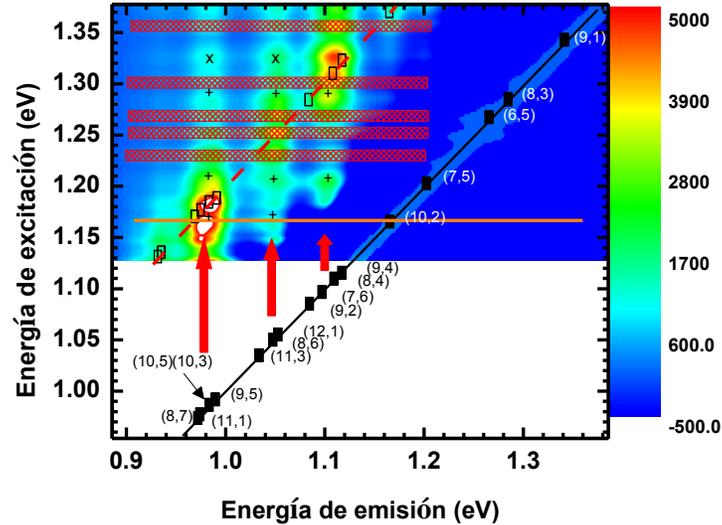


Figura III-13. Mapa de FL con energía de excitación entre 0,95 y 1,37 eV para una suspensión de SWNT/SB. Las diferentes transiciones excitónicas ($E_{11} \rightarrow E_{11}$) fueron asignadas conociendo la energía de emisión de cada nanotubo (cuadros rellenos). Igualmente se observan el acople excitón-fonón (cuadros abiertos), transferencias de energía entre nanotubos (cruces) y transferencia de energía a partir del acople excitón-fonón (equis).

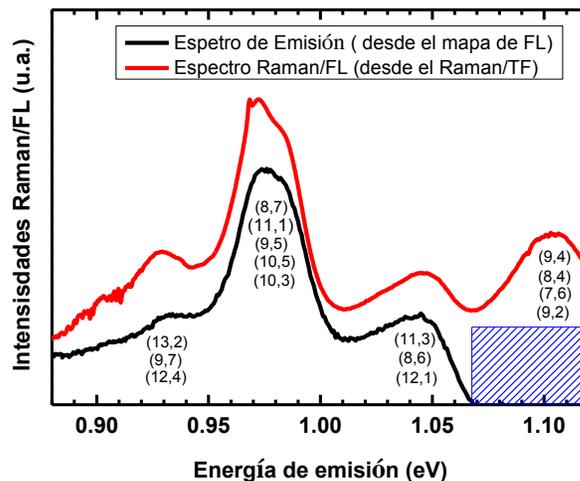


Figura III-14. Comparación de los espectros de emisión tomados desde el mapa de FL y el obtenido en el Raman/TF. La ausencia del pico de FL en el mapa (rectángulo azul rayado) a altas energías se debe a dispersiones parasitas provenientes del equipo *Nanolog*.

Los resultados anteriores permite concluir que los picos observados a 1,17 eV no provienen del mecanismo asociado a una transición directa, sino de dos posibles mecanismos: *EET* y/o *EPC*. En este sentido, el pico observado a bajas energías (0,92 eV) proviene de una transferencia de energía del nanotubo (10,2) hacia los nanotubos (13,2); (9,7) y (12,4). Para los dos últimos picos (1,04 y 1,10 eV), provienen de una transferencia de energía del nanotubo (10,2) hacia los nanotubos (11,3); (8,6); (12,1) y (9,4); (8,4); (7,6); (9,2), respectivamente.

El pico ubicado a (0,98 eV) puede tener dos posibles interpretaciones, la primera es una *EET* proveniente del nanotubo (10,2) hacia los nanotubos (8,7); (11,1); (9,5); (10,5) y (10,3) y/o una contribución del *EPC* provenientes de esta serie de nanotubos.

Es importante aclarar que este pico ya ha sido reportado en la literatura por Vora y colaboradores, donde muestran la presencia de picos de FL desplazados 115 meV con respecto a la primera transición excitónica directa del nanotubo (10,2) y lo atribuyen a un estado excitónico no permitido (estado oscuro) [27]. Por otro lado, Piao y colaboradores han reportado la presencia de picos de FL al inducir defectos ópticamente activos sobre la superficie de los *SWNT* y que posiblemente son atribuidos a estados no permitidos [28]. De acuerdo con la literatura, la única manera de observar un estado oscuro, es a través una radiación a altas potencias [29] o a través de estudios magneto-ópticos usando campos magnéticos intensos [30-32]. Por lo tanto, concluimos que los posibles mecanismos responsables para observar este pico de FL son una *EET* y/o *EPC* ya que en nuestro caso no se emplearon altas intensidades del láser.

Hasta el momento hemos sido capaces de interpretar los picos de FL a 1,17 eV comparando el mapa de FL con el espectro obtenido a partir del espectrómetro Raman/TF. Ahora realizaremos un estudio sobre la evolución de la FL en función de la individualización de los nanotubos, ya que la FL es comúnmente utilizada como una herramienta que permite evaluar el grado de exfoliación de los *SWNT* en la suspensión. Sin embargo, se espera que la evolución de la FL asociada a diferentes mecanismos no sea la misma. Por ejemplo, veamos el primer caso donde la FL sea proveniente únicamente de una transición directa y que aumente desde cero (donde los nanotubos están en paquetes), pasando por una etapa intermedia donde los paquetes comienzan a ser

disgregados hasta llegar a un punto donde todos los nanotubos están completamente individualizados. A partir de este punto la FL alcanza un *plateau* o podría disminuir dependiendo si la sonicación modifica la superficie de los nanotubos. Otro caso sería el que involucra un mecanismo asociado a una *EET*. En este proceso, la FL debe aumentar rápidamente hasta un máximo donde los nanotubos alcanzan una exfoliación parcial (pequeños paquetes de nanotubos), es decir que existan paquetes de nanotubos que permitan emitir la FL por parte de los nanotubos individuales y por parte de la energía recibida de otros nanotubos que están en contacto. Una vez alcanzado este punto máximo, se espera que la FL disminuya completamente hasta llegar a cero si el nanotubo es solamente aceptor (es decir, si no transfiere energía). Una esquematización de ambos procesos es observada en detalle en la **figura III-15**.

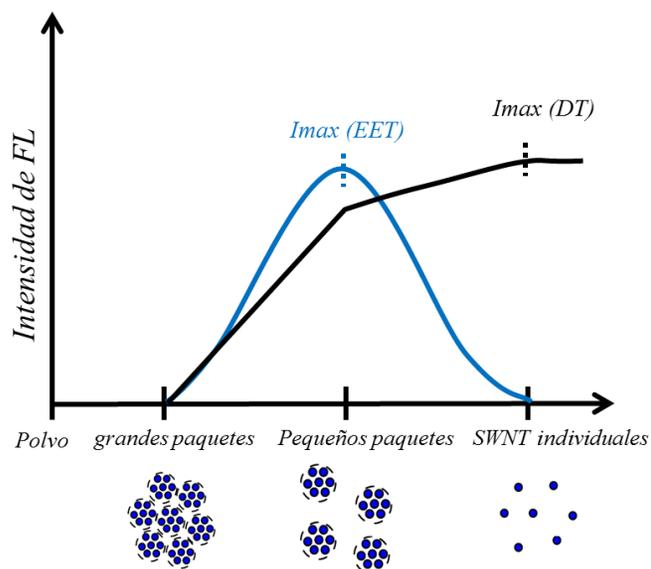


Figura III-15. Ilustración de la evolución de la FL en función del grado de individualización para los mecanismos extremos, transición directa y EET.

La **figura III-16a** muestra los espectros de FL en función del tiempo de sonicación para una suspensión de SWNT-HiPCO/SB para la energía de excitación 1,17 eV. En primer lugar sabemos que cada pico de FL corresponde a una serie de SWNT, por lo tanto se decidió etiquetar cada uno de ellos (por simplicidad) como “*Pico 1*, *Pico 2* y *Pico 3*”, donde los picos 1 y 2 provienen de una *EET* del nanotubo (10,2), mientras que el pico 3 proviene de una *EET* del nanotubo (10,2) y un *EPC* de los nanotubos (8,7; 11,1;

9,5; 10,5 y 10,3). Asimismo, podemos observar la evolución de la banda *G* del espectro Raman en función del tiempo de sonicación. Para la discusión de estos resultados, comenzaremos con el estudio de la banda *G* y seguidamente nos enfocaremos en la interpretación de los resultados para los picos de FL.

En este sentido, cada espectro fue ajustado entre 0,9 y 1,14 eV usando una serie de funciones Lorentzianas. Para todos los espectros, dos picos Raman fueron ajustados a 1,13 eV (*RBM*) y 0,96 eV (Banda *G*) con dos funciones Lorentzianas. Es importante mencionar que la banda *D* (alrededor de 1 eV) y la componente de la banda *G* a bajas frecuencia (algunas veces llamada como *G'*, alrededor de 0,97 eV) son débiles para ser detectadas. Asimismo, los picos Raman de segundo orden son observados en el espectro alrededor de 0,94 eV (modo *M*) y 0,93 eV (modo *iTOLA*) pero sus intensidades son débiles con respecto a los picos de FL, por lo tanto, los ajustes fueron realizados sin considerar estos picos Raman.

En el caso de la FL, los picos fueron ajustados usando otra serie de funciones Lorentzianas. Para todas las muestras, cuatro picos fueron sistemáticamente usados por debajo de 1 eV. Sin embargo, en el rango 0,89-1 eV se requirieron 3 picos de FL donde el pico de mayor amplitud, está posicionado a 0,97 eV. Sin embargo, se requiere de un pico amplio a 0,93 eV para lograr un buen ajuste.

La **figura III-16b** muestra la evolución de la banda *G* en función del tiempo de sonicación usando como energías excitante 1,17 eV. En este caso, un comportamiento de tipo potencia es observado para las dos energías de excitación, el cual es explicado a través del “efecto tipo antena”, el cual ha sido reportado en la literatura por Wang y colaboradores donde evidencian que un conjunto de nanotubos alineados pueden comportarse como antenas electromagnéticas [33]. En general, las antenas son usadas como detectores y transmisores de ondas de radio, aunque dependiendo de sus dimensiones pueden recibir diferentes longitudes de ondas (radio, microonda, entre otras). Un efecto tipo antena en nanotubos puede ser observado para una suspensión de *SWNT*, este efecto tiene que ver con un mejoramiento en la intensidad de la señal Raman debido a una mejor individualización de *SWNT*. En este sentido, el mejoramiento de la banda *G* en función del tiempo de sonicación es explicado de la siguiente manera:

Cuando la radiación electromagnética incide sobre un paquete de nanotubos la emisión de esta radiación surge primordialmente de los nanotubos que se encuentran en la parte externa de los paquetes, donde la contribución por parte de los nanotubos ubicados en el interior del paquete es mucho menor, es decir, que la amplitud de la transición excitónica se ve amortiguada por la presencia de nanotubos agrupados en paquetes [15]. Este es el efecto que se observa a bajo tiempos de sonicación (< 60 minutos) en la **figura III-16b**. Ahora bien, si se incrementa el tiempo de sonicación los nanotubos se empiezan a individualizar cada vez más, generando una mayor amplitud en la transición excitónica, es decir que los nanotubos logran emitir la mayor parte de la energía recibida, traduciéndose en un incremento en la señal Raman. Hay que resaltar que en esta evolución no se observa un *plateau*, sugiriendo que a largos tiempos de sonicación los nanotubos aún se están individualizando.

El siguiente paso estaría dedicado a determinar el valor de τ_{Raman} y compararlos con el τ_{abs} , sin embargo el comportamiento observado no permitió ajustar los puntos con la función $I = I_{max} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$. No obstante, estos resultados permiten diferenciar dos regiones, la primera por debajo de 60 minutos, donde la dispersión es realizada en una escala micrométrica, mientras que a tiempos > 60 minutos se tiene una dispersión en la escala nanométrica de pequeños agregados y nanotubos individuales.

Por otra parte, el estudio de la FL en función del tiempo de sonicación es mostrado en la **figura III-16c** y **III-16d** para los espectros con energías de excitación de 1,17 eV. Cada una de estas figuras fueron separadas de acuerdo al posible mecanismo responsable de la FL, de esta manera, en la **figura III-16c** se observa el comportamiento asociado a dos mecanismos simultáneos: *EPC* y *EET*, mientras que en la **figura III-16d** se muestra los comportamientos asociados a una *EET*. En todos estos casos se observa una evolución similar de los picos de FL, es decir, un aumento progresivo hasta $T_s=240$ minutos, seguido de un *plateau* hasta $T_s=1740$ minutos. A partir de este punto se observa una pérdida de intensidad de la FL hasta $T_s=2880$ minutos. Este comportamiento puede tener dos posibles explicaciones:

- i)* La disminución de FL puede estar relacionada con el tiempo de vida de los excitones producido por la creación de defectos sobre la superficie de los nanotubos. Por ello, en la **figura III-16e** se muestra el cociente entre las intensidades de las bandas *D* y *G* obtenidos a una energía de excitación de 2,33 eV. Generalmente este cociente es utilizado para monitorear el grado de defectos en los nanotubos. Se observa que por debajo de 1500 minutos el cociente *D/G* es casi constante y por encima de 1500 minutos su incremento no es significativo para que la disminución de la FL sea causada por los defectos [34].
- ii)* Por otro lado, esta disminución de FL puede estar vinculada a la transferencia de energías entre nanotubos vecinos. Ya que conforme *T_s* aumenta, se incrementa paulatinamente la individualización y por ende la transferencia de energía entre nanotubos (hasta 1740 minutos). Por el contrario, para *T_s* >1740 minutos, donde hay una mayor cantidad de nanotubos individualizados, la transferencia de energía entre nanotubos disminuirá.

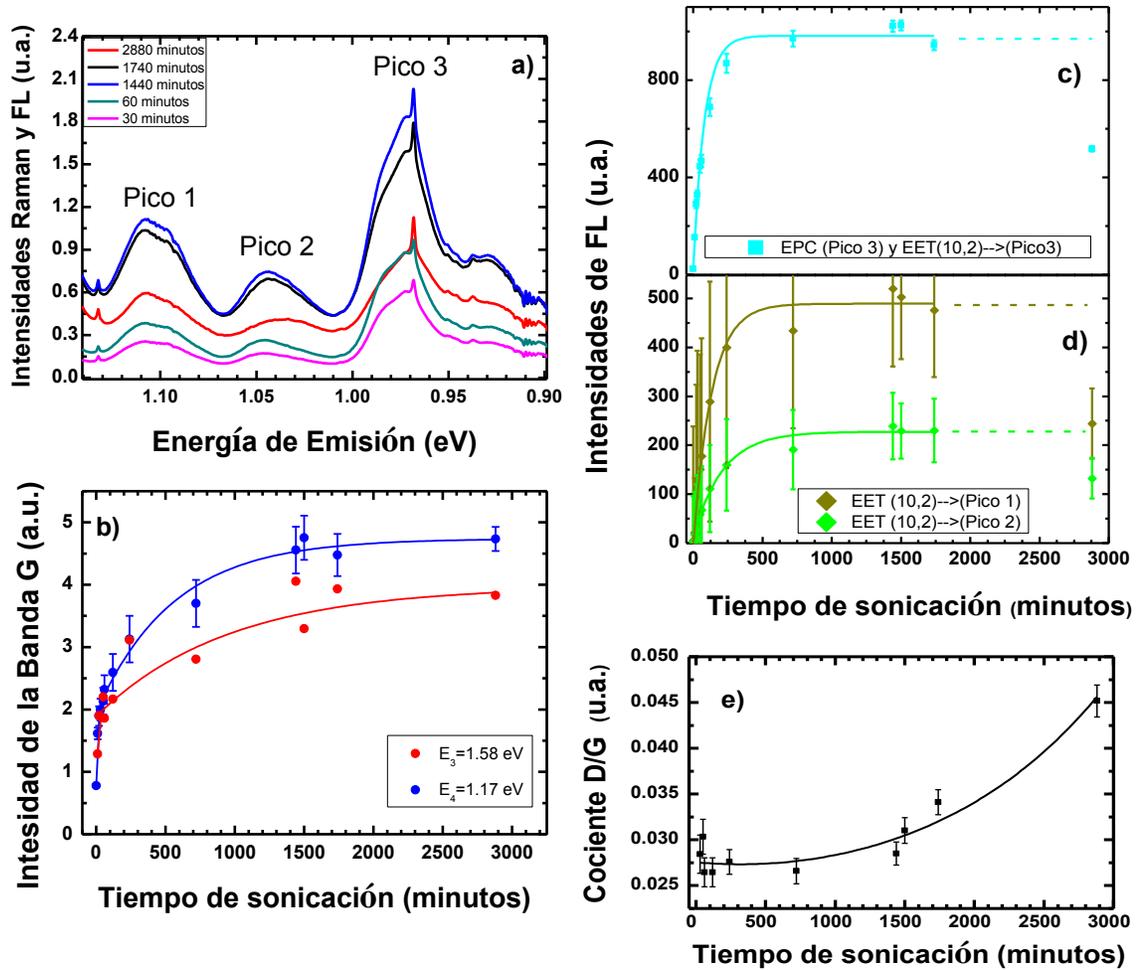


Figura III-16. a) Evolución de la intensidad de FL en función del tiempo de sonicación para una suspensión de SWNT-HiPCO/SB a 1,17 eV. b) Intensidad de la banda G en función del tiempo de sonicación para las dos energías de excitación 1,17 y 1,58 eV. c) y d) Picos de FL en función del tiempo de sonicación para 1,17 eV: La figura fue dividida de acuerdo al posible mecanismo responsable de la FL. c) pico de FL asociado a dos mecanismos: EPC y EET. d) Picos de FL son asociados a una EET. La línea punteada representa una extrapolación del ajuste realizado hasta 1740 minutos. e) Cociente entre las bandas D y G en función del tiempo de sonicación.

Los resultados discutidos en las partes precedentes, no permiten observar una diferencia clara entre los diferentes mecanismos. Por lo tanto hemos decidido utilizar otra energía de excitación a 1,58 eV para poder distinguir picos asociados únicamente a transiciones directas y EPC. Además, se empleó una tercera energía de excitación a 2,18 eV para observar los mecanismos correspondientes a otros nanotubos. A continuación mostraremos la atribución de los picos de FL a 1,58 eV.

La **figura III-17a** muestra el espectro Raman/FL a 1,58 eV para la suspensión SWNT-HiPCO/SB y en la **figura III-17b** se muestra un mapa de FL en el rango de

emisión de 2,07-1,13 eV. En esta última se han podido identificar todos los *SWNT* que pueden ser observados en este rango, así como los diferentes fenómenos físicos responsables de la FL, donde se incluyen transiciones excitónicas directas (diamantes para transiciones ($E_{22} \rightarrow E_{11}$) y cuadros abiertos para transiciones ($E_{11} \rightarrow E_{11}$)), acoplamiento excitón-fonón (cuadros cerrados) y transferencia de energía entre nanotubos (cruces). Hay que resaltar que la línea horizontal de color naranja corresponde al rango de energía de emisión observado en el espectro Raman/FL a 1,58 eV permitiendo etiquetar los *SWNT* y mecanismos responsables de la FL a 1,58 eV

La identificación de los índices quirales es llevado a cabo utilizando el diagrama de Kataura corregido por Jorio. Asimismo, cada espectro fue ajustado usando una serie de funciones Lorentzianas teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- i) La banda *G* fue ajustada con una función Lorentziana a 1590 cm^{-1} ($\sim 1,41 \text{ eV}$ para una $E_{\text{LASER}}=1,58 \text{ eV}$).
- ii) La banda *D* (alrededor de 1,35 eV), la componente de la banda *G* a baja frecuencia (*G'*) y la banda *G'* no fueron ajustadas debido a que están superpuestas a un pico de FL.
- iii) En el caso de la FL, los picos fueron ajustados usando 6 funciones Lorentzianas y una línea base constante para el ajuste en todos los espectros. Comenzaremos con el pico de FL ubicado a $\sim 1,49 \text{ eV}$.

De acuerdo con la gráfica de Kataura corregida por Jorio y Weissman donde determinan de forma empírica las energías de excitación y emisión para cada nanotubo [35]. Cada pico de FL observado a 1,58 eV es detallado a continuación:

- i) El pico observado 1,49 eV corresponde al nanotubo (5,4) ya que de acuerdo a la gráfica de Kataura coincide con su energía de emisión, donde su mecanismo es originado a través de una transición excitónica directa en E_{11} , ya que su energía de emisión está dentro de la ventana de resonancia correspondiente a la energía de excitación de E_3 . Hay que resaltar que este nanotubo no es observado a tiempos de sonicación cortos. Para corroborar esto, hemos utilizado nanotubos CoMoCAT (6,5) y (7,5). En el anexo B, se detallan los resultados para las tres suspensiones,

así como un mapa de FL para los *SWNT* CoMoCAT (6,5). El otro mecanismo puede corresponder a una transferencia de energía proveniente de un nanotubo más pequeño, en este sentido, hay 4 nanotubos que pueden realizar este proceso debido a que están dentro la ventana de resonancia. Ellos son: (4,3); (5,3), (6,1); y (8,0). Sin embargo, ninguno de estos nanotubos fueron observados en el mapa de FL de la **figura III-17b** ni en las frecuencias *RBM* en las muestras en polvo, por lo tanto, concluimos que el pico de FL proveniente del nanotubo (5,4) es originado por una ***transición excitónica directa*** en el primer par de singularidades de Van Hove (E_{11}).

- ii) El siguiente pico de FL observado a 1,40 eV proviene únicamente del nanotubo (6,4) a través de un *EPC*, el cual proviene de las transiciones excitónicas en el primer par de singularidades de Van Hove (E_{11}) del nanotubo (6,4). Hay que resaltar que este pico puede tener una contribución por parte del nanotubo (5,4) a través de una *EET*, sin embargo, la intensidad de la FL es dominada por el *EPC*, por lo tanto hemos descartado esta contribución.
- iii) El pico ubicado a 1,34 eV tiene la misma interpretación del pico anterior, es decir, un *EPC* proveniente del nanotubo (9,1). Sin embargo, una transferencia de energía puede ser lograda desde el *EPC* del nanotubo (6,4) hacia el nanotubo (9,1). Por lo tanto, para este nanotubo se tiene una mezcla de los mecanismos, *EPC* y *EET*.
- iv) En el mismo sentido, los siguientes 3 picos de FL ubicados a: 1,29 y 1,26 eV y 1,20 eV son generados por una transferencia de energía proveniente del *EPC* del nanotubo (6,4).

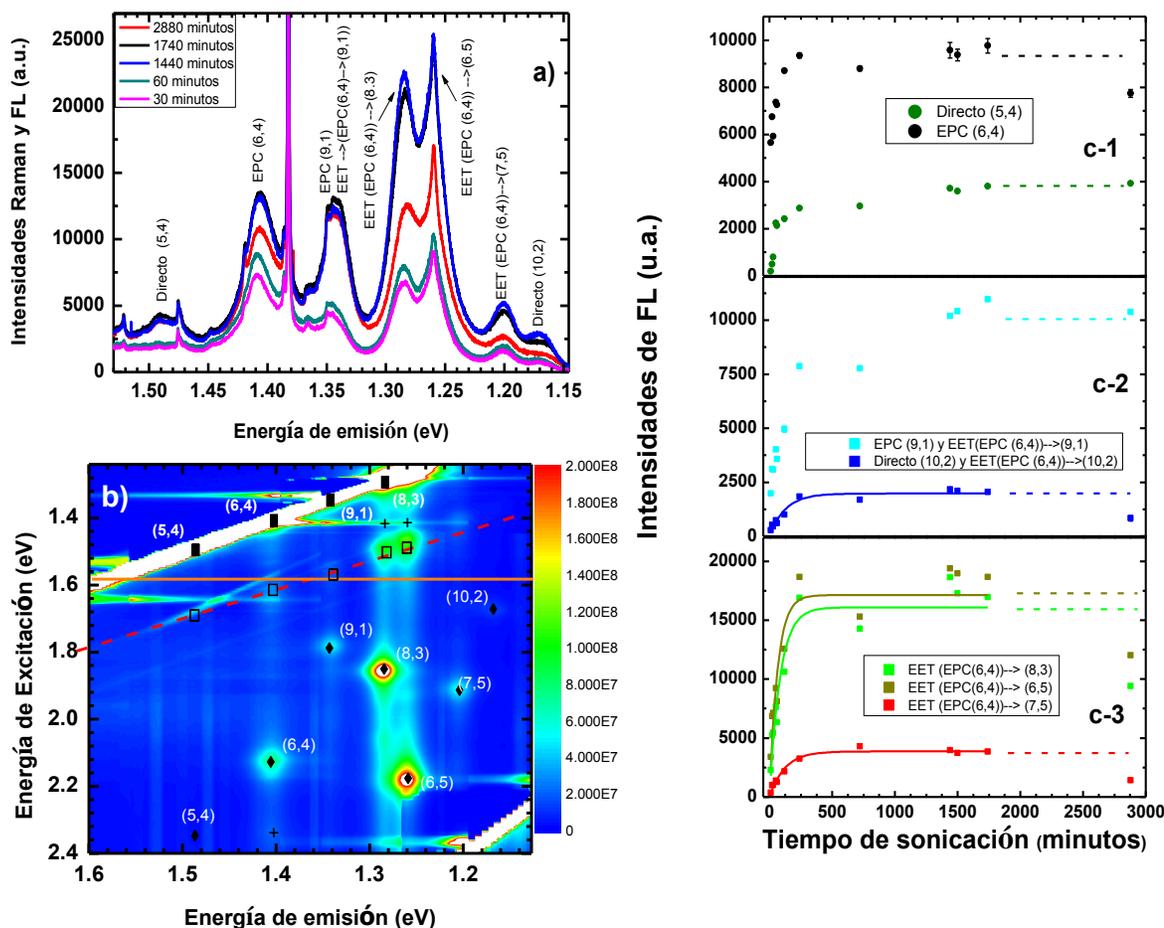


Figura III-17. a) Evolución de la intensidad de FL en función del tiempo de sonicación para una suspensión de SWNT-HiPCO/SB excitado a 1,58 eV. b) Mapa de FL. c) Picos de FL en función del tiempo de sonicación para 1,58 eV: Cada figura fue dividida de acuerdo al posible mecanismo responsable de la FL. Para c-1 los picos de FL son asociados a una transición directa o EPC. Para c-2 los picos de FL son asociados a diferentes mecanismos: Transición directa, EPC y EET. Finalmente, para c-3 los picos de FL son asociados a una EET.

En la **tabla III-4** se detallan las energías de emisión para diferentes nanotubos tomadas desde: la gráfica de Kataura corregida por Jorio, un mapa de FL y espectro Raman/FL a 1,58 eV para los SWNT-HiPCO/SB. Las últimas dos columnas muestran las diferencias de energía entre la gráfica y el mapa de FL con respecto al espectro Raman/FL a 1,58 eV. Como se observa, la diferencia entre las dos energías está por debajo de 40 meV, evidenciando la proximidad de las energías de emisión para los diferentes mecanismos.

Tabla III-4. Identificación de quiralidad, diámetro y energías para los nanotubos responsables de la FL a 1,58 eV.

n	m	d_t (nm)	$E_{11(\text{Kataura})}$ (eV)	$E_{11(\text{MAPA})}$ (eV)	$E_{11(1.58 \text{ eV})}$ (eV)	$\Delta E_{(\text{Kataura})}$ (eV)	$\Delta E_{(\text{MAPA})}$ (eV)
4	3	0.48	1.71				
5	3	0.51	1.72				
6	1	0.55	1.69				
8	0	0.62	1.62				
5	4	0.61	1.45	1.49	1.49	0.04	0.00
6	4	0.68	1.40	1.41	1.41	0.01	0.00
9	1	0.75	1.36	1.33	1.34	0.02	0.01
8	3	0.77	1.29	1.28	1.29	0.00	0.01
6	5	0.74	1.25	1.26	1.26	0.01	0.00
7	5	0.82	1.20	1.20	1.20	0.00	0.00
10	2	0.88	1.18	1.17	1.15	0.03	0.02

Con el análisis realizado anteriormente, concluimos que los picos de FL a 1,58 eV provienen de transiciones excitónicas directas entre un par de singularidades de Van Hove, acople excitón-fonón en el primer par de singularidades de Van Hove y/o transferencias de energía entre nanotubos. En este sentido, los picos de los nanotubos (5,4) y (6,4) corresponden a una transición excitónica y un acople excitón-fonón provenientes del primer par de singularidades de Van Hove, respectivamente. Para el pico del nanotubo (9,1), pueden existir ambos mecanismos (*EPC* y *EET*), mientras que los demás picos (asociados a los nanotubos (8,3); (6,5) y (7,5)) corresponden únicamente a un *EET* proveniente del *EPC* del nanotubo (6,4).

Este resultado permite hacer una aclaratoria sobre la interpretación de los picos de FL a 1,58 eV, ya que no solamente las transiciones excitónicas directas son las responsables de este fenómeno, sino que además están presentes los mecanismos *EET* y *EPC*.

Por otra parte, evaluando la evolución de la FL en función del tiempo de sonicación y por ende en función del grado de individualización, concluimos que no ha sido posible vincularlo a un mecanismo en particular (transición directa, *EET* y *EPC*) por lo tanto, hemos decidido ajustar cada evolución a partir de la función $I = I_{max} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ donde I_{max} es la absorbancia máxima cuando $t = \infty$ y τ es un tiempo característico que está relacionado con el grado de individualización. Hay que tener en cuenta que es la misma función que empleamos para ajustar los comportamientos de absorbancia, es

decir, que este ajuste nos permitirá determinar τ_{FL} y compararlos con τ_{abs} . Asimismo, determinaremos el cociente entre I_{max} y la intensidad del pico a 2880 minutos en función del diámetro de nanotubos. Todo esto tiene como finalidad observar cuales picos de FL corresponderían a una transición directa o a varios mecanismos.

Todos los picos fueron asociados a una *EET* y pudieron ser ajustados con la relación mencionada anteriormente. De la misma forma, la mayoría de los picos que tienen asociados varios mecanismos fueron ajustados con la mencionada relación. Solamente el pico asociado al nanotubo (9,1), al igual de los picos asociados a transiciones directas no pudieron ser ajustados (**figura III-16c-1 y III-16c-2**). Para estos tres picos, se tomó como I_{max} el pico a 1500 minutos para determinar el cociente entre I_{max} y la intensidad a 2880 minutos y fueron encerrados en el recuadro verde de la **figura III-18a**.

La **figura III-18a** muestra el cociente entre I_{max} y la intensidad a 2880 minutos de sonicación para todos los picos de FL asociados a los diferentes mecanismos, donde se observan diferentes comportamientos:

- i) En primer lugar se observa una independencia con el tipo de nanotubos (SC_1 y SC_2) ni de la quiralidad en los nanotubos.
- ii) En segundo lugar, los nanotubos que fueron identificados como una transición directa mantienen un coeficiente cercano a 1, es decir que estos nanotubos solamente son aceptores de energía.
- iii) La mayoría de las intensidades son asociadas a diferentes mecanismos o solamente a una *EET*, es decir, que todas estas intensidades de FL corresponden a nanotubos donores y aceptor, observando un cociente mayor a 1.5.
- iv) Luego de estas observaciones, es tentador interpretar al cociente (cercano a 1) para el nanotubo (9,1), el cual fue atribuido a un *EPC* y una transferencia de energía proveniente del nanotubo (6,4), como una transición directa. Sin embargo, esta interpretación debe ser validada por un análisis detallado sobre las contribuciones de un *EPC* y una *EET* asociadas a este pico.

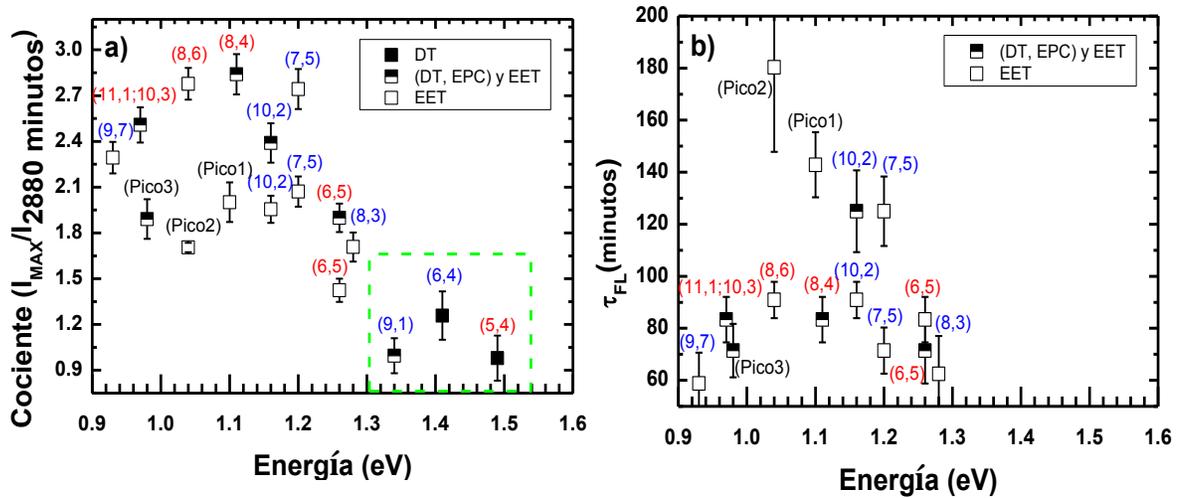


Figura III-18. a) Cociente entre I_{MAX} y la intensidad de FL a 2880 minutos y b) τ_{FL} en función de la energía de emisión para todos los picos de FL asociados a los diferentes mecanismos.

Respecto a los valores de τ_{FL} (figura III-18b) se observó que la mayoría están entre el rango 60-100 minutos, los cuales son un orden de magnitud mayores a los determinados por la absorción ($\tau_{FL} = 8 \pm 1$) minutos. Esta diferencia es esperada ya que en la determinación de la absorción máxima se concluyó que el sistema se está dispersando en una escala micrométrica, mientras que un valor mayor de τ es esperado cuando se dispersan los nanotubos a una escala nanométrica, como se evidenciaba por los estudios de absorbancia del pico, la banda G y ahora con la FL. Asimismo, se observa que hay valores de τ_{FL} que son superiores a 100 minutos, donde a dos de ellos (10,2) y (7,5) ya se determinó un valor de τ que se encuentra entre el rango 60-100 minutos, sugiriendo una influencia de la energía de absorción del nanotubo donante en la FL.

En resumen, en el presente capítulo se ha realizado una caracterización completa sobre la dispersión, individualización y la interpretación de sus propiedades ópticas (FL) en el infrarrojo cercano usando las técnicas de UV-Vis-NIR, Raman y FL. En la primera parte hemos empleado la espectroscopia de absorción en la región visible e infrarrojo cercano para estudiar las suspensiones de SWNT. Hemos demostrado igualmente que existe un tiempo característico que es atribuido a una dispersión en una escala micrométrica. Asimismo, hemos determinado el valor del coeficiente de extinción, el cual depende fuertemente del estado de la individualización y de las condiciones iniciales de preparación.

En la segunda parte, se interpretaron los picos de FL en el infrarrojo cercano con dos energías excitantes diferentes: 1,58 eV y 1,17 eV. Donde se demostró que son diferentes mecanismos los responsables de la FL, aclarando la interpretación física sobre estos picos de FL a 1,58 eV, mientras que la interpretación de los picos de FL a 1,17 eV es reportada por primera vez de acuerdo a nuestro conocimiento. Asimismo, se afirmó que la evolución de la FL depende del tipo de mecanismo asociado a cada nanotubo y que la intensidad de FL de una *EET* disminuye cuando se logra la individualización. En este sentido se evidenció que el grado de individualización ocurre en una escala nanométrica y para emplear la FL como un indicador de grado de exfoliación se debe seleccionar un pico de FL que corresponda únicamente a una transición directa.

Finalmente, hemos empleado las diferentes técnicas espectroscópicas para evaluar el grado de individualización a diferentes escalas y a diferentes tiempos característicos. Por un lado la absorción máxima (Abs_{MAX}) permite describir el grado de individualización a una escala micrométrica con valores bajo de τ_{abs} . Mientras que la absorción del pico (Abs_{PICO}) y la intensidad de la FL de los mecanismos *EET* permite describir el grado de individualización a una escala nanométrica con valores de τ superiores a τ_{abs} .

Bibliografía

1. Jorio, A., C. Fantini, M. Pimenta, R. Capaz, G.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi and A. Grüneis, *Resonance Raman spectroscopy (n, m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes*. Physical Review B, 2005. **71**(7): p. 075401.
2. Naumov, A.V., S. Ghosh, D.A. Tsyboulski, S.M. Bachilo and R.B. Weisman, *Analyzing absorption backgrounds in single-walled carbon nanotube spectra*. ACS nano, 2011. **5**(3): p. 1639-1648.
3. Murakami, Y., E. Einarsson, T. Edamura and S. Maruyama, *Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes*. Physical review letters, 2005. **94**(8): p. 087402.
4. Jeong, S.H., K.K. Kim, S.J. Jeong, K.H. An, S.H. Lee and Y.H. Lee, *Optical absorption spectroscopy for determining carbon nanotube concentration in solution*. Synthetic Metals, 2007. **157**(13): p. 570-574.
5. Nair, N., M.L. Usrey, W.-J. Kim, R.D. Braatz and M.S. Strano, *Estimation of the (n, m) concentration distribution of single-walled carbon nanotubes from photoabsorption spectra*. Analytical chemistry, 2006. **78**(22): p. 7689-7696.
6. Valadão, D., D. Pires, M. Alencar, J. Hickmann, C. Fantini, M. Pimenta and E. Fonseca, *Investigation of the electronic nonlinear refraction index of single-wall carbon nanotubes wrapped with different surfactants*. Optical Materials Express, 2012. **2**(6): p. 749-756.
7. Tan, Y. and D.E. Resasco, *Dispersion of single-walled carbon nanotubes of narrow diameter distribution*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(30): p. 14454-14460.

8. Puech, N., C. Blanc, E. Grelet, C. Zamora-Ledezma, M. Maugey, C. Zakri, E. Anglaret and P. Poulin, *Highly ordered carbon nanotube nematic liquid crystals*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(8): p. 3272-3278.
9. Yang, B., L. Ren, L. Li, X. Tao, Y. Shi and Y. Zheng, *The characterization of the concentration of the single-walled carbon nanotubes in aqueous dispersion by UV-Vis-NIR absorption spectroscopy*. Analyst, 2013. **138**(21): p. 6671-6676.
10. Moore, V.C., M.S. Strano, E.H. Haroz, R.H. Hauge, R.E. Smalley, J. Schmidt and Y. Talmon, *Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants*. Nano Letters, 2003. **3**(10): p. 1379-1382.
11. Priya, B. and H. Byrne, *Investigation of sodium dodecyl benzene sulfonate assisted dispersion and debundling of single-wall carbon nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(2): p. 332-337.
12. Shtein, M., I. Pri-Bar and O. Regev, *A simple solution for the determination of pristine carbon nanotube concentration*. Analyst, 2013. **138**(5): p. 1490-1496.
13. Vichchulada, P., M.A. Cauble, E.A. Abdi, E.I. Obi, Q. Zhang and M.D. Lay, *Sonication power for length control of single-walled carbon nanotubes in aqueous suspensions used for 2-dimensional network formation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(29): p. 12490-12495.
14. Bergin, S.D., V. Nicolosi, S. Giordani, A. de Gromard, L. Carpenter, W.J. Blau and J.N. Coleman, *Exfoliation in ecstasy: liquid crystal formation and concentration-dependent debundling observed for single-wall nanotubes dispersed in the liquid drug γ -butyrolactone*. Nanotechnology, 2007. **18**(45): p. 455705.
15. Fantini, C., A. Jorio, M. Souza, M. Strano, M. Dresselhaus and M. Pimenta, *Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant Raman spectroscopy: Environment and temperature effects*. Physical review letters, 2004. **93**(14): p. 147406.
16. Maultzsch, J., H. Telg, S. Reich and C. Thomsen, *Radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes: Optical transition energies and chiral-index assignment*. Physical Review B, 2005. **72**(20): p. 205438.
17. Ando, T., *Excitons in carbon nanotubes*. Journal of the Physical Society of Japan, 1997. **66**(4): p. 1066-1073.
18. Maultzsch, J., R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. Strano, C. Thomsen and C. Lienau, *Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence*. Physical Review B, 2005. **72**(24): p. 241402.
19. Wang, F., G. Dukovic, L.E. Brus and T.F. Heinz, *The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons*. Science, 2005. **308**(5723): p. 838-841.
20. Chou, S., F. Plentz, J. Jiang, R. Saito, D. Nezich, H. Ribeiro, A. Jorio, M. Pimenta, G.G. Samsonidze and A. Santos, *Phonon-assisted excitonic recombination channels observed in DNA-wrapped carbon nanotubes using photoluminescence spectroscopy*. Physical review letters, 2005. **94**(12): p. 127402.
21. Dresselhaus, M.S., G. Dresselhaus, R. Saito and A. Jorio, *Exciton photophysics of carbon nanotubes*. Annu. Rev. Phys. Chem., 2007. **58**: p. 719-747.
22. Tan, P., A. Rozhin, T. Hasan, P. Hu, V. Scardaci, W. Milne and A. Ferrari, *Photoluminescence spectroscopy of carbon nanotube bundles: Evidence for exciton energy transfer*. Physical review letters, 2007. **99**(13): p. 137402.
23. Qian, H., C. Georgi, N. Anderson, A.A. Green, M.C. Hersam, L. Novotny and A. Hartschuh, *Exciton energy transfer in pairs of single-walled carbon nanotubes*. Nano letters, 2008. **8**(5): p. 1363-1367.
24. Zhao, H. and S. Mazumdar, *Electron-electron interaction effects on the optical excitations of semiconducting single-walled carbon nanotubes*. Physical review letters, 2004. **93**(15): p. 157402.
25. Perebeinos, V., J. Tersoff and P. Avouris, *Effect of exciton-phonon coupling in the calculated optical absorption of carbon nanotubes*. Physical review letters, 2005. **94**(2): p. 027402.
26. Murakami, Y., B. Lu, S. Kazaoui, N. Minami, T. Okubo and S. Maruyama, *Photoluminescence sidebands of carbon nanotubes below the bright singlet excitonic levels*. Physical Review B, 2009. **79**(19): p. 195407.
27. Vora, P.M., X. Tu, E.J. Mele, M. Zheng and J.M. Kikkawa, *Chirality dependence of the K-momentum dark excitons in carbon nanotubes*. Physical Review B, 2010. **81**(15): p. 155123.

28. Piao, Y., B. Meany, L.R. Powell, N. Valley, H. Kwon, G.C. Schatz and Y. Wang, *Brightening of carbon nanotube photoluminescence through the incorporation of sp³ defects*. Nature chemistry, 2013. **5**(10): p. 840-845.
29. Harutyunyan, H., T. Gokus, A.A. Green, M.C. Hersam, M. Allegrini and A. Hartschuh, *Defect-induced photoluminescence from dark excitonic states in individual single-walled carbon nanotubes*. Nano letters, 2009. **9**(5): p. 2010-2014.
30. Srivastava, A., H. Htoon, V.I. Klimov and J. Kono, *Direct observation of dark excitons in individual carbon nanotubes: Inhomogeneity in the exchange splitting*. Physical review letters, 2008. **101**(8): p. 087402.
31. Zhou, W., D. Nakamura, H. Liu, H. Kataura and S. Takeyama, *Relative Ordering between Bright and Dark Excitons in Single-walled Carbon Nanotubes*. Scientific reports, 2014. **4**.
32. Mortimer, I. and R. Nicholas, *Role of bright and dark excitons in the temperature-dependent photoluminescence of carbon nanotubes*. Physical review letters, 2007. **98**(2): p. 027404.
33. Wang, Y., K. Kempa, B. Kimball, J. Carlson, G. Benham, W. Li, T. Kempa, J. Rybczynski, A. Herczynski and Z. Ren, *Receiving and transmitting light-like radio waves: Antenna effect in arrays of aligned carbon nanotubes*. Applied physics letters, 2004. **85**(13): p. 2607-2609.
34. Hertel, T., S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich and J. Crochet, *Diffusion limited photoluminescence quantum yields in 1-D semiconductors: single-wall carbon nanotubes*. ACS nano, 2010. **4**(12): p. 7161-7168.
35. Weisman, R.B. and S.M. Bachilo, *Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension: an empirical Kataura plot*. Nano Letters, 2003. **3**(9): p. 1235-1238.

4 Individualización y preparación de compuestos basados en *SWNT* usando polímeros hidrosolubles [1]

El presente capítulo estará dedicado a la preparación y caracterización óptica de suspensiones acuosas y compuestos basados en *SWNT* estabilizados con los polímeros hidrosolubles: polivinilalcohol (PVA) y polivinilpirolidona (PVP).

La mayoría de las potenciales aplicaciones basadas en nanotubos de carbono amerita la preparación de compuestos macroscópicos [2-4]. No obstante, resulta todo un reto el control de la individualización de los nanotubos durante todas las etapas de su procesamiento. Tal es el caso de los materiales compuestos a base de polímeros, donde un enfoque bastante atractivo consiste en dispersar inicialmente los diferentes componentes en un solvente común y posteriormente mezclarlos. [2, 3].

A la fecha, solo se conocen pocos casos donde los polímeros hidrosolubles han sido usados para dispersar nanotubos en agua [4-7], ya que como regla general son malos agentes dispersantes. Por el contrario, la mayoría de las dispersiones acuosas de nanotubos individualizados son realizadas empleando surfactantes (junto con técnicas de sonicación y centrifugación) [7], los cuales deben ser removidos ulteriormente en el procesamiento del material compuesto ya que una posible cristalización durante la evaporación del solvente puede cambiar drásticamente las propiedades mecánicas, eléctricas u ópticas en el compuesto final. Un ejemplo que permite ilustrar este efecto fue reportado por Zamora-Ledezma y colaboradores, donde se reportaron películas delgadas de *SWNT*/(SDS+PVA) las cuales se arrugaban durante el secado a temperatura ambiente [8, 9]. Un proceso que permite superar este inconveniente consiste en dializar las suspensiones con el objetivo de remover el surfactante.

En el presente trabajo hemos decidido utilizar como polímero hidrosoluble el PVA debido a sus excelentes propiedades para la formación de películas auto suspendidas y que se puede mezclar con suspensiones de nanotubos sin provocar agregación, lo cual es crucial para conservar las propiedades fotolumincentes [10].

La **figura IV-1a** muestra una película de *SWNT* preparada sobre un substrato de polidimetilsiloxano (PDMS, por sus siglas en inglés) con un espesor de ~30 μm . Dicha película fue preparada a partir de una suspensión de *SWNT*/(SB+PVA) con un contenido

de nanotubos en seco de 25% en peso. Se observa que la película es frágil bajo ligeras deformaciones e incluso al intentar separarla desde el substrato. Este fenómeno probablemente ocurre debido a la aglomeración y cristalización del tensoactivo, introduciendo “puntos frágiles” en el compuesto alterando las propiedades mecánicas. Por el contrario, un proceso de diálisis realizado antes de la etapa del secado es suficiente para lograr una película flexible, manteniendo incluso sus propiedades ópticas inalteradas (**figura IV-1b**). Como mostraremos más adelante, este resultado es atribuido al eficiente intercambio del surfactante con el polímero sobre la superficie de los *SWNT* durante el proceso de diálisis.

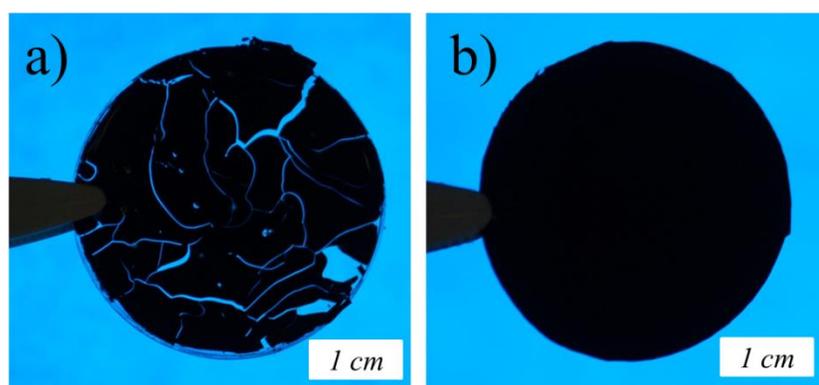


Figura IV-1. *Películas delgadas de SWNT/PVA obtenida a partir de una dispersión homogénea de SWNT/(BS+PVA) sobre un substrato de PDMS, a) antes y b) después de un proceso de diálisis y sin PDMS.*

En este capítulo, mostraremos que a través de un proceso de diálisis es posible retirar el surfactante de una suspensión (*SWNT*/(surfactante + polímero)), dejando a los nanotubos estabilizados únicamente con el polímero. Asimismo, discutiremos en detalle el mecanismo responsable del proceso de diálisis, así como el intercambio de tensoactivo por polímero en la superficie de los nanotubos. Finalmente, mostraremos como se ven afectados el entorno de los nanotubos y el rendimiento final de los compuestos por la presencia de los polímeros hidrosolubles. Todo esto a partir de sus propiedades ópticas, especialmente la FL.

El capítulo ha sido dividido en tres partes: en la primera discutiremos el rendimiento e individualización de las suspensiones cuando se dispersan *SWNT* en sales biliares, PVP, PVA y sin surfactante. En la segunda parte, detallaremos el proceso de

diálisis empleado para dispersar nanotubos con polímeros así como su caracterización por MET y MEB, con el objetivo de evaluar la individualización, así como la eficiencia del proceso. Finalmente, estudiaremos el rendimiento y la individualización, así como el mecanismo de intercambio que ocurre entre el surfactante y el polímero sobre la superficie de los nanotubos durante la diálisis. El rendimiento de las suspensiones será llevado a cabo empleando absorción (UV-Vis-NIR), mientras que la individualización será monitoreada a través de la FL a 1,17 eV.

Los detalles del protocolo empleado para la preparación de las suspensiones y el proceso de diálisis son detallados en el capítulo 2. Sin embargo, en la **tabla IV-1** se resumen las diferentes suspensiones preparadas. Para las dispersiones “*directas*” se empleó 1 hora de sonicación con sonda y posteriormente centrifugadas a 2180g durante 30 minutos. Esta serie de suspensiones son llamadas “**Paso 1**”. Para las dispersiones “*indirectas*”, se mezcló la solución polimérica (PVP o PVA) con una suspensión de SWNT/SB produciendo una suspensión SWNT/(SB+Polímero) y fue llamada **Paso 2**. Estas suspensiones fueron caracterizadas por absorbancia y FL o fueron colocadas bajo un proceso de diálisis durante 96 horas (llamada **Paso 3**). Ambas dispersiones “*indirectas*” fueron sonicadas durante 30 minutos en un baño de ultrasonido y centrifugadas a 2180 g durante 30 minutos.

Tabla IV-1. Resumen de las suspensiones preparadas, incluyendo el tipo de dispersión y el empleo del proceso de diálisis

Suspensión de SWNT	Tipo de dispersión	Proceso de diálisis	Nombre
SWNT/SB; SWNT/PVP SWNT/PVA	<i>Directa</i>	No	Paso 1
SWNT/(SB+PVP); SWNT/(SB+PVA)	<i>Indirecta</i>	No	Paso 2
SWNT/PVP; SWNT/PVA	<i>Indirecta</i>	Si	Paso 3

4.1 Estudio del rendimiento e individualización en suspensiones acuosas (*Paso 1*) estabilizadas con surfactantes o polímero hidrosoluble

Con el objetivo de comparar la eficiencia de varios métodos para dispersar nanotubos, hemos definido el rendimiento (Y) como la fracción de nanotubos que son completamente dispersados en el sobrenadante luego de la última etapa de centrifugación. Primero comparamos el rendimiento de las suspensiones de *SWNT* dispersadas con SB, PVP y PVA. La **figura IV-2a** muestra los espectros de absorción UV-Vis-NIR para las dispersiones preparadas de forma directa (*Paso 1*) usando SB, PVP y PVA; además se muestra el espectro de la dispersión de nanotubos en agua sin surfactante. De allí se observa que el espectro con SB posee picos muchos mejor definidos en comparación con los espectros con PVP y PVA. Asimismo, se muestra el espectro para nanotubos dispersados en agua sin surfactante es prácticamente una línea recta a lo largo de todo el rango espectral indicando la pobre dispersión de nanotubos.

Debemos señalar que para estimar el rendimiento final de nanotubos en suspensión emplearemos el coeficiente de extinción ($198 (\% \text{ en peso} \cdot \text{cm})^{-1}$) calculado previamente (ver sección 3.1). Los valores estimados de esta forma poseen intrínsecamente una pequeña incertidud, por lo tanto hemos considerado trabajar con el rendimiento relativo con respecto a la suspensión *SWNT/SB* (*Paso 1*), ya que es independiente de cualquier error en el coeficiente de extinción.

Para las suspensiones *Paso 1*, los rendimientos relativos son 20; 5 y 0,2% para PVP, PVA y sin surfactante, respectivamente, es decir, las suspensiones preparadas con SB pueden dispersar y estabilizar desde 5 hasta 20 veces más nanotubos con respecto a las suspensiones preparadas directamente con los polímeros hidrosolubles.

Por su parte, el inserto derecho de la **figura IV-2a** muestra un desplazamiento hacia el rojo (~ 20 nm) y un ensanchamiento en los picos de absorción en el infrarrojo cercano (correspondiente a las primeras transiciones excitónicas E_{11} para *SWNT* semiconductores) para suspensiones preparadas con polímeros con respecto a las preparadas con SB. Este corrimiento es debido a dos posibles fenómenos:

- i) Un intercambio en el medio dieléctrico de los nanotubos conduce a un cambio simultáneo en el apantallamiento. Este tipo de intercambio ya ha sido reportado en la literatura por Hertel y colaboradores, donde comparan dispersiones de nanotubos con SDS y SB [11].
- ii) Efectos de agregación entre nanotubos, el cual ha sido reportado por O'Connell y colaboradores, donde comparan suspensiones de SWNT individualizados y agregados [12].

Los valores típicos de corrimiento hacia el rojo reportados en la literatura han sido 20 y 100 nm, respectivamente, lo cual sugiere que el desplazamiento observado en la **figura IV-2a** se debe solamente a cambios en el entorno dieléctrico de los nanotubos. No obstante, ningún corrimiento se observó en la parte visible del espectro (inserto izquierdo de la **figura IV-2a**). Región que corresponde a las primeras transiciones excitónicas E_{22} para SWNT semiconductores.

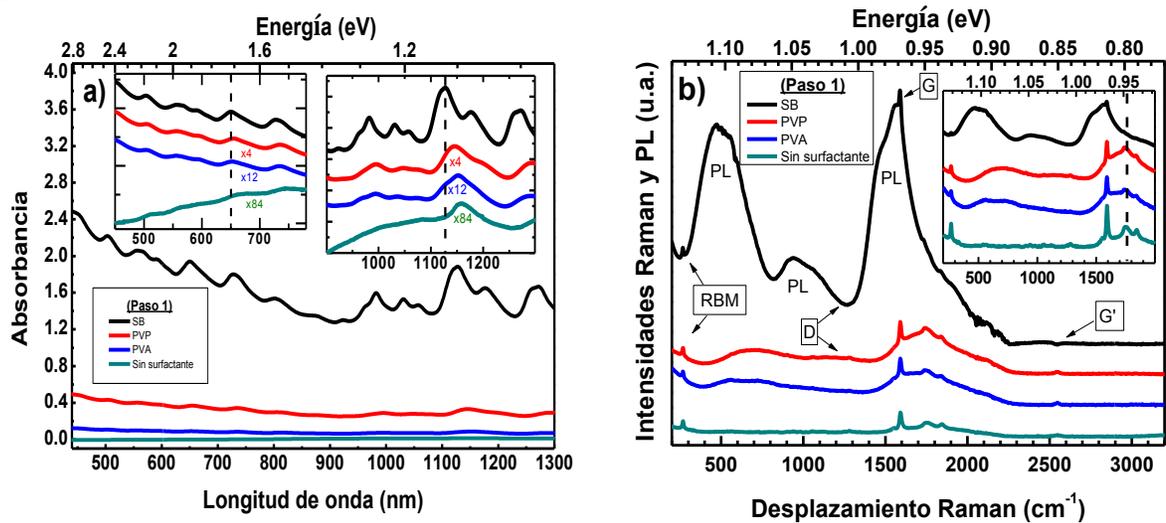


Figura IV-2. Comparación de los espectros de suspensiones acuosas de SWNT dispersas en SB, PVP, PVA y sin surfactante. a) Espectro de absorción UV-Vis-NIR (el inserto corresponde a los mismos espectros, pero reescalados para su comparación). b) Espectro Raman y FL normalizado por la banda G (a 1591 cm^{-1}) y desplazados en el eje de las ordenadas para mayor claridad (el inserto corresponde al mismo espectro pero normalizado por la intensidad total de la banda G).

La **figura IV-2b** muestra los espectros Raman y FL para las cuatro suspensiones. En todas las suspensiones se observan los picos Raman: los RBM (por debajo de 400 cm^{-1}), las bandas D, G y G', a 1300 , 1591 y 2550 cm^{-1} , respectivamente. Asimismo, se observan picos intensos y amplios que corresponden a la FL excitados en el infrarrojo

cercano (a 1,17 eV). De los espectros, se observa que la intensidad de la señal de FL decrece para las suspensiones con polímero con respecto a SB. Además, se observa un desplazamiento hacia el rojo de los picos principales de FL desde 1,11 eV a 1,08 eV y 0,97 eV a 0,95 eV (inserto de la **figura IV-2b**). Este desplazamiento está en el mismo orden de magnitud (~26 meV) encontrado para suspensiones de nanotubos dispersadas con SDS o PVP estudiadas con una energía de excitación 1,58 eV [5]. Asimismo, un desplazamiento de 13 meV fue encontrado para suspensiones dispersadas con SB o ADN usando una energía de excitación de 2,18 eV [13]. Por lo tanto, asignamos el desplazamiento observado en los picos a cambios en la constante dieléctrica efectiva entre los nanotubos dispersados con polímeros con respecto a SB. Si adicionalmente comparamos estos resultados con las energías de absorción (inserto derecho de la **figura IV-2a**) observamos que los valores para nanotubos dispersos en polímeros y en agua son similares, lo que indica que la dispersión con SB aumenta significativamente el apantallamiento dieléctrico de las cargas en los *SWNT* con respecto a las moléculas de agua. Sin embargo, las dispersiones con polímeros producen un menor apantallamiento, es decir, que los polímeros no modifican significativamente el entorno dieléctrico de los *SWNT*. Estas similitudes entre el espectro de FL de nanotubo dispersados en agua sin surfactante o en ADN fue estudiado por Bergler y colaboradores donde concluyen que una gran parte de la superficie de los *SWNT* (dispersos con ADN) siguen expuestas al agua [13], por lo tanto, este efecto también puede ocurrir para las dispersiones de *SWNT* con polímeros.

4.2 Proceso de diálisis: Mecanismos de intercambio y eficiencia del proceso

Hasta este momento, se ha observado que la preparación directa de suspensiones acuosas con polímeros hidrosolubles (*Paso 1*) genera un bajo rendimiento de nanotubos en la suspensión. Por ello prepararemos suspensiones por métodos indirectos que promuevan una mayor individualización de nanotubos. La **figura IV-2** muestra una esquematización de este proceso. En ella se ilustra la agregación del polímero a una suspensión de *SWNT/SB*, generando la suspensión *SWNT/(SB+Polímero)* (*Paso 2*). Seguido de un intercambio molecular espontáneo cuando se usa PVA (parte superior de la figura); sin embargo, no se observa este efecto cuando se emplea PVP (parte inferior de la figura). Estas diferencias serán discutidas en detalle más adelante. Asimismo, se ha

representado lo que ocurriría luego de un proceso de diálisis, donde el surfactante es removido de la suspensión SWNT/(SB+Polímero), obteniendo una suspensión de SWNT únicamente con el polímero, SWNT/Polímero (*Paso 3*).

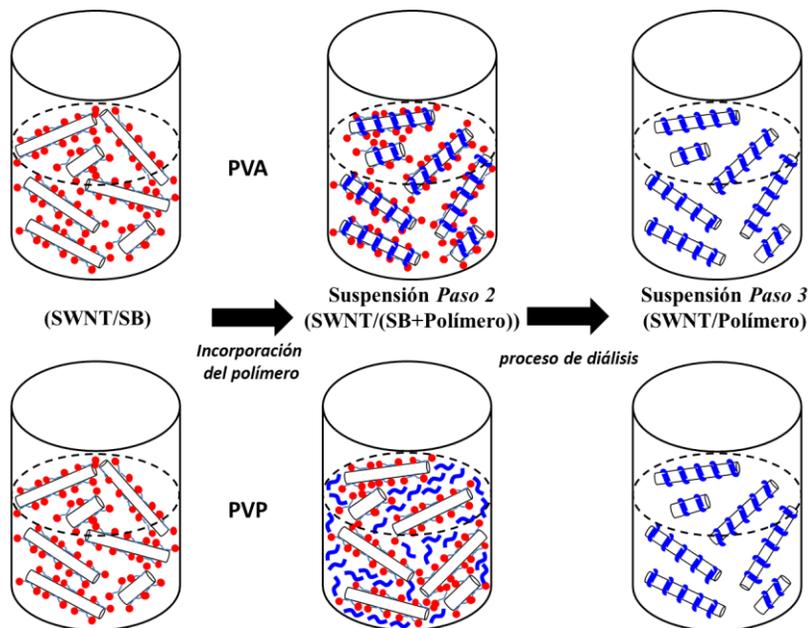


Figura IV-3. Proceso de diálisis: esquema de la preparación de múltiples pasos de suspensiones acuosas de SWNT estabilizadas por las sales biliares (mostradas en rojo) y polímero (mostradas en azul). Diferentes mecanismos de intercambio son observados para PVA (parte superior) y PVP (parte inferior).

Para estimar cualitativamente la calidad de las suspensiones se realizaron imágenes por MET. Para ello, las suspensiones fueron depositadas sobre rejillas de cobre cubiertas de carbono. Ninguna de las suspensiones fueron ni diluidas ni lavadas luego de la deposición con el fin de evitar una posible reagrupación de nanotubos. Por lo tanto, los nanotubos están cubiertos por el agente dispersante, sin embargo, el contraste de las imágenes obtenidas es bajo, dificultando la medición exacta del diámetro de los SWNT. Sin embargo, para el caso de las suspensiones SWNT/SB, el contraste fue suficiente para afirmar que después del proceso de diálisis las suspensiones estudiadas contienen nanotubos individuales o en la forma de pequeños paquetes (**figuras IV-3a y IV-4b**). Además, no se observó la presencia de grandes paquetes de nanotubos (> decenas de nanómetros).

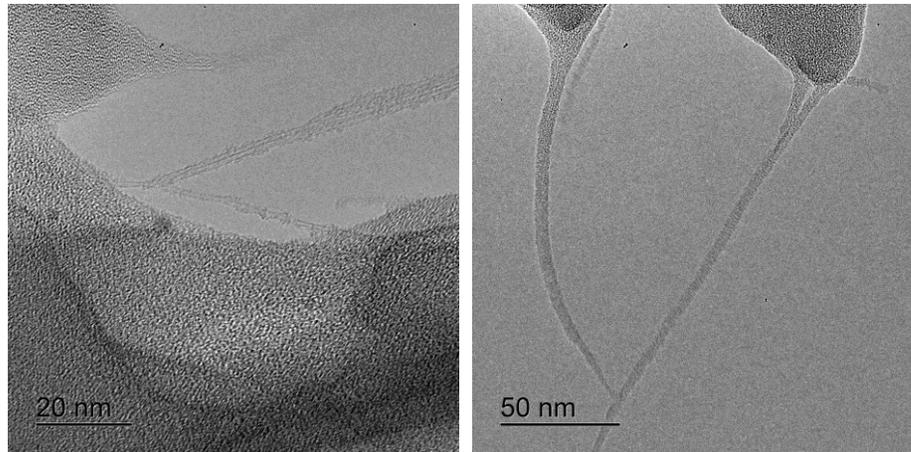


Figura IV-4. *Imágenes de MET de nanotubos individuales y paquetes pequeños provenientes de una suspensión de SWNT/SB. Los nanotubos son cubiertos parcialmente con el surfactante, incluso para pequeños agregados (izquierda) o completamente para paquetes de tamaños moderados (derecha).*

Por otro lado, durante el secado de las suspensiones con polímeros se forma una película continua que cubre los orificios de la rejilla de carbono, donde los nanotubos se encuentran embebidos. La **figura IV-5** muestra micrografías MET, donde se puede apreciar esto de una mejor manera, específicamente se observan nanotubos dispersados individualmente y/o en paquetes pequeños.

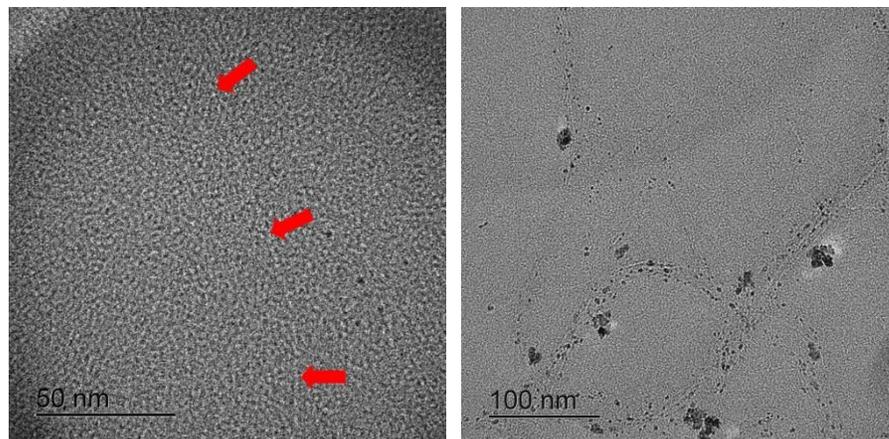


Figura IV-5. *Imágenes de MET de nanotubos individuales (izquierda - indicada con las flechas rojas) y paquetes pequeños (derecha) provenientes de una suspensión de SWNT/PVA luego de un proceso de diálisis. El contraste es bastante bajo ya que los nanotubos están embebidos en una matriz polimérica creada durante el secado.*

De forma similar se realizaron estudios empleando la microscopía electrónica de barrido con la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (*SEM/EDXS*, por sus siglas en inglés). Todo esto con el objetivo de estimar la eficiencia del proceso y el

contenido de especies presentes en los compuestos antes y después del proceso de diálisis. Las suspensiones estudiadas fueron depositadas y secadas sobre un soporte de aluminio y el espesor de las muestras es de algunas centenas de micrómetros, el cual es suficiente para no observar el aluminio del substrato por *SEM/EDXS*. El análisis elemental fue realizado sobre áreas homogéneas de alrededor $100 \mu\text{m}^2$ usando el programa *Aztec* de la marca comercial “*Oxford Instruments*”. Los resultados obtenidos son mostrados en la **tabla IV-2** para una suspensión de *SWNT/(SB+PVA)* antes y después del proceso de diálisis. La concentración inicial fue de 0,1% en peso para *SWNT*, *SB* y *PVA*. Observando los resultados se tiene que solamente una pequeña fracción de *Na* está presente luego del proceso de diálisis, confirmando que la mayoría del surfactante ha sido eliminado. Asimismo, la presencia del *Al* proviene del soporte empleado, mientras que el *Fe* proviene de las partículas catalíticas aun presentes en la suspensión.

Tabla IV-2. Análisis elemental de una suspensión de *SWNT/(SB+PVA)* antes y después de un proceso de diálisis

Átomos	C	O	Na	Al	Fe	Otros (Si, Cl, Ca, Cu)
Antes de diálisis	74,2	23,47	1,55	0,55	0,15	0,08
Después de diálisis	71,0	28,3	0,04	0,39	0,24	0,03

Una vez conocida la fracción de átomos de cada elemento presente en las suspensiones, se procedió a determinar los porcentajes en peso de las especies moleculares: *SWNT*, *PVA* y surfactante. Este cálculo ha sido posible ya que los tres elementos involucrados están presentes en la formula química de cada especie molecular. Es decir, con la fracción de *Na* determinada a partir de *EDXS* se calculó la cantidad de surfactante en la suspensión (en este caso, se tomó el promedio de las especies moleculares entre *SC* y *DOC*). Seguidamente, se calculó el porcentaje en peso del *PVA* considerando la fracción del *O* determinada, pero substrayendo la cantidad de átomos de *O* presente en el surfactante. Finalmente, el cálculo del *SWNT* se hizo de una manera similar al *PVA*, es decir, se tomó la fracción del *C* determinada substrayendo la cantidad de átomos de *C* presentes en el surfactante y *PVA*. Los resultados presentados en la **tabla IV-3** muestran que luego de la diálisis la cantidad de *SWNT* permanecen en su totalidad en la suspensión, mientras que el surfactante ha sido eliminado en un 99% con respecto a

la cantidad inicial empleada, lo cual ha sido corroborado por los experimentos de extractos en seco y de esta manera permite concluir que el proceso de diálisis es eficiente para eliminar el surfactante y dejar a los *SWNT* dispersos con el polímero. Sin embargo, una pérdida del 13% ha sido obtenida para el polímero luego de la diálisis, lo cual sugiere la presencia de pequeñas cadenas poliméricas en la suspensión.

Tabla IV-3. Cálculo de los porcentajes en peso de las diferentes especies de interés presentes en la suspensión antes y después del proceso de diálisis

Especies moleculares	<i>SWNT</i>	Colato de Sodio	Desoxicolato de sodio	PVA
Formula química	(C) _n	C ₂₄ H ₃₉ NaO ₅	C ₂₄ H ₃₉ NaO ₄	(C ₂ H ₄ O) _n
Antes de diálisis (% en peso)	6,5%	44,3%		49,2%
Después de diálisis (% en peso)	13%	1,1%		85,9%

4.3 Comparación del rendimiento e individualización de *SWNT* para suspensiones acuosas estabilizadas con polímeros hidrosolubles preparadas antes y después de un proceso de diálisis

Con el fin de estudiar la individualización y el entorno dieléctrico de los nanotubos cuando son dispersados con PVP, la **figura IV-6a** muestra la evolución de los espectros Raman y FL para una serie de suspensiones de *SWNT/SB* mezclados con varias fracciones másicas de PVP. El perfil de FL es esencialmente independiente de la cantidad de PVP y similar a la suspensión de *SWNT/SB* (inserto de la **figura IV-6a**). Estas suspensiones son estables en el tiempo, incluso luego de 6 meses. Estos resultados indican que los nanotubos permanecen dispersados por las moléculas de SB, (inclusive a altas fracciones másicas de PVP), mientras que el PVP se encuentra disperso en la suspensión. Por su parte, el rendimiento relativo ha sido graficado y se puede apreciar en la **figura IV-6c**. En ese aspecto, compararemos el rendimiento de las suspensiones *Paso 1*, *Paso 2* y *Paso 3* como una función de la fracción másica de polímero añadido f_{pol} , la cual es definida como la relación entre las masas del polímero añadido con respecto a la masa de todos los agentes dispersantes

$$f_{POL} = \frac{m_{POL}}{m_{POL} + m_{SB}} \quad (1)$$

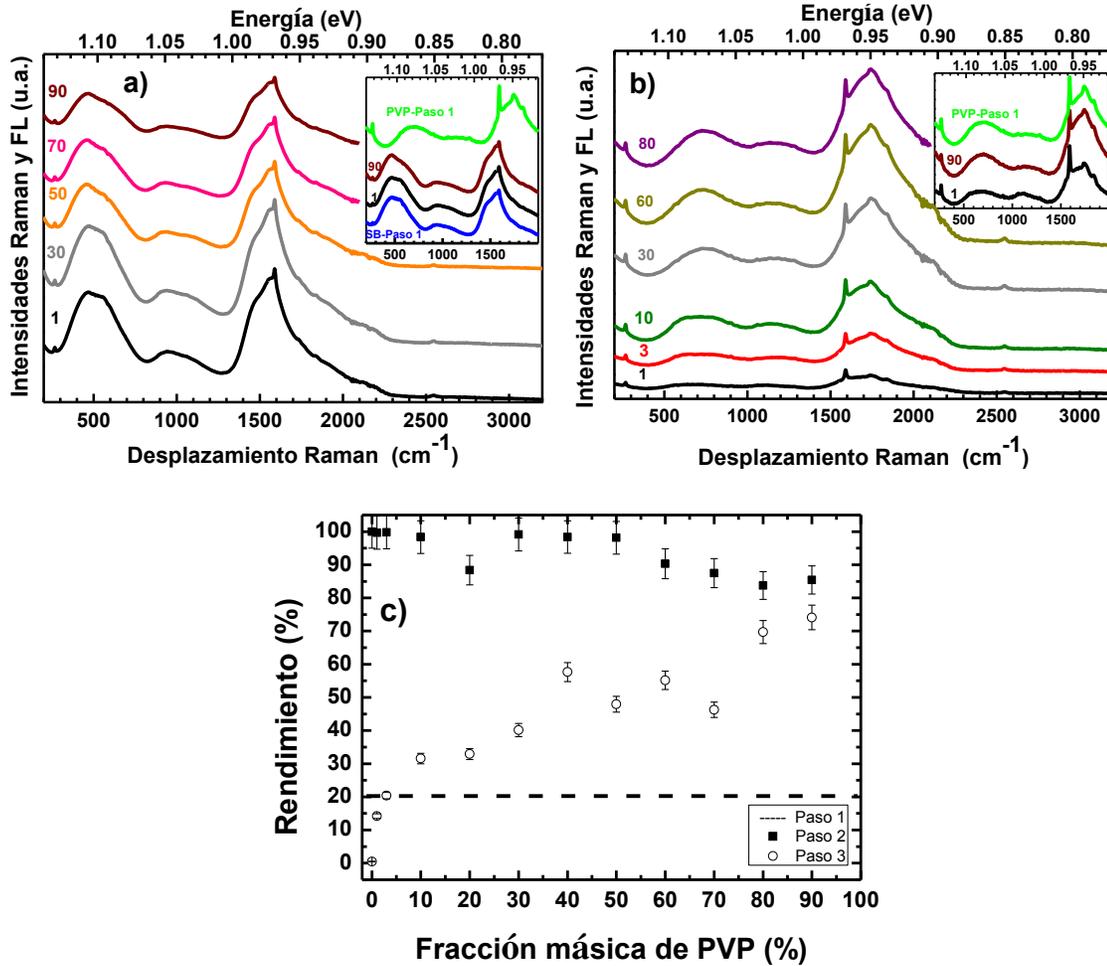


Figura IV-6. a) Evolución de los espectros Raman y FL en función de la fracción másica del polímero PVP añadido a la suspensión de SWNT/BS antes del proceso de diálisis (Paso 2). Inserto: Espectros seleccionados comparados con suspensiones directas de SB, PVP y normalizados por el máximo de su intensidad de la banda G (a 1591 cm⁻¹). Los espectros fueron desplazados en el eje de las ordenadas para una mejor claridad. b) Igual que a) luego del proceso de diálisis (Paso 3). c) Rendimientos relativos comparados con respecto a la suspensión directa de SB, para suspensiones acuosas preparadas: únicamente PVP (Paso 1, línea punteada), inicialmente con SB y luego con el PVP añadido (Paso 2, cuadros) y el mismo procedimiento de Paso 2, seguido por un proceso de diálisis (Paso 3, círculos).

En la figura IV-6c se observa que el rendimiento relativo para las suspensiones Paso 2 es aproximadamente constante hasta un 50%, mientras que a partir de este punto, la presencia de moléculas de PVP desestabiliza ligeramente la suspensión de SWNT/(SB+PVP). Este resultado afirma la hipótesis de la inexistencia de un intercambio

en la superficie de los SWNT. Por otro lado, cambios significativos son observados durante el proceso de diálisis de las suspensiones SWNT/(BS+PVP). El perfil de FL es mostrado en la **figura IV-6b** y es similar para todas las muestras dializadas. Asimismo, se observa en el inserto de la **figura IV-6b** que los perfiles de FL son análogos a la suspensión preparada directamente con PVP y además se observó que todas las suspensiones de SWNT/PVP fueron estables incluso durante un año.

Estos resultados sugieren que el proceso de diálisis no solamente elimina el surfactante en la suspensión, sino también una gran cantidad de surfactante que estaba adsorbido sobre la superficie de los nanotubos. Esto ha sido confirmado por una completa desestabilización de una suspensión de SWNT/SB cuando es sometida a un proceso de diálisis en ausencia del polímero. En este sentido, El rendimiento de esta “suspensión” cae notablemente a cero, como se evidencia en la **figura IV-6c**. A partir de este punto se observa un aumento paulatino del rendimiento a medida que la fracción másica de PVP aumenta. El mejor rendimiento está en el orden del 70% para grandes cantidades de PVP añadido, el cual es ligeramente menor que el logrado con las suspensiones antes de la diálisis (**Paso 2**), pero mucho mayor con respecto al rendimiento relativo obtenido para las suspensiones directas de PVP (**Paso 1**). Con estos resultados podemos concluir que el PVP actúa como un buen estabilizador de nanotubos individuales en un medio acuoso para grandes concentraciones másicas de PVP/SWNT, pero queda evidenciado que es un mal dispersante de nanotubos.

Con el objetivo de tener un análisis cuantitativo, cada espectro fue ajustado entre 200 y 2150 cm^{-1} usando una serie de funciones Lorentzianas. Para todos los espectros, sólo los dos picos Raman más intensos fueron ajustados a 267 cm^{-1} (RBM) y 1591 cm^{-1} (Banda G) con dos Lorentzianas fijadas en posición y ancho. Es importante mencionar que la banda D (alrededor de 1280 cm^{-1}) y la componente de la banda G a bajas frecuencia (algunas veces llamada como G^- , alrededor de 1560 cm^{-1}) son muy débiles para ser detectadas. Asimismo, los picos Raman de segundo orden son observados en el espectro alrededor de 1750 cm^{-1} (modo M) y 1840 cm^{-1} (modo *iTOLA*) pero sus intensidades son débiles con respecto a los picos de FL, por lo tanto, los ajustes fueron realizados sin considerar estos picos Raman.

En el caso de la FL, los picos fueron ajustados usando otra serie de funciones Lorentzianas. Para todas las muestras, cuatro picos fueron sistemáticamente usados por debajo de 1300 cm^{-1} . Sin embargo, en el rango $1300\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$, donde los picos de FL son más sensibles al entorno, el número de picos de FL necesarios para lograr un buen ajuste (por ejemplo con un $r^2 \geq 0,995$) depende de la serie de suspensiones y son detallados a continuación:

- i)* Para las suspensiones (**Paso 1**) de SWNT/SB, se requieren 3 picos de FL donde el pico de mayor amplitud, está posicionado a 1563 cm^{-1} . Sin embargo, se requiere de un pico amplio a 1829 cm^{-1} para lograr un buen ajuste (**figura IV-7g**).
- ii)* Por el contrario, para las suspensiones de SWNT/PVP solamente se utilizaron dos funciones Lorentzianas mientras que para la suspensión SWNT/PVA una sola (**figuras IV-7a y IV-7d**): El pico más característico está ubicado alrededor de 1732 cm^{-1} y 1747 cm^{-1} para PVP y PVA, respectivamente. Sin embargo, un pico adicional para las suspensiones de SWNT/PVP fue necesario alrededor de 2188 cm^{-1} con el fin de obtener un buen ajuste.
- iii)* Finalmente, para las suspensiones **Paso 2** (antes de diálisis) y **Paso 3** (después de diálisis), hemos ajustado todos los espectros con un solo pico de FL en el rango $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, asignados a los SWNT (o parte de los SWNT) que están dispersados con SB. Asimismo, una sola función fue necesaria en el rango $1700\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$, el cual puede ser asignada a los nanotubos (o parte de los SWNT) dispersos con SB o polímero, dependiendo de la ubicación e intensidad (**figuras IV-7b, c y f**). Para las suspensiones con PVP un tercer pico es necesario alrededor de 2188 cm^{-1} para obtener un buen ajuste (**figuras IV-7e**).

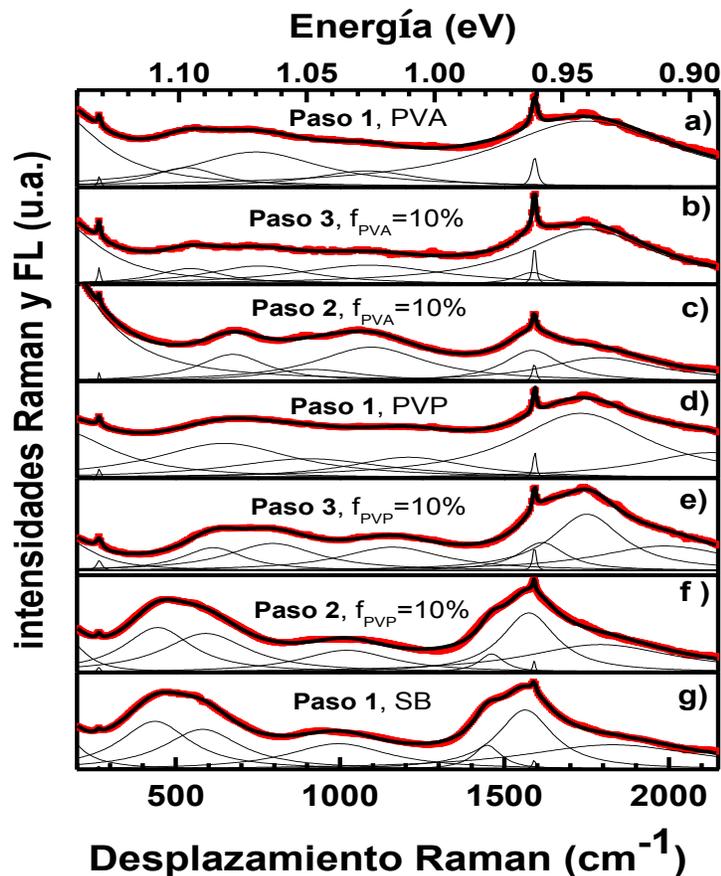


Figura IV-7. Ajustes típicos de los espectros Raman y FL para suspensiones seleccionadas preparadas con SB, PVP y PVA.

Una vez mencionados todos los detalles para el análisis cuantitativo, la **figura IV-8a** y **b** muestra la evolución de la posición de dos picos de FL en el rango de 1550-1850 cm^{-1} y 1700-2150 cm^{-1} , así como la relación de intensidades de FL entre los picos en el rango 1400-1600 cm^{-1} y 1700-2150 cm^{-1} para las suspensiones “Paso 2” y “Paso 3” usando PVP. A partir de estas figuras se desprende que para el *paso 2*, los dos picos ajustados (**figura IV-8a**) y las relaciones de intensidades de FL (**figura IV-8b**) son similares en posición e intensidades para la suspensión SWNT/PVP (*Paso 1*). Esto soporta la hipótesis que el entorno de los nanotubos es aún dominado por las moléculas de SB para esta serie de suspensiones. En el caso de las suspensiones *Paso 3*, la principal componente es similar a la suspensión SWNT/PVP (*Paso 1*). Sin embargo, la componente principal a bajas frecuencias tiene que ser considerada para lograr un buen

ajuste, sugiriendo que a pesar de que el entorno de los SWNT es dominado por el PVP, algunas moléculas de SB están aún presentes en la suspensión (evidenciado a través del análisis elemental) y son responsables de este pico a bajas frecuencias.

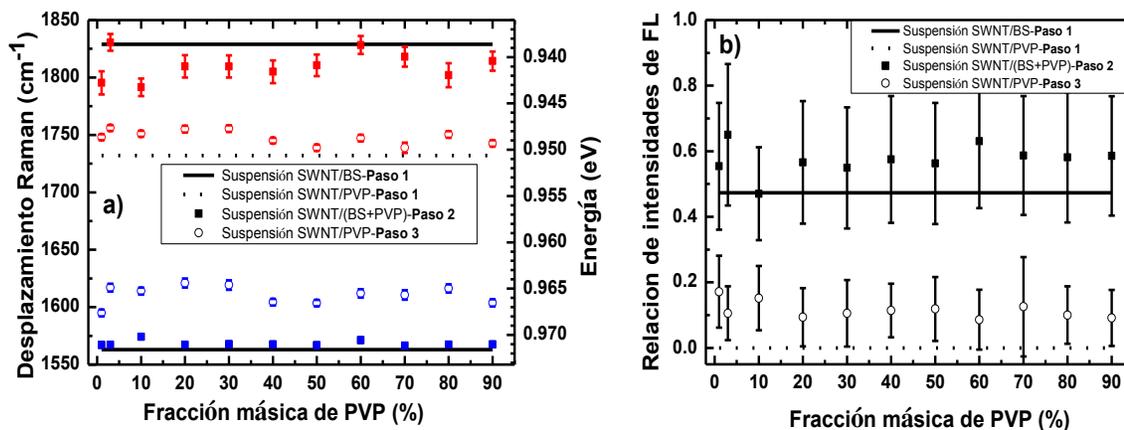


Figura IV-8. Evolución de: a) la posición de los picos de FL en el intervalo $1550-1850\text{ cm}^{-1}$ para las suspensiones “Paso 2” y “Paso 3” usando PVP. b) la relación de intensidad de FL de los picos ajustados en el intervalo $1400-1600$ y $1700-2150\text{ cm}^{-1}$ para las suspensiones “Paso 2” y “Paso 3” usando PVP.

De ahora en adelante, discutiremos los resultados obtenidos para el otro polímero, PVA. Al contrario del PVP, los espectros de FL evolucionan en función del tiempo cuando se mezcla la suspensión de SWNT/SB con el PVA. Dependiendo del lote de nanotubo y de la temperatura, el equilibrio es alcanzado luego de varias horas o semanas. Por lo tanto, todos los resultados mostrados a continuación son medidos en el equilibrio.

La evolución de los espectros Raman y FL de suspensiones acuosas de SWNT/SB para varias fracciones máxicas de PVA es mostrada en la **figura IV-9a**. Además, su correspondiente rendimiento relativo es mostrado en la **figura IV-9c**. Para analizar este comportamiento, hemos separado por regiones el espectro y cada uno de ellos es explicado a continuación:

- i) Para bajas fracciones máxicas de PVA añadido ($f_{pol} < 5\%$), ningún desplazamiento de los picos de FL es observado (**figura IV-9a**), sugiriendo que los nanotubos permanecen aún con el mismo entorno dieléctrico, es decir, con moléculas de SB. Asimismo, la relación FL/Raman disminuye progresivamente, sugiriendo que el polímero añadido perturba la estabilidad de la suspensión y produce la

reagrupación de nanotubos. Sin embargo, ninguna caída significativa del rendimiento es observado en esta serie de muestras (**figura IV-9c**).

- ii)* Para fracciones másicas de PVA intermedias ($5% < f_{pol} < 30%$), la intensidad Raman/FL disminuye considerablemente, acompañado de una caída del rendimiento relativo (**figura IV-9c**). Este hecho es atribuido al intercambio espontáneo entre las moléculas de SB y PVA sobre la superficie de los *SWNT*. Esto sugiere que los nanotubos tienen una mayor afinidad por el polímero que por el surfactante SB, pero la estabilización estérica resultante es menos eficiente que la estabilización electrostática debido a las moléculas de SB. Sin embargo, este reemplazo tiende a liberar cargas adicionales en la solución, apantallando las interacciones repulsivas entre las cargas permanentes sobre la superficie de los nanotubos.
- iii)* Finalmente, para grandes fracciones másicas de PVA ($f_{pol} > 30%$), el rendimiento aumenta de forma continua al mismo tiempo que la intensidad de FL asemejándose a los perfiles de FL observados para las dispersiones directas de *SWNT* con PVA (**Paso I**). Esto indica que los nanotubos están ahora cubiertos totalmente por el polímero PVA, lo cual confirma el intercambio espontáneo con el SB en la superficie de los nanotubos. En el inserto de la **figura IV-9a** se observa las similitudes y diferencias de los espectros de las suspensiones directas de *SWNT*/SB y *SWNT*/PVA con dos suspensiones de *SWNT*/(SB+PVA) para bajas y altas concentraciones de PVA.

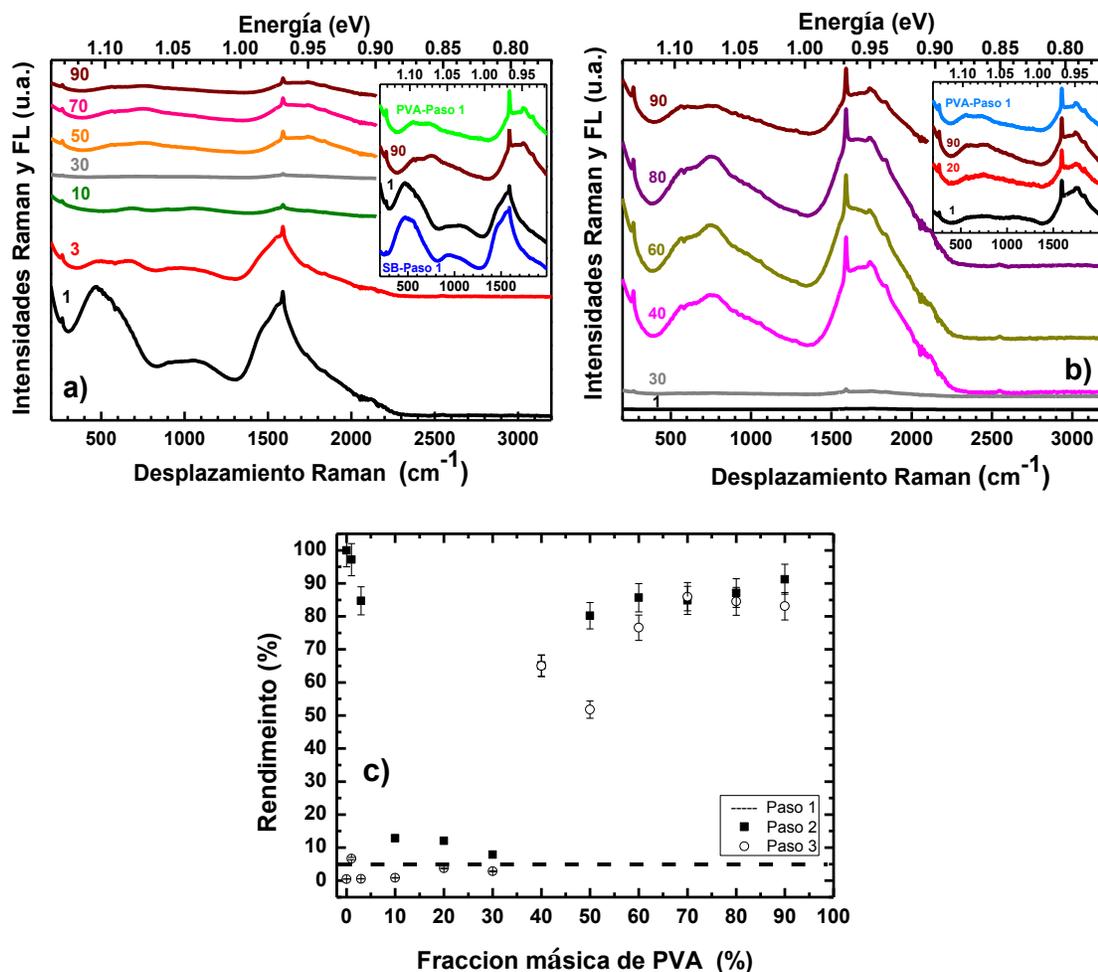


Figura IV-9. a) Evolución de los espectros Raman y FL en función de la fracción másica del PVA añadido a la suspensión de SWNT/BS antes del proceso de diálisis (Paso 2). Inserto: Espectros seleccionados comparados con suspensiones directas de SB, PVA y normalizados por el máximo de su intensidad de la banda G (a 1591 cm^{-1}). Los espectros fueron desplazados en el eje de las ordenadas para una mejor claridad. b) Igual que a) luego del proceso de diálisis (Paso 3). c) Rendimientos relativos comparados, con respecto a las suspensiones directas de SB, para suspensiones acuosas preparadas: únicamente PVP (Paso 1, línea punteada), inicialmente con SB y luego con el PVA añadido (Paso 2, cuadros) y mismo procedimiento de Paso 2, seguido por un proceso de diálisis (Paso 3, círculos).

Por otro lado, los espectros de FL para las muestras después del proceso de diálisis son mostrados en la **figura IV-9b** y son completamente diferentes a las suspensiones antes de diálisis (**Paso 2**). Sin embargo, se observa que son similares a las suspensiones directas preparadas con PVA (inserto de la **figura IV-9b**). Esta semejanza confirma que la diálisis es realizada de forma efectiva y que los SWNT están ahora recubiertos por las moléculas de PVA para todas las concentraciones. Como fue

mencionado anteriormente para el PVP, los cambios en el espectro de FL son observados luego del proceso de diálisis, evidenciando el intercambio de SB con el polímero sobre la superficie de los nanotubos. Además, todas las suspensiones son estables durante el tiempo, incluso luego de un año.

En el mismo sentido, la intensidad Raman/FL y rendimiento (**figura IV-9c**) siguen siendo pequeños para fracciones máxicas de PVA por debajo de 30%. Esto quiere decir que pequeñas cantidades de PVA son insuficientes para estabilizar los nanotubos presentes en la suspensión. Para grandes fracciones máxicas de PVA ($> 30\%$), el rendimiento relativo aumenta continuamente y es similar a los rendimientos observados antes de la diálisis. Este comportamiento confirma que los nanotubos están cubiertos por el PVA en ambos casos, donde la única diferencia entre estas dos series de suspensiones es la presencia de las moléculas de SB en la fase acuosa. Finalmente, el rendimiento relativo final para esta serie de muestras está cerca del 80%, el cual es mucho mayor con respecto a suspensiones preparadas directamente con PVA (**Paso 1**). Por lo tanto, el PVA actúa como un buen estabilizador para nanotubos individuales en un medio acuoso para fracciones máxicas $> 30\%$, pero actúa como un mal dispersante ya que falla al exfoliar los paquetes de *SWNT* cuando se usa sin la presencia del surfactante.

Estas observaciones cualitativas son soportadas a través de un análisis cuantitativo. En este sentido, la **figura IV-10a** y **IV-10b** muestra la posición de dos picos principales ajustados en el rango de $1550-1850\text{ cm}^{-1}$ y $1700-2150\text{ cm}^{-1}$, así como también la relación de intensidades de FL entre los picos en el rango $1400-1600\text{ cm}^{-1}$ para las suspensiones **Paso 2** y **Paso 3** usando PVA. Tanto para los dos picos ajustados (**figura IV-10a**) como para la relación de intensidad de FL (**figura IV-10b**) se observa una evolución continua a medida que se incrementa la fracción máxica de PVA. A fracciones bajas de PVA, los picos son similares a los de la suspensión directa de *SWNT*/SB. No obstante, para fracciones máxicas altas de PVA, la componente a altas frecuencias está cerca para la suspensión directa de *SWNT*/PVA, sin embargo, la presencia de una componente a bajas frecuencias sugiere, una vez más, la presencia de algunas moléculas de SB sobre la superficie de los nanotubos.

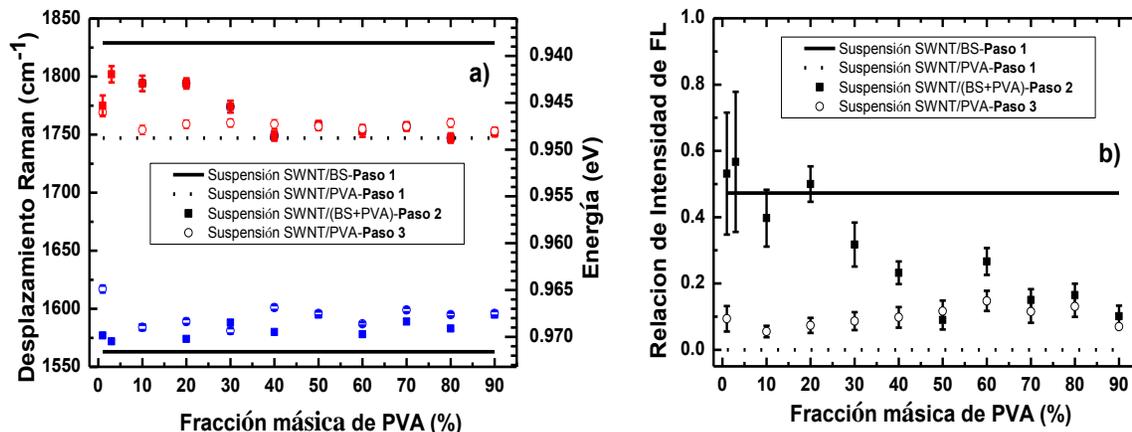


Figura IV-10. Evolución de: a) la posición de los picos de FL en el intervalo 1550-1850 cm^{-1} para las suspensiones “Paso 2” y “Paso 3” usando como polímero PVA. b) la relación de intensidad de FL de los picos de FL ajustados en el intervalo 1400-1600 y 1700-2150 cm^{-1} para las suspensiones “Paso 2” y “Paso 3” usando como polímero PVA.

En el caso de las suspensiones *Paso 3*, los resultados son similares a los mostrados para el polímero PVP, es decir, la principal componente es similar a la de la suspensión SWNT/PVA (*Paso 1*). Sin embargo, la componente a bajas frecuencias tiene que ser considerada para lograr un buen ajuste, sugiriendo que a pesar que el entorno de los SWNT es dominado por el PVA, algunas moléculas de SB están aún presentes en la suspensión y son responsables de este pico a bajas frecuencia.

En resumen, podemos concluir que hemos presentado un método original para dispersar SWNT individuales usando polímeros hidrosolubles, agregando el polímero a la suspensión de SWNT/SB y seguido de un proceso de diálisis. Este procedimiento genera un alto rendimiento de SWNT (similar al obtenido para suspensiones directas de SWNT/SB y mucho mayor con respecto a las suspensiones directas de SWNT/polímero), además de una buena individualización de nanotubos. Se observó que para altas concentraciones de PVA ocurre un intercambio espontáneo entre las SB y el PVA sobre la superficie de los nanotubos, sin embargo, este hecho no fue observado con el polímero PVP.

Estos resultados abren una nueva ruta para la preparación de compuestos basados en nanotubos de carbono sin la presencia del surfactante, el cual influye sobre las

propiedades ópticas y eléctricas. Además, este método permite pensar en nuevas oportunidades para el control del entorno dieléctrico y químico de los SWNT en las suspensiones y sus compuestos.

Bibliografía

1. Torres-Canas, F.J., C. Blanc, C. Zamora-Ledezma, P.J. Silva and E. Anglaret, *Dispersion and Individualization of SWNT in Surfactant-Free Suspensions and Composites of Hydrosoluble Polymers*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014.
2. Ma, P.-C., N.A. Siddiqui, G. Marom and J.-K. Kim, *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(10): p. 1345-1367.
3. Moniruzzaman, M. and K.I. Winey, *Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes*. Macromolecules, 2006. **39**(16): p. 5194-5205.
4. O'Connell, M.J., P. Boul, L.M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K.D. Ausman and R.E. Smalley, *Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping*. Chemical Physics Letters, 2001. **342**(3): p. 265-271.
5. Moore, V.C., M.S. Strano, E.H. Haroz, R.H. Hauge, R.E. Smalley, J. Schmidt and Y. Talmon, *Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants*. Nano Letters, 2003. **3**(10): p. 1379-1382.
6. Moriarty, G.P., S. De, P.J. King, U. Khan, M. Via, J.A. King, J.N. Coleman and J.C. Grunlan, *Thermoelectric behavior of organic thin film nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2013. **51**(2): p. 119-123.
7. Wenseleers, W., I.I. Vlasov, E. Goovaerts, E.D. Obraztsova, A.S. Lobach and A. Bouwen, *Efficient Isolation and Solubilization of Pristine Single-Walled Nanotubes in Bile Salt Micelles*. Advanced Functional Materials, 2004. **14**(11): p. 1105-1112.
8. Zamora-Ledezma, C., C. Blanc and E. Anglaret, *Orientational order of single-wall carbon nanotubes in stretch-aligned photoluminescent composite films*. Physical Review B, 2009. **80**(11): p. 113407.
9. Zamora-Ledezma, C., C. Blanc and E. Anglaret, *Controlled alignment of individual single-wall carbon nanotubes at high concentrations in polymer matrices*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(25): p. 13760-13766.
10. Wei, L., L.-J. Li, M.B. Chan-Park, Y. Yang and Y. Chen, *Aggregation-dependent photoluminescence sidebands in single-walled carbon nanotube*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(14): p. 6704-6711.
11. Hertel, T., A. Hagen, V. Talalaev, K. Arnold, F. Hennrich, M. Kappes, S. Rosenthal, J. McBride, H. Ulbricht and E. Flahaut, *Spectroscopy of single-and double-wall carbon nanotubes in different environments*. Nano letters, 2005. **5**(3): p. 511-514.
12. O'connell, M.J., S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon and C. Kittrell, *Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes*. Science, 2002. **297**(5581): p. 593-596.
13. Bergler, F.F., F. Schöppler, F.K. Brunecker, M. Hailman and T. Hertel, *Fluorescence Spectroscopy of Gel-Immobilized Single-Wall Carbon Nanotubes with Microfluidic Control of the Surfactant Environment*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(25): p. 13318-13323.

5. Depositiones basadas en *SWNT* elaboradas empleando la técnica de impresión por inyección de tinta

Como se ha discutido previamente, la preparación de deposiciones o películas delgadas basadas en nanotubos de carbono resulta ser una técnica bastante prometedora para explotar sus potenciales aplicaciones. De la literatura, se conoce que las técnicas empleadas con mayor frecuencia en este campo son: rociamiento, *spin coating*, *dip coating*, Langmuir-Blodgett, cizallamiento mecánico y filtración. Sin embargo, estos métodos son utilizados básicamente en laboratorios de investigación y no son escalables a nivel industrial. Por ello, una técnica muy prometedora y con gran potencial de escalamiento a nivel industrial es la impresión por inyección de tinta. Sus principales ventajas radican en el hecho que se pueden realizar impresiones sobre grandes áreas y con patrones definidos, permitiendo explotar las propiedades de los nanotubos en las tecnologías del mundo macroscópico.

En los últimos años se han realizado diversas investigaciones en este campo, con la finalidad de mejorar sus propiedades en la deposición final [1-4]. No obstante, el control de la morfología y la anisotropía de estos materiales no han sido estudiados en detalle. Por ello, en este último capítulo nos enfocaremos en la preparación y caracterización de deposiciones de nanotubos a través de la técnica de impresión de tinta donde se emplearon las suspensiones preparadas y caracterizadas en el capítulo 3.

La primera parte del capítulo estará dedicada a estudiar los parámetros claves para realizar la expulsión de una gota y la formación de una línea continua de *SWNT*. En la segunda parte nos centraremos en estudiar el control de la morfología de la línea impresa y la modificación de la orientación de los *SWNT* bajo diferentes condiciones de impresión.

5.1 Etapas de impresión

Durante el proceso de impresión hay tres etapas que deben tomarse en cuenta: expulsión de la gota, impacto de la gota sobre el sustrato y secado de la gota. En cada fase, el control de los parámetros es crucial para lograr una alta calidad de impresión. Por

lo tanto, nos centraremos en detallar los parámetros importantes en cada una de estas etapas antes de mostrar nuestros resultados.

5.1.1 Expulsión de la gota

Recordemos que en nuestro caso el sistema de expulsión de la gota es gobernado por un sistema piezoeléctrico, donde el movimiento de la tinta se inicia con la aplicación de un potencial del elemento piezo. Este potencial es aplicado de tal manera que el reservorio de la tinta se expanda, creando una presión que permite a la tinta dirigirse hacia la boquilla de expulsión. Asimismo, este potencial debe ser controlado con el objetivo de evitar deformaciones y salpicaduras de material sobre el sustrato. En nuestro caso, hemos sido capaces de expulsar gotas usando un rango de frecuencias entre 1 y 60 kHz. No obstante, de acuerdo a los resultados obtenidos, no se observó ninguna dependencia con la frecuencia y escogimos trabajar a la frecuencia más baja, 1 kHz.

Por otro lado, para lograr la expulsión y formación de una gota esférica en el aire, se debe evitar la formación de gotas secundarias. Para ello, se deben controlar una serie de parámetros, tales como: viscosidad y tensión superficial de la tinta, temperatura del cartucho y tamaño de las partículas. Antes de discutir cada uno de estos parámetros mencionaremos las diferentes tintas preparadas:

- i) **Tintas basadas en SWNT:** Se prepararon tintas basadas en *SWNT* a diferentes concentraciones finales (0,54; 0,33; 0,22 y 0,09% en peso) y siguiendo el protocolo descrito en el capítulo 2. Las primeras 3 muestras exhibieron rasgos característicos de un sistema bifásico nemático/isotrópico, como fue verificado por microscopía óptica polarizada. Recordemos que bajo ciertas condiciones, las suspensiones acuosas de nanotubos pueden formar sistemas bifásicos/nemáticos en función de la concentración y pueden ser formadas a altas concentraciones de nanotubos (~4% en peso) [5-8]. En el caso que nos ocupa, hemos observado estos sistemas a concentraciones bajas con respecto a las reportadas en la literatura, sin embargo hemos empleado un método novedoso para determinar de una manera precisa la concentración de *SWNT* (capítulo 3), que puede explicar las diferencias con las concentraciones medidas en la literatura.

ii) **Viscosidad:** Se ha demostrado que para valores altos de la viscosidad (>20 cP) no es posible lograr expulsar la gota [9], mientras que para valores bajos (<2 cP) la gota puede separarse en otras gotas (comúnmente llamadas satélites) modificando las trayectorias de la gota principal [10]. En la literatura hay diferentes resultados sobre la máxima viscosidad empleada para lograr una buena formación de gota. Por un lado el fabricante de la impresora y Denneulin y colaboradores reportaron una viscosidad máxima de ~ 12 cP o de 30 cP [10]. Esta última es posible solamente si se aumenta la temperatura del cartucho hasta 70°C [10]. Por otro lado, Angelo y colaboradores reportaron que el rango permitido para lograr una buena formación de gota es entre 2 cP y 20 cP [9].

Para nuestras suspensiones, la viscosidad fue medida entre 1,3 y 1,6 cP para las concentraciones 0,33; 0,22 y 0,09% en peso, estando en el límite inferior de las viscosidades reportadas en la literatura e incluso cercana a la del agua (0,98 cP a 21°C), sin embargo, ya se han reportado impresiones con una viscosidad de 1 cP para una suspensión de *SWNT* dispersos en un solvente acuoso [11].

iii) **Tensión superficial:** En el caso de un valor bajo, la tinta se extiende sobre la boquilla sin formar la gota, por el contrario, si es muy alta, la presión sobre la boquilla será insuficiente para superar la tensión superficial y así poder expulsar la gota. Por lo tanto, en la impresión de tinta se debe trabajar con valores entre 30 y 40 mN/m, de acuerdo a lo reportado en la literatura [10, 12].

Para nuestras suspensiones, la tensión superficial fue medida empleando un equipo *Profile Analysis Tensiometer PATIM* de la marca comercial *Sinterface*, encontrando un valor de $(44,2\pm 0,1)$ mN/m a 24°C (para la suspensión con concentración de 0,09% en peso), siendo un valor menor con respecto a la tensión superficial del agua desionizada $(72,6\pm 0,1)$ mN/m a 24°C . Esta disminución se debe a la presencia de nanotubos, pero sobre todo a la del surfactante, la cual es ~ 10 veces mayor con respecto a la de los nanotubos. Asimismo, este resultado también se encuentra en el límite superior reportado en la literatura para realizar las impresiones.

iv) **Temperatura del cartucho:** La temperatura del cartucho está directamente relacionada con la viscosidad y la tensión superficial, por lo tanto, es un

parámetro que debe tomarse en consideración al momento de realizar la impresión.

Para nuestras muestras, la temperatura del cartucho fue fijada a 20°C con el objetivo de evitar modificar las propiedades de viscosidad y la tensión superficial.

- v) **Tamaño de partícula:** Este parámetro es quizás el más crítico para realizar impresiones, debido a que se ha determinado que las partículas deben tener un tamaño inferior al 1% con respecto al diámetro de la boquilla [9]. Este hecho ocurre principalmente para evitar la obstrucción de la boquilla al momento de expulsar la gota.

El cabezal empleado posee una boquilla con un diámetro de 21,5 μm ; donde el diámetro de los *SWNT* está en el orden de los nanómetros. Sin embargo, no tenemos medidas precisas sobre la longitud de *SWNT*, pero es típicamente de algunas centenas de nanómetros [13].

Una vez que la tinta ha sido expulsada de la boquilla, se forma una gota alargada la cual se va transformando en esférica mientras se dirige hacia la superficie. Un ejemplo de este proceso es mostrado en la parte superior de la **figura V-1**, mientras que la parte inferior muestra un ejemplo de la formación de la gota para una tinta preparada con una solución de polimetilmetacrilato (*PMMA*). Observe que la gota llega a formarse en aproximadamente 35 μs para un recorrido de $\sim 300 \mu\text{m}$ [9], correspondiendo a una velocidad de $\sim 9 \text{ m/s}$. Estos valores están en el rango permitido para impresión de tinta [14].

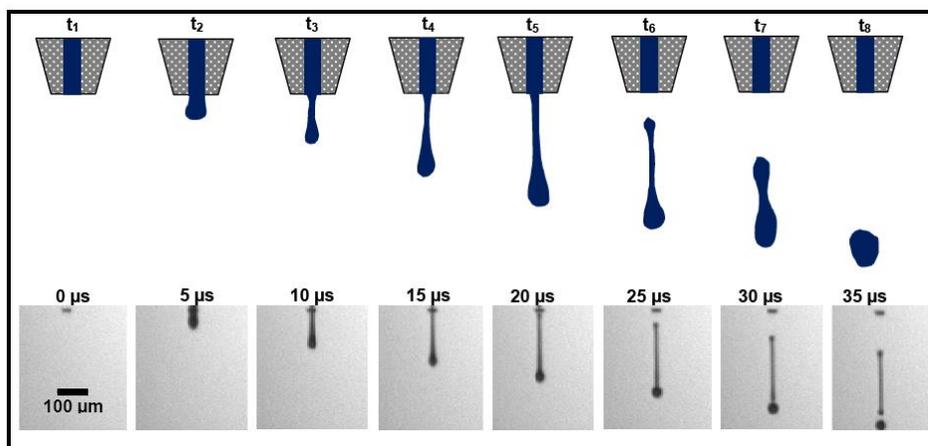


Figura V-1. *Formación de una gota a partir de un sistema piezoeléctrico. Esquema de la expulsión de la tinta y formación de la gota (parte superior). Formación de la gota para una tinta basada en PMMA [9].*

En el presente trabajo hemos impreso 3 suspensiones con concentraciones entre 0,33 y 0,09% en peso. Dos de ellas (0,33 y 0,22% en peso) exhibieron un comportamiento nemático, y de acuerdo a nuestro conocimiento, es la primera vez que este tipo de sistemas es utilizado para realizar deposiciones empleando el método de impresión por inyección de tinta. Es importante aclarar que la impresión con agua puede ser lograda, pero solamente bajo condiciones extremas (baja viscosidad y alta tensión superficial). Asimismo, los nanotubos en solución poseen dimensiones más grandes teniendo así el riesgo de obstruir la boquilla del cabezal, por lo tanto es importante optimizar las condiciones para la expulsión de la gota a base de agua, mediante el ajuste del voltaje y la forma de impulsión del sistema piezoeléctrico, con el objetivo de obtener gotas que descendan verticalmente, sin satélites y comprobar cuidadosamente (antes y después de cada impresión) que las boquillas no se bloqueen.

5.1.2 Interacción gota/substrato

El comportamiento de una gota líquida al impactar sobre una superficie sólida es controlada por varios procesos físicos asociados a: las fuerzas inerciales, de capilaridad y gravitacionales. En este sentido Yarin y colaboradores estudiaron el impacto de las gotas líquidas en un rango de velocidad de 1-30 m/s y en un rango de tamaño de 100-3000 μm . Estos rangos están lo suficientemente cerca de los parámetros en la impresión de tinta, permitiendo extender estas observaciones a la impresión de tinta. [14]. El

comportamiento de impacto de la gota sobre el sustrato puede ser explicado a partir de las siguientes fases:

- i) **Fase de impacto:** En una primera etapa ocurre el impacto inicial, el cual está gobernado por la velocidad de impacto y corresponderá a un tiempo $t=0$ s (etapa inicial de impacto, **figura V-2**).
- ii) **Fase de esparcimiento:** Posteriormente ocurre el esparcimiento, contracción y oscilación de la gota (etapa de oscilación). Para valores pequeños de t (<100 ms para una gota de agua sobre un sustrato de vidrio) las fuerzas de viscosidad amortiguan el comportamiento oscilatorio de la gota, donde las fuerzas de tensión superficial llegan a ser más importantes y fijan la forma de la gota sobre el sustrato [15].
- iii) **Fase de relajación:** Para tiempos superiores (>100 ms para una gota de agua sobre un sustrato de vidrio), las fuerzas de capilaridad llegan a dominar el sistema, es decir que el esparcimiento es controlado por la capilaridad, donde la formación y diámetro de la gota dependerá de las propiedades del sustrato [15].

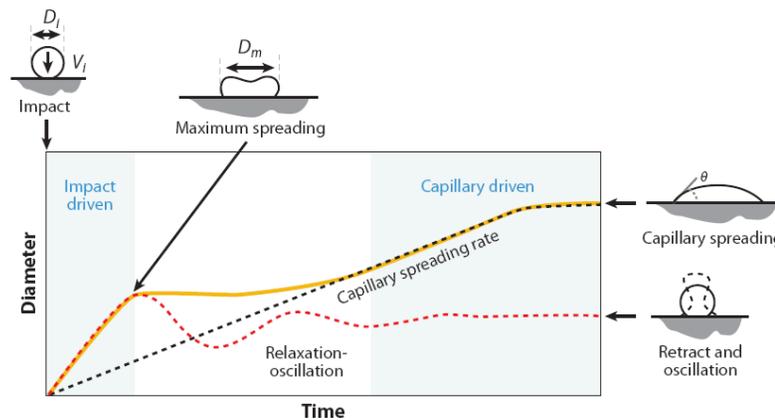


Figura V-2. Ilustración de la secuencia de etapas que ocurren durante la impresión de tinta: expulsión de la gota, impacto de la gota sobre el sustrato y el secado de la gota. D_i es el diámetro de la gota, V_i es la velocidad de la gota antes del impacto, D_m es el diámetro máximo que la gota alcanza luego de impactar sobre el sustrato y θ es el ángulo de contacto [16].

Finalmente, una vez que la gota en el sustrato llegue al equilibrio, la formación de la misma es gobernada por la ecuación de Young, la cual describe la relación entre la energía superficial del sustrato y la del fluido:

$$\gamma_{\text{Sólido-líquido}} + \gamma_{\text{líquido-vapor}} \cos \theta_c = \gamma_{\text{Sólido-vapor}} \quad (1)$$

donde θ_c representa el ángulo de contacto entre el fluido y el substrato y γ representa la energía superficial.

5.1.3 Secado de la gota

En la literatura hay dos mecanismos extremos que explican la formación de la deposición seca con diferentes diámetros: *pinning* y *receding*. Una ilustración de estos dos mecanismos es mostrado en la **figura V-3** y su proceso es explicado a continuación:

- i) Mecanismo *pinning* (**figura V-3a**): Este mecanismo ocurre preferencialmente cuando se trabaja con substratos hidrofílicos y a bajas temperatura. En este proceso la gota se expande hasta fijar un diámetro y ángulo de contacto. Posteriormente, el diámetro de la gota se mantiene constante mientras el ángulo de contacto disminuye a medida que el solvente se evapora.
- ii) Mecanismo *receding* (**figura V-3b**): Este mecanismo ocurre preferencialmente cuando se trabaja con substratos hidrofóbicos o altas temperaturas. En este caso, la gota se expande, fija un diámetro y un ángulo de contacto. Posteriormente el ángulo de contacto se mantiene fijo, mientras el diámetro de la gota disminuye a medida que el solvente se evapora.

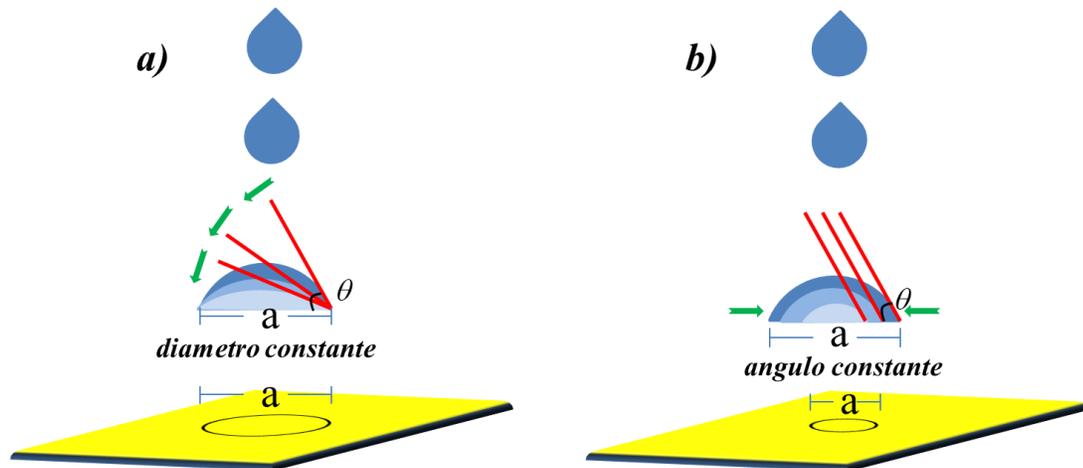


Figura V-3. Mecanismos extremos que explican la formación de una deposición seca bajo diferentes condiciones. a) Mecanismo *pinning*. b) Mecanismo *receding*.

Asimismo, el diámetro de la deposición seca puede ser calculado en función del diámetro de la gota antes de impactar y del ángulo de contacto en el equilibrio (θ_{eq}) por medio de la expresión siguiente (válida para el mecanismo *pinning*)

$$d_{con} = d_0 * \sqrt[3]{\frac{8}{\tan\frac{\theta_{eq}}{2} \left(3 + \tan^2\frac{\theta_{eq}}{2}\right)}} \quad (2)$$

de esta manera, la resolución o el tamaño característico de un patrón obtenido por impresión de tinta es controlado por las dimensiones de su diámetro de contacto, el cual es una función lineal del diámetro de la gota en el aire. Tome en cuenta que d_{con} incrementa cuando el ángulo de contacto disminuye y es aproximadamente $3d_0$ para un ángulo de contacto de 10° .

Otra observación importante cuando se emplean sistemas coloidales como tintas, es la manera en que las partículas se van distribuyendo a medida que la gota se va secando. En el caso que nos ocupa, la cantidad de nanotubos depositada en el borde de la gota es mayor con respecto a la del centro, asemejándose a la formación de un aro. Este efecto ya ha sido explicado en la literatura y es conocido como “aro de café” [17]. En el caso de un mecanismo *pinning*, este efecto es mostrado en la **figura V-3a** y se describe en tres etapas:

- i) La gota impacta sobre el substrato y se expande hasta tener un diámetro constante.
- ii) La evaporación del solvente se lleva a cabo, la cual es mayor en el borde de la gota con respecto al centro de la misma.
- iii) Un flujo interno va desde el centro hacia el borde de la gota, empujando las partículas y depositándolas en el borde de la gota mientras el solvente se evapora.

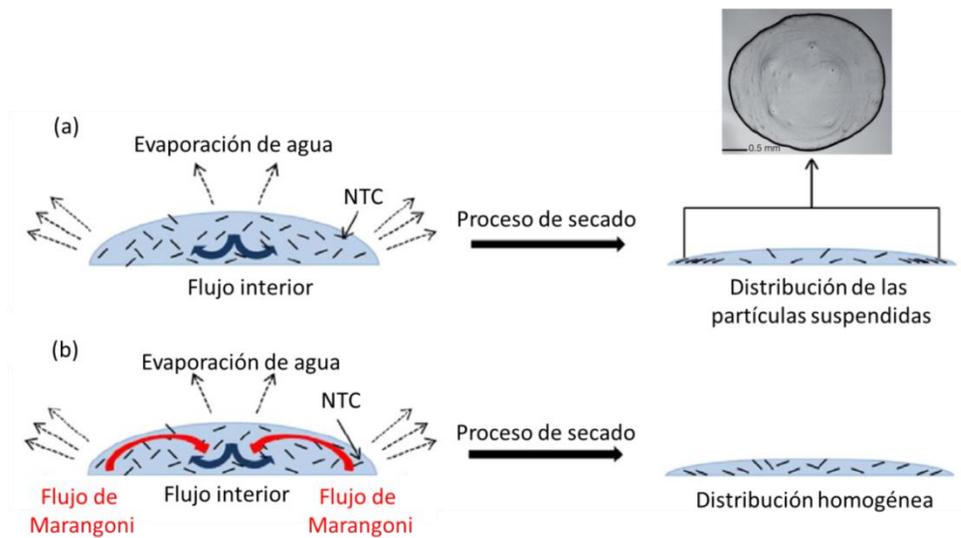


Figura V-4. a) Esquema del proceso de formación del aro de café durante el secado de una suspensión de nanotubos. b) Esquema del proceso de formación de una deposición homogénea debido a la presencia del flujo de Marangoni [11, 18].

El efecto aro de café puede ser atenuado si a la suspensión inicial se le agrega un solvente que tenga un punto de fusión elevado y una tensión superficial baja. De esta manera, el aro de café se ve amortiguado debido a la existencia de un nuevo flujo (conocido como flujo de Marangoni), donde el líquido tenderá a escapar con la menor tensión superficial posible y además ocurre en dirección opuesta al flujo interno permitiendo que las partículas se distribuyan de forma homogénea.

Finalmente en esta primera parte, observamos que hay diferentes parámetros que controlan la expulsión de la gota, interacción gota/substrato diámetro y morfología de la gota seca. En el caso de la expulsión de la gota, la frecuencia de impresión y las propiedades de la tinta (temperatura, viscosidad, tensión superficial y tamaño de partículas) son los parámetros más importantes. Mientras que la mojabilidad y temperatura del substrato controlan la interacción gota/substrato. Finalmente, la morfología y el diámetro de la gota seca dependerán de las propiedades del substrato (ángulo de contacto, temperatura) y eventualmente la presencia de un co-solvente.

Ahora nos interesamos por la impresión de gotas y líneas con las suspensiones de SWNT como tintas. En este sentido, comenzaremos con el estudio sobre la morfología de

una gota impresa y posteriormente discutiremos los diferentes parámetros que pueden ser modificables para obtener una línea continua de *SWNT*.

5.2 Resultados de gotas y líneas impresas

5.2.1 Gota depositada

La **figura V-5a** muestra una deposición seca proveniente de una gota única de una suspensión de *SWNT/SB* sobre un sustrato de vidrio a temperatura ambiente. La deposición tiene un diámetro de $\sim 52 \mu\text{m}$ y a través de la relación (2), el cual hace la hipótesis de un secado de tipo *pinning*, hemos determinado un ángulo de contacto de 37° para una gota en el equilibrio sobre el sustrato. Este valor está muy lejos del valor obtenido justo luego de la limpieza del sustrato ($<10^\circ$). Sin embargo, la hipótesis de un secado de tipo *pinning* es razonable porque hemos dejado pasar una semana entre la limpieza del sustrato y la impresión, evidenciando reacciones sobre la superficie de vidrio, generando un aumento simultáneo del ángulo de contacto. Esta hipótesis es reforzada por las observaciones microscópicas de gotas depositadas con una micropipeta.

Asimismo, se observa la formación de un aro de café, debido a que no tenemos la presencia de un co-solvente que atenué este efecto. Si modificamos las propiedades del sustrato y se realiza la misma impresión sobre un sustrato de *PMDS* (hidrofóbico con un ángulo de contacto de 90°) y a temperatura ambiente (**figura V-5b**) se obtiene una deposición seca con un diámetro menor de $\sim 41 \mu\text{m}$. En este caso, las condiciones de temperatura y sustrato no corresponden más a un mecanismo *pinning*; sin embargo, si corresponde a las condiciones para el mecanismo *receding*, siendo tentador asignar este mecanismo a la deposición seca sobre el sustrato *PDMS*.

Asimismo, la **figura V-5c** muestra la impresión sobre un sustrato hidrofílico y a temperatura ambiente de una gota de una suspensión de *SWNT/(SB+EG)*, donde *EG* es el co-solvente etilenglicol que fue agregado (7% en peso con respecto al volumen inicial de la suspensión) a la suspensión inicial de *SWNT* con el objetivo de atenuar la formación del aro de café observado en la **figura V-5a**. Efectivamente este efecto es observado, mostrando una distribución de materia sobre toda la gota. Además, hay que destacar que los diámetros de la gota son comparables entre si y en el caso de la suspensión

SWNT/(SB+EG) los puntos brillantes corresponden a pequeños agregados de nanotubos que surgieron al añadir el EG.

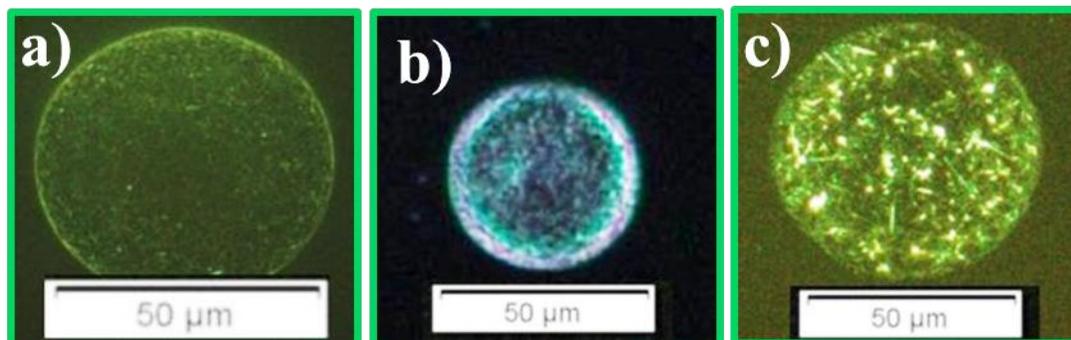


Figura V-5. Impresión de gotas de SWNT/SB sobre substratos a) hidrofílico y b) hidrofóbico. c) impresión de SWNT/(BS+EG) sobre un sustrato hidrofílico. Estas micrografías fueron tomadas con un microscopio con una configuración en campo oscuro.

5.2.2 Formación de línea impresa

Ahora nos interesamos por la formación de líneas de impresión a partir de la superposición de gotas consecutivas, donde el comportamiento clave es la distancia entre dos gotas sucesivas y la interacción de las gotas en el momento que son esparcidas en el sustrato. Por un lado, si no hay un solapamiento entre las gotas, no existirá un mecanismo para la formación de la línea. Por el otro, si dos gotas se solapan, entonces ellas tienden a juntarse continuamente promoviendo la formación de la línea. Este efecto es solamente posible si el tiempo de secado es más grande con respecto al inverso de la frecuencia de expulsión de gotas. En la **figura V-6** se observa la formación o no de la línea de SWNT depositadas sobre un sustrato de vidrio a temperatura ambiente en función de la distancia entre dos gotas y que hemos definido como paso. En este sentido, para un paso de 40 μm se observa que hay una coalescencia entre las gotas, pero no es suficiente para formar una línea continua de SWNT (**figura V-6a**). Por el contrario, aumentando el paso a 20 μm se observa que el solapamiento entre las gotas es completo, logrando la formación de la línea (**figura V-6b**) y además con un ancho de línea (entre ~ 94 -110 μm) similar al obtenido con un paso de 40 μm . Finalmente, con un paso de 5 μm se observa nuevamente la formación de una línea continua y además con un ancho de línea mucho más homogéneo que la obtenida con un paso de 20 μm (**figura V-6c**).

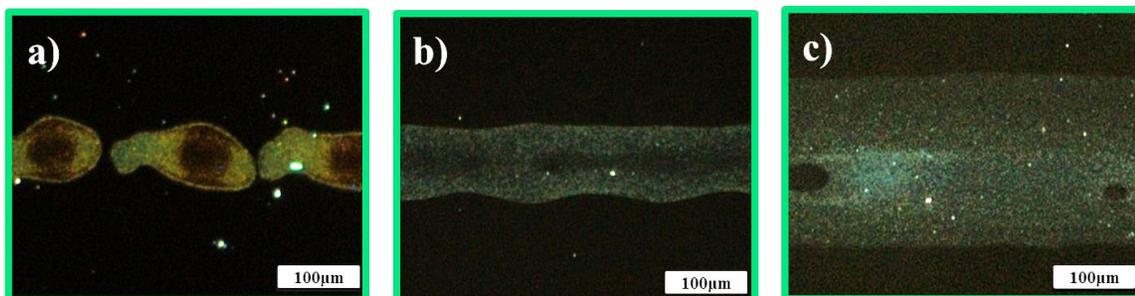


Figura V-6. *Microscopía óptica de impresiones de gotas en función del paso: a) 40 μm , b) 20 μm y c) 5 μm . Todas las impresiones fueron realizadas a temperatura ambiente con una concentración de SWNT de 0,33% en peso. Estas micrografías fueron tomadas con un microscopio con una configuración en campo oscuro.*

De un modo similar, se realizaron impresiones con suspensiones de SWNT/(SB+EG). La **figura V-7a** muestra la impresión a temperatura ambiente, a 0,09% en peso y paso de 5 μm sobre un substrato de vidrio. Se observa el efecto de Marangoni, donde el solvente atenúa la formación de la línea de café. Además, en la **figura V-7b** se realizó la misma impresión pero sobre un substrato hidrofóbico (PDMS, con un ángulo de contacto de $\sim 90^\circ$). En este sentido, hay una coalescencia entre algunas gotas, pero no es posible obtener una línea continua de nanotubos debido a que el carácter hidrofóbico del substrato no permite la fusión completa de gotas. Tome en cuenta que el diámetro de estas deposiciones secas son de $\sim 69 \mu\text{m}$, mientras una sola gota posee un diámetro de $\sim 41 \mu\text{m}$, lo que quiere decir que existe una fusión parcial de gotas.

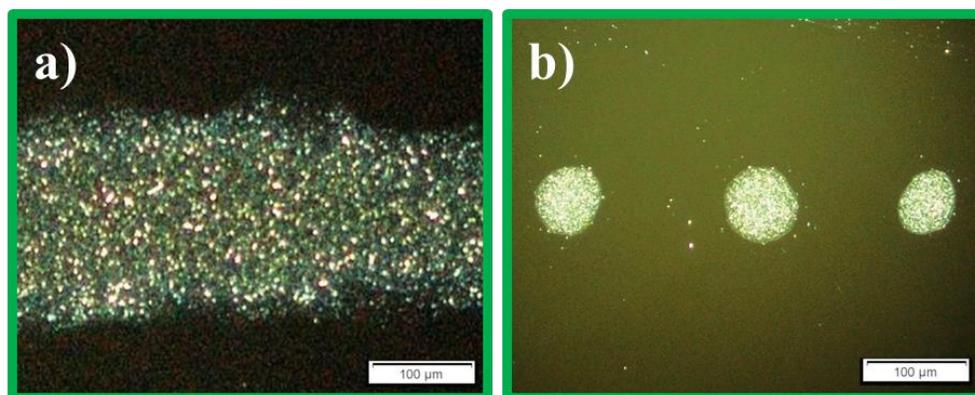


Figura V-7. *Microscopía óptica de impresiones de gotas en función del substrato utilizado a) vidrio y b) PDMS. Todas las impresiones fueron realizadas a temperatura ambiente, empleando una suspensión de SWNT/(SB+EG) al 0,09% en peso y un paso de 5 μm . Estas micrografías fueron tomadas con un microscopio con una configuración en campo oscuro.*

Hasta el momento hemos discutido la formación de líneas continuas de *SWNT* modificando el paso o el sustrato durante la impresión. En lo que sigue, nos centramos en establecer el protocolo más eficiente para realizar impresiones de líneas continuas. La discusión de cada parámetro es detallado a continuación:

- i) **Substrato**: Tres tipos de sustratos fueron utilizados. En primer lugar, el *PDMS* no permitió fusionar las gotas expulsadas debido a su carácter hidrofóbico. En segundo lugar, se realizó una funcionalización sobre un sustrato de vidrio con el objetivo de obtener un ángulo de contacto de 45° , sin embargo, los resultados preliminares obtenidos no fueron muy alentadores y por lo tanto se descartaron. En tercer lugar, el sustrato de vidrio hidrofílico (con un ángulo de contacto de 3° luego de su limpieza, sin embargo luego de unas horas o días este ángulo aumenta hasta $\sim 30^\circ$) permitió imprimir líneas continuas de *SWNT*. Porque, hemos escogido este tipo de sustrato para todas las deposiciones realizadas.
- ii) **Temperatura del sustrato**: Para todas las impresiones se emplearon tres temperaturas: 20, 45 y 60°C .
- iii) **Paso**: Diferentes valores entre 5 y $60\ \mu\text{m}$ fueron empleados para la formación de la línea. Para valores superiores a $20\ \mu\text{m}$ no fue posible lograr una línea continua de *SWNT*, mientras que a $20\ \mu\text{m}$ se logra la formación de la línea pero su ancho de línea varía $\sim 15\%$. Más adelante observaremos que el ancho de línea es constante cuando se aumenta la temperatura del sustrato a 60°C (**figura V-8a**). Con estos resultados hemos decidido tomar dos valores óptimos de paso: 5 y $20\ \mu\text{m}$.
- iv) **Concentración de SWNT**: 5 tipos de suspensiones fueron preparadas: 0,54; 0,33; 0,22; 0,09 y 0,02% en peso. Para la suspensión a 0,54% en peso hemos observado que la boquilla del cartucho se bloquea rápidamente impidiendo estar bajo las condiciones de reproducibilidad. Esto es debido a la alta viscosidad de la suspensión. Por el contrario a 0,02% en peso, la impresión obtenida poseía poca cantidad de materia y por lo tanto, no discutiremos estos resultados. Así, hemos seleccionado las concentraciones 0,33; 0,22 y 0,09% en peso para realizar y caracterizar la impresión de líneas continuas. En algunos casos nos referiremos a

las suspensiones con 0,33 y 0,22% en peso como suspensiones bifásicas, mientras que la suspensión con 0,09% en peso la llamaremos suspensión isotrópica.

En lo que sigue, realizaremos un estudio detallado de la morfología y las anisotropías de las líneas continuas impresas. Asimismo, discutiremos la influencia de los parámetros empleados y su relación con la morfología y el orden orientacional de los *SWNT* presentes en las líneas impresas.

En primer lugar efectuaremos un estudio morfológico evaluando las evoluciones del ancho de la línea, distribución de materia y densidad de nanotubos en función de los parámetros: 1-. Paso, 2-. Temperatura 3-. Concentración. En segundo lugar, realizaremos un estudio similar pero evaluando el orden orientacional de los nanotubos en las líneas impresas.

5.2.3 Morfología de las líneas impresas

Uno de los aspectos importantes en la impresión de tinta es el control de la morfología de los patrones impresos. La **figura V-8** muestra tres líneas impresas con una concentración fija de *SWNT* de 0,33% en peso y variando los siguientes parámetros:

- i) *Efecto de diferentes pasos a una temperatura del substrato fija de 60°C.* La **figura V-8a-b** muestra imágenes de microscopía óptica para un paso de 20 μm y 5 μm , respectivamente. Se evidencia un incremento en el ancho de línea a medida que disminuye el paso ya que se ha impreso con una cantidad 4 veces mayor de *SWNT*.
- ii) *Efecto de la temperatura del substrato a un paso fijo de 5 μm .* La **figura V-8b-c** muestra imágenes de microscopía para temperaturas de 60 y 20°C, respectivamente, evidenciando que el ancho de la línea aumenta a medida que la temperatura disminuye. Este hecho está relacionado con los mecanismos de secado (*pinning* y/o *receding*) que definen el ancho de la línea.

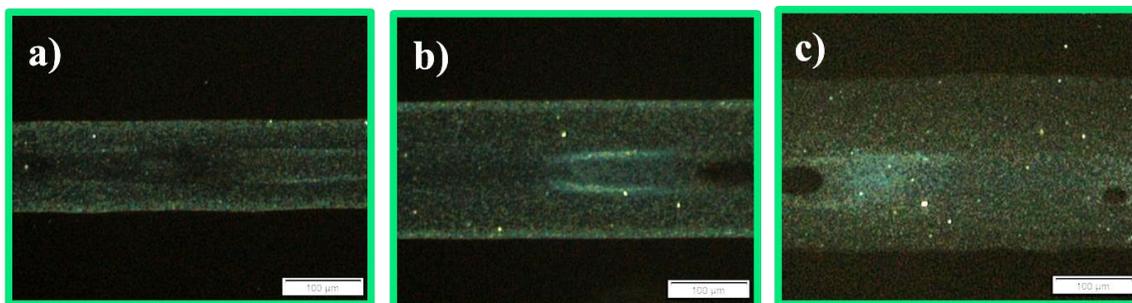


Figura V-8. Microscopía óptica de líneas impresas de SWNT bajo diferentes condiciones iniciales: a) *paso=20 μm y temperatura de 60°C.* b) *paso=5 μm y temperatura de 60°C* y c) *paso=5 μm y 20°C.* Todas las impresiones fueron hechas sobre un sustrato hidrofílico (vidrio) y las micrografías fueron tomadas con un microscopio con una configuración en campo oscuro.

En la **figura V-9** hemos graficado el ancho de línea en función de la temperatura para las líneas impresas con diferentes pasos y concentraciones de *SWNT*. Los diferentes comportamientos se detallan a continuación:

- i) Al disminuir el paso de 20 a 5 μm , evidentemente hay un aumento en el ancho de la línea ya que se ha depositado 4 veces más la cantidad de materia sobre la línea; sin embargo, se observa que el ancho de línea que es aproximadamente dos veces más grande, lo que quiere decir que hay una mayor altura promedio de materia cuando se disminuye el paso.
- ii) Al aumentar la temperatura, el ancho de la línea disminuye. Nosotros atribuimos este efecto al mecanismo *receding* durante el secado.
- iii) Con respecto a la concentración, se espera que el ancho de línea aumente conforme incrementa la cantidad de materia (como en el caso del paso), sin embargo, estos incrementos son pequeños y no son proporcionales a la concentración.

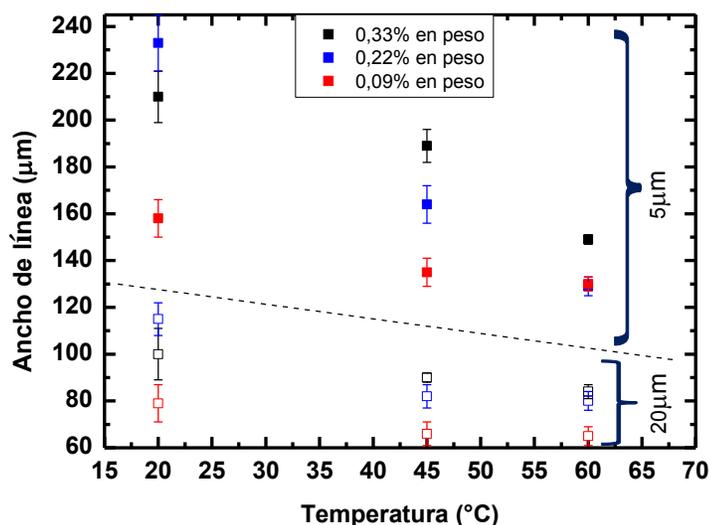


Figura V-9. Ancho de línea en función de la temperatura del sustrato para diferentes parámetros: concentración y resolución. Los cuadros cerrados y abiertos corresponden a las impresiones con 5 µm y 20 µm, respectivamente.

De los resultados anteriores observamos que el ancho de línea de las muestras depende notablemente del paso y en menor grado de la temperatura y la concentración. En ese sentido, las **figuras 10a** y **10b** muestran la impresión de dos líneas a diferentes concentraciones (0,33 y 0,09% en peso, bifásicas e isotrópicas, respectivamente), con $T_s=60^\circ\text{C}$ y un paso de 5 µm. Se observa que los anchos de línea son similares pero con una distribución de nanotubos completamente diferente. Para bajas concentraciones, la mayoría de *SWNT* están sobre el borde de la línea, como si formaran dos rieles. Mientras que para altas concentraciones, los nanotubos se encuentran distribuidos sobre toda la línea con una concentración mayor en el centro y en el borde. La presencia de materia en el centro para las muestras bifásicas es particular y no hemos encontrado este comportamiento en la literatura. Sin embargo, Beyer y colaboradores reportaron la formación de fases nemáticas durante la impresión modificando la frecuencia de impresión y la velocidad del secado [6].

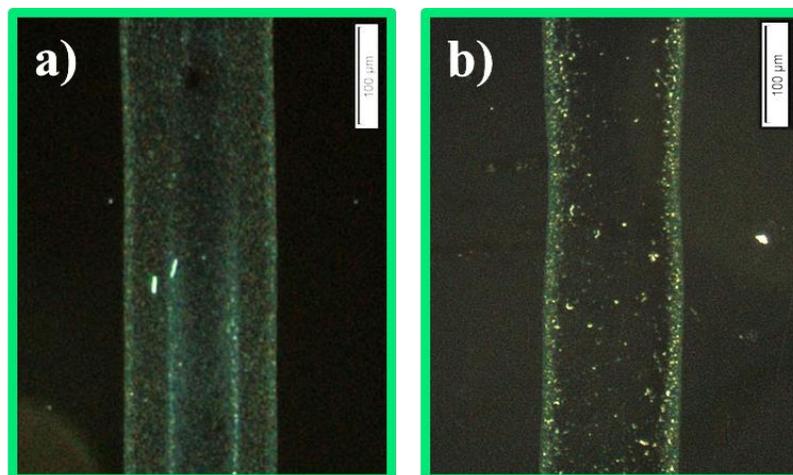


Figura V-10. *Micrografías ópticas de dos líneas continuas de SWNT impresas con un paso de 5 μm , $T_s=60^\circ\text{C}$ y concentración: a) 0,33% en peso y b) 0,09% en peso. Estas micrografías fueron tomadas con un microscopio con una configuración en campo oscuro.*

La distribución de materia en la línea continua de impresión es dependiente principalmente de la concentración de nanotubos y es caracterizada por medio de medidas de perfilometría. La **figura V-11a-1** y **V-11a-2** muestra un perfil de altura tomado de forma perpendicular a la línea de impresión para las dos líneas impresas a diferentes concentraciones (0,33 y 0,09% en peso, respectivamente), con $T_s=60^\circ\text{C}$ y un paso de 5 μm . Se confirma que para ambas líneas la distribución de materia no es la misma. En el caso de la línea impresa con 0,33% en peso (**figura V-11a-1**) se observa que una cantidad de materia está en el borde la línea, pero también hay más materia en el centro. Asimismo, al disminuir la concentración observamos que la mayoría de la materia está en el borde (**figura V-11a-2**), corroborando el contraste observado en la **figura V-10b**. Estos perfiles de tipo “homogéneo” o de tipo “rieles de tren” son observados para todas las deposiciones impresas con suspensiones bifásicas e isotrópicas, respectivamente. En el caso de una fase bifásica, nosotros creemos que la viscosidad de la fase nemática y el aumento de la viscosidad en el inicio del secado de la tinta son los responsables de la mayor cantidad de materia en el centro de la línea, mientras que para una fase isotrópica se cree que una menor viscosidad de las suspensiones isotrópicas permiten a los SWNT fluir rápidamente hacia el borde de la línea.

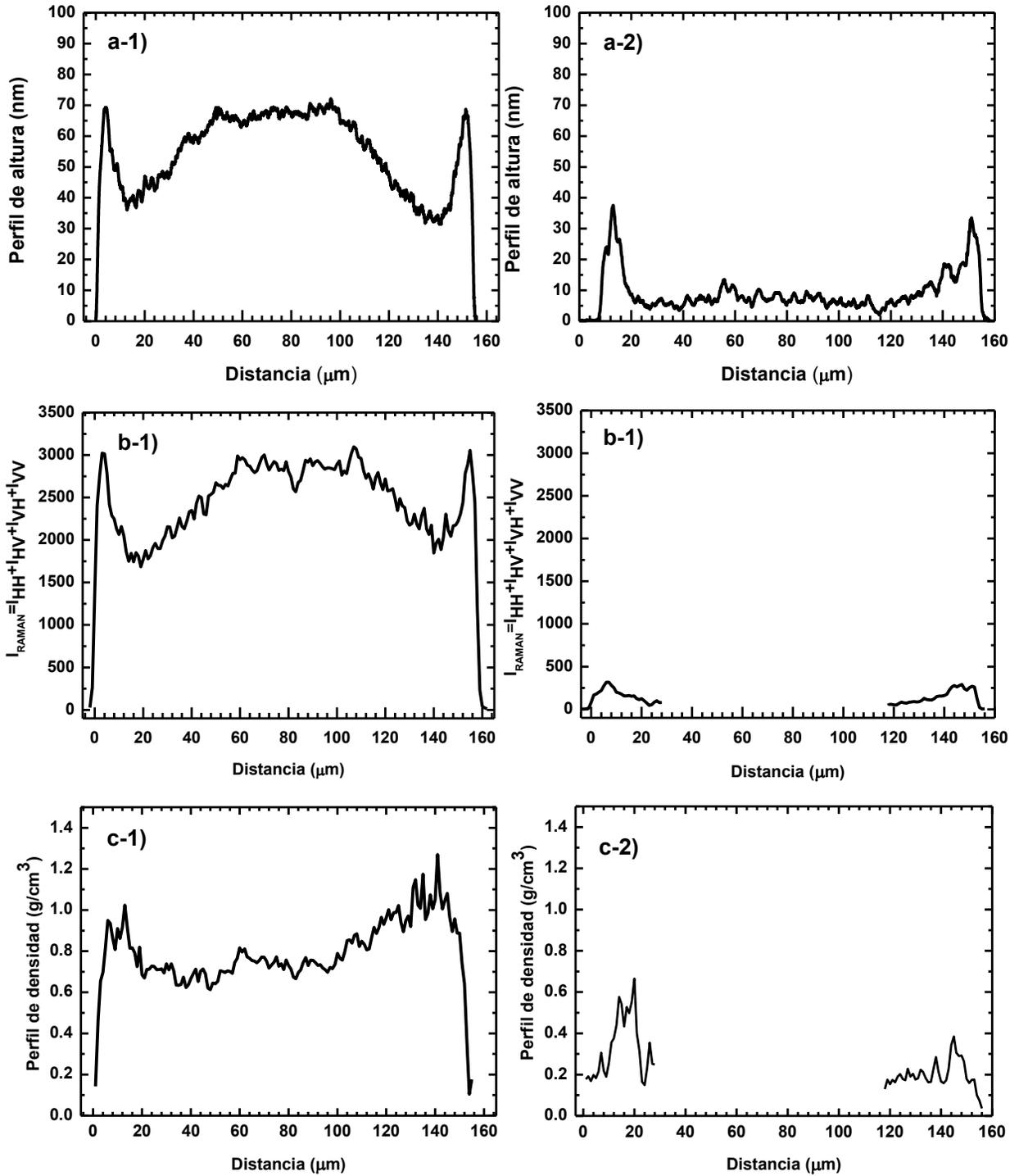


Figura V-11. a) Perfil de altura, b) Perfil de intensidad total Raman y c) Perfil de densidad de SWNT en función del ancho de línea. Las condiciones de impresión son: paso=5 μm , $T_s=60^\circ\text{C}$ y concentración= 0,33% en peso (izquierda) y 0,09% en peso (derecha).

Para comparar la distribución de materia de todas las líneas impresas hemos definido la altura promedio de la línea como ($\langle h \rangle$), donde la **figura V-12** muestra $\langle h \rangle$ en función de la temperatura para líneas impresas a un paso de 5 μm (**figura V-12a**) y 20 μm (**figura V-12b**) y para tres concentraciones diferentes de SWNT. Como era de esperarse, se observa que $\langle h \rangle$ es aproximadamente dos veces más pequeño a 20 μm con respecto a 5 μm . Asimismo, se puede apreciar que $\langle h \rangle$ aumenta en función de la concentración, debido a que se está depositando mayor cantidad de materia y que los anchos de línea son comparables. Finalmente se desprende que la distribución de materia es casi independiente de la temperatura. No obstante, se observó un leve aumento de $\langle h \rangle$ a altas temperaturas para las muestras bifásicas, correlacionado con una disminución del ancho de la línea.

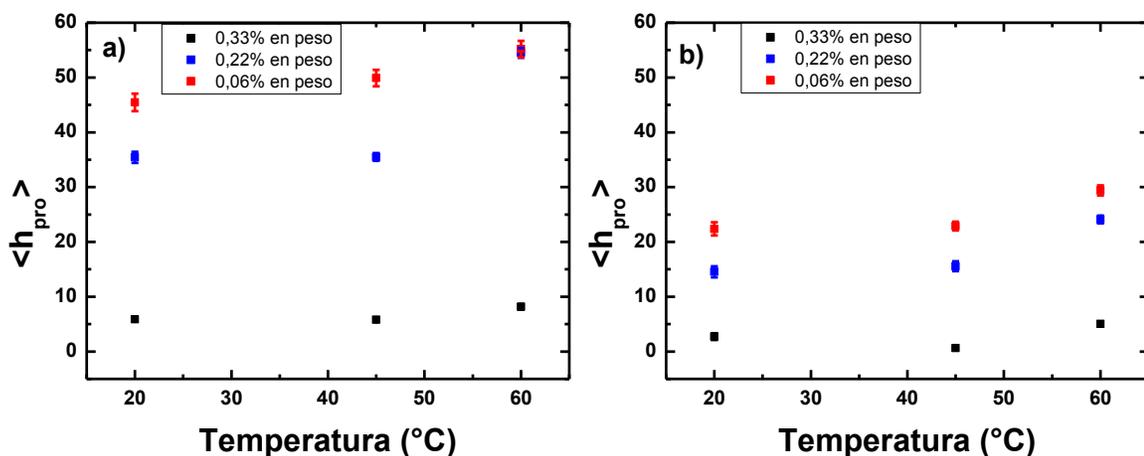


Figura V-12. *Altura promedio en función de la temperatura para tres líneas impresas a tres concentraciones diferentes y un paso de: a) 5 μm y b) 20 μm .*

La morfología de las líneas de impresión no puede ser caracterizada únicamente a través de la perfilometría. Esto es debido principalmente a que las muestras son heterogéneas, tal y como se evidencia a partir de un estudio realizado por Microscopía de Fuerza Atómica (MFA). La **figura V-13** muestra una imagen de MFA y sugiere que la compacidad de los nanotubos es diferente en el centro y borde de la muestra. Por ello, es necesario realizar medidas complementarias que permitan obtener una estimación de la densidad de los nanotubos a lo largo de la línea continua impresa.

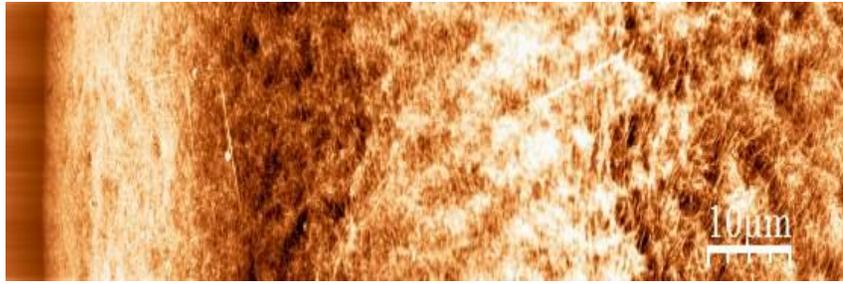


Figura V-13. Imagen de MFA para una línea impresa de SWNT con una concentración de 0,22% en peso, $T_s=20^\circ\text{C}$ y un paso de $5\ \mu\text{m}$.

En esta parte del trabajo, proponemos un método original que permite determinar el perfil de densidad de nanotubos empleando la Espectroscopia Raman Polarizada con una energía de excitación de 2,33 eV. Para determinar el perfil de densidad de nanotubos emplearemos la intensidad de la banda G como un indicador de la cantidad de nanotubos en la línea impresa. Igualmente se deben tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- i) La suma de todas las intensidades de polarización serán proporcionales a la cantidad de nanotubos en la muestra ya que nuestras deposiciones son anisotrópicos.
- ii) La intensidad total Raman es proporcional a la masa de nanotubos depositada (válido únicamente para líneas con espesores pequeños)
- iii) La intensidad Raman no depende de la compacidad de los SWNT en la línea (lo cual es válido para las deposiciones suficientemente compactas ya que se saben que la intensidad de la banda G aumenta significativamente cuando los SWNT están individuales-capítulo 3).

De esta manera la intensidad Raman para un sistema $2D$ es determinada como:

$$I_{RAMAN}=I_{VV}+I_{HV}+I_{VH}+I_{V\bar{V}}\approx m_{SWNT} \quad (3)$$

donde los subíndices corresponden a la polarización del láser antes y después de la muestra

En ese sentido, hemos registrado espectros Raman trazando una línea perpendicular a la impresa (similar al estudio de la perfilometría) y que corresponde exactamente a la misma posición donde fue tomado el perfil de altura. Los espectros

fueron tomados haciendo un barrido (cada micrómetro) sobre 3 líneas consecutivas separadas por 1 μm y dos líneas adicionales seleccionadas al azar. El punto del láser es de $\sim 1 \mu\text{m}$.

La **figuras V-11b-1 y V-11b-2** muestra la suma de todas las intensidades en función del ancho de la línea para una impresión hecha con un paso de 5 μm y una $T_s=60^\circ\text{C}$ y concentraciones de 0,33 y 0,09% en peso, respectivamente. A altas concentraciones (0,33% en peso) se observa que el perfil de masa (**figura V-11b-1**) tiene la misma apariencia al observado en la **figura V-11a-1**, es decir una agrupación de materia en el borde de la línea, así como también en el centro. Sin embargo, a bajas concentraciones (0,09% en peso), el perfil de intensidad Raman no fue logrado en el medio de la línea debido a la poca presencia de materia depositada (**figura V-11b-2**).

El perfil de densidad de nanotubos en la línea puede ser determinado a partir de la siguiente relación:

$$\rho_{SWNT(x)} = \frac{I_{SWNT(x)} * m_L}{h(x) \int I_{SWNT(x)} dx} \quad (4)$$

donde $I_{SWNT}(x)$ es la intensidad total Raman para cada punto, m_L es la masa de *SWNT* por unidad de longitud (determinada a partir de la cantidad de materia depositada durante la impresión) y $h(x)$ es el área del perfil de altura de toda la materia depositada obtenido a partir de la perfilometría.

La **figura V-11c-1 V-11c-2** muestra el perfil de densidad de nanotubos para una línea impresa con un paso de 5 μm y $T_s=60^\circ\text{C}$ y concentraciones de 0,33 y 0,09% en peso, respectivamente. Para ciertos perfiles (por ejemplo **V-11c-2**) se observa una pequeña asimetría, la cual esta esencialmente relacionada a una incertitud en las posiciones de los perfiles de perfilometría y de Raman.

En estos perfiles diferentes observaciones pueden ser realizadas:

- i) La densidad de *SWNT* es siempre menor a 1,3 g/cm^3 , la cual corresponde a la densidad de un grupo de paquetes de *SWNT* [19] y el valor $\sim 0,8 \text{g/cm}^3$ en el borde de la línea para la muestra bifásica, corresponde a deposiciones relativamente

compactas (**figura V-11c-1**). Además, se observa que la densidad es menor en el centro, mientras que la densidad en el borde es mucho menor para la suspensión isotrópica.

- ii) Asimismo, los valores elevados de densidad de *SWNT* sugieren que hay una gran cantidad de surfactante que ha sido removida de la línea estudiada. En ese aspecto, recordemos que la masa del surfactante restante en la suspensión es ~8 veces con respecto a la masa de *SWNT* en la suspensión, a pesar de que la densidad de la SB es menor ($1,14 \text{ g/cm}^3$ [20]). El volumen relativo ocupado por los *SWNT* y su densidad relativa, no debería ser mayor al 10% si todo el surfactante estuviera en la suspensión. La observación de cristales negros agrupados sobre la línea (como se muestra en la **figura V-14**) son indicativos de que se ha removido buena parte del surfactante. Este efecto es apreciable solo luego de un tiempo posterior de aproximadamente 30 días, donde posiblemente la humedad del entorno modifica la estructura del surfactante. Finalmente podemos hacer la hipótesis que la mayoría del surfactante ha sido removido de la muestra y que el mismo no contribuye en el perfil de densidad obtenido. Las variaciones del perfil de densidad de *SWNT* en las diferentes muestras serán discutidas en términos de la compacidad/porosidad de la red de *SWNT*.

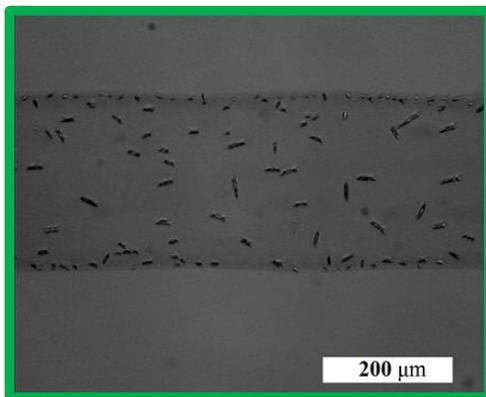


Figura V-14. *Presencia de surfactante cristalizado luego de la impresión.*

La **tabla V-1** compara la densidad de nanotubos promedio en función de la temperatura para diferentes concentraciones y pasos. La densidad obtenida está entre $0,18$ y 1 g/cm^3 , es decir que un 20-80% de toda la altura de la línea corresponde a los

SWNT. El resultado más sorprendente es que se observa una diferencia importante en la densidad para las suspensiones bifásicas e isotrópicas, lo que indica que la presencia de una fase nemática conlleva a deposiciones más compactas de *SWNT*.

Tabla V-1. Densidad promedio de *SWNT* (en g/cm³) determinada para diferentes líneas

	0,33% en peso (Suspensión bifásica)		0,22% en peso (Suspensión bifásica)		0,09% en peso (Suspensión isotrópica)	
	5µm	20µm	5µm	20µm	5µm	20µm
20°C	0,76±0,03	0,51±0,04	0,84±0,06	0,67±0,02	0,24±0,02	0,23±0,01
60°C	0,79±0,01	0,88±0,01	0,58±0,08	0,45±0,03	0,25±0,01	0,08±0,03

En resumen, los resultados sobre la morfología de las líneas impresas han permitido observar que el paso, la temperatura y la concentración de nanotubos surgen como los parámetros claves para controlar el ancho de la línea y la distribución de los *SWNT* en el borde de la línea. Por un lado, las suspensiones bifásicas permiten obtener deposiciones compactas con una distribución de materia cuasi-homogéneas (alturas y densidades cercanas en el borde de la línea) de *SWNT* en toda el ancho de la línea, mientras que con las suspensiones isotrópicas se pueden obtener dos líneas (tipo rieles de tren) de más baja compacidad, separadas por una distancia de algunas micras y que son dependientes del paso.

5.2.4 Orientación de *SWNT* sobre las líneas impresas

A continuación, realizaremos un estudio del orden orientacional de las líneas impresas así como de la dependencia de parámetros tales como: concentración, paso y temperatura del sustrato. En este sentido, la **figura V-15** muestra las micrografías ópticas polarizadas donde se aprecia una anisotropía en el borde e interior de la línea.

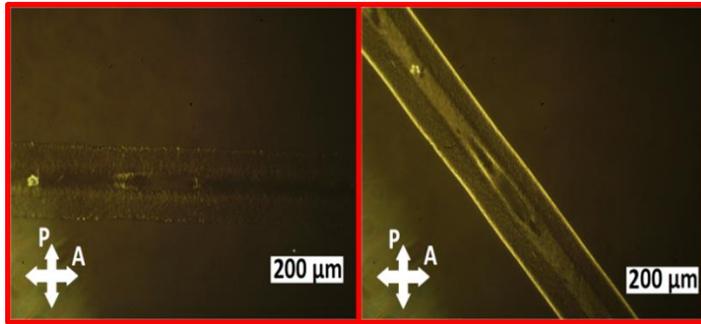


Figura V-15. Micrografías ópticas con polarizadores cruzados en ambos casos de una línea de SWNT impresa bajo las siguientes condiciones: concentración: 0,33% en peso, $T_s=60^\circ\text{C}$ y paso $5\ \mu\text{m}$. Izquierda: sin elevación de 45° de los polarizadores. Derecha: Con elevación de 45° de los polarizadores.

Si bien a partir de un microscopio óptico podemos saber que hay un sistema ordenado en el borde de la línea, no sabemos si este es paralelo u horizontal a la línea impresa. Para ello será necesario emplear un microscopio electrónico de barrido. En este sentido, la **figura V-16** muestra una micrografía MEB sobre el borde de la línea impresa, donde se observa que la deposición de nanotubos es compacta en esta zona, confirmando los resultados de morfología. Asimismo, un acercamiento sobre el borde muestra que los nanotubos están alineados paralelamente a la línea. Este efecto ocurre debido a que los SWNT se encuentran en el borde de la gota durante el secado y por lo tanto se ubican paralelamente a la interfaz con la finalidad de reducir la energía del sistema.

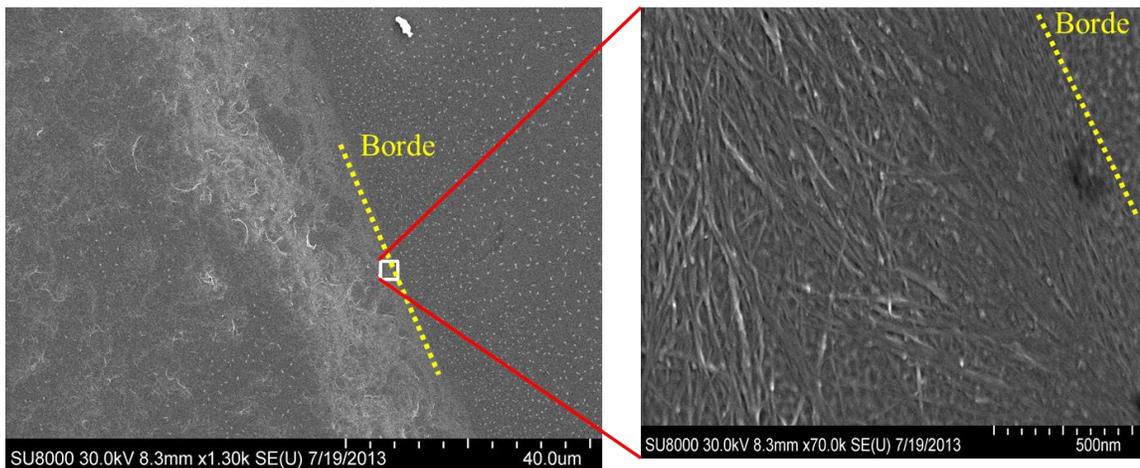


Figura V-16. Micrografías MEB sobre el borde de una línea de SWNT impresa.

Estas imágenes permiten únicamente tener una aproximación cualitativa del orden orientacional del sistema. Además, se observa claramente que el sistema posee ordenes orientacionales diferentes a lo largo del ancho de la línea de impresión. Un estudio cuantitativo preciso puede obtenerse empleando espectroscopia Raman polarizada

El parámetro de orden escalar nos da una información cuantitativa de como las moléculas están orientados en promedio respecto a un eje director y está bien establecido para determinar el grado de orientación en sistemas 2D y 3D. Teóricamente, podemos expresar el parámetro de orden escalar como [21]:

$$S_{2D} = \langle 2\cos^2\theta - 1 \rangle \quad \text{y} \quad S_{3D} = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (5)$$

donde la parte de la ecuación encerrada entre corchetes indica el promedio sobre todos los ángulos posibles θ entre el director y el eje molecular principal. El significado físico del parámetro de orden escalar es: si $S=0$, todas las moléculas se encuentran distribuidas aleatoriamente, mientras que si $S=1$, todas las moléculas están perfectamente orientadas a lo largo de su eje director [21]. Una esquematización 2D es mostrada en la **figura V-17**.

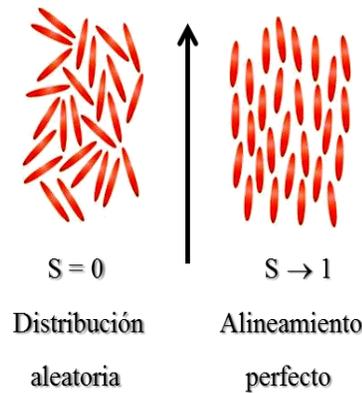


Figura V-17. *Esquematización del orden orientacional molecular en 2D. La flecha indica la dirección preferencial del sistema.*

Como ya se ha discutido a lo largo de este manuscrito, recordemos que en el caso de los *SWNT*, la espectroscopia Raman es resonante, donde todos los modos son fuertemente polarizables. En este sentido, un modelo resonante para estimar el parámetro de orden escalar en sistemas anisotrópicos basados en *SWNT* fue propuesto por dos

grupos de investigación: Duesberg y Anglaret [22, 23]. En este modelo se asume que la única componente del tensor de polarizabilidad Raman de un *SWNT* distinta de cero es la componente (z,z) , la cual ha sido validada por estudios de películas delgadas y compuestos anisotrópicos basados en *SWNT* [8, 24].

Bajo estas condiciones y teniendo en cuenta que nuestras deposiciones de *SWNT* se asemejan a un sistema *2D*, emplearemos la siguiente expresión [8]

$$S_{2D} = \frac{I_{VV} - I_{HH}}{I_{VV} + I_{HH} + 2I_{VH}} \quad (6)$$

donde cada intensidad (I) corresponde a la intensidad de la banda G bajo una configuración de polarización específica.

Este experimento corresponde al empleado para calcular la cantidad total de *SWNT* presente en la línea (estudio de la morfología), es decir, fue realizado a lo largo de una línea perpendicular a la línea de impresión donde los espectros fueron tomados cada micrómetro. Asimismo, estudiaremos el parámetro de orden ponderado por la intensidad total sobre tres zonas características de la línea: en el borde, sobre el aro de café y sobre toda la línea. Este parámetro de orden promedio se define como

$$\langle S \rangle = \frac{\sum S \cdot I_{tot}}{\sum I_{tot}} \quad (7)$$

donde S es el parámetro de orden local calculado a partir de (6) e I_{tot} corresponde a la intensidad total determinada para cada zona y es obtenida a partir de la ecuación (3).

La **figura V-18a** y **V-18b** muestra el comportamiento de S en función del ancho de línea para dos deposiciones de *SWNT* impresas (paso=5 μm y concentración 0,33% en peso) con una temperatura del substrato de 60°C y 20°C, respectivamente. En ambos casos, se observa que la mayor orientación esta sobre el borde de la línea y decrece mientras se aleja del mismo para luego aumentar mientras se acerca al otro extremo de la línea. Este tipo de comportamiento ha sido observado en todas las muestras impresas, sin embargo

el valor del parámetro de orden en el borde, sobre el aro de café y sobre toda la línea es diferente bajo diferentes condiciones.

Asimismo, en la parte intermedia de la línea se observa que con $T_s=60^\circ\text{C}$ (**figura V-18a**) el parámetro de orden es siempre superior a cero, incluso con un parámetro de orden escalar de $\sim 0,25$. Para el caso de la impresión con $T_s=20^\circ\text{C}$ (**figura V-18b**), observamos que el parámetro de orden escalar llega a tener un valor negativo en la parte intermedia de la línea, es decir que los *SWNT* están orientados perpendicularmente a la deposición. Este efecto ya ha sido observado por Denneulin y colaboradores empleando suspensiones isotrópicas de nanotubos e impresas con $T_s=20^\circ\text{C}$ [11]. Ellos observaron (inserto de la **figura V-18b**) que los *SWNT* se dirigen hacia el borde de forma perpendicular a la línea de impresión, debido al flujo inducido para conservar el perímetro de la deposición (mecanismo aro de café) desde el centro hacia el borde de la línea. Una vez que los *SWNT* llegan al borde, los mismos cambian de dirección para minimizar la energía del sistema. En nuestro caso, hemos observado este efecto solamente a temperatura ambiente (condiciones similares a las utilizadas por Denneulin y colaboradores) [11].

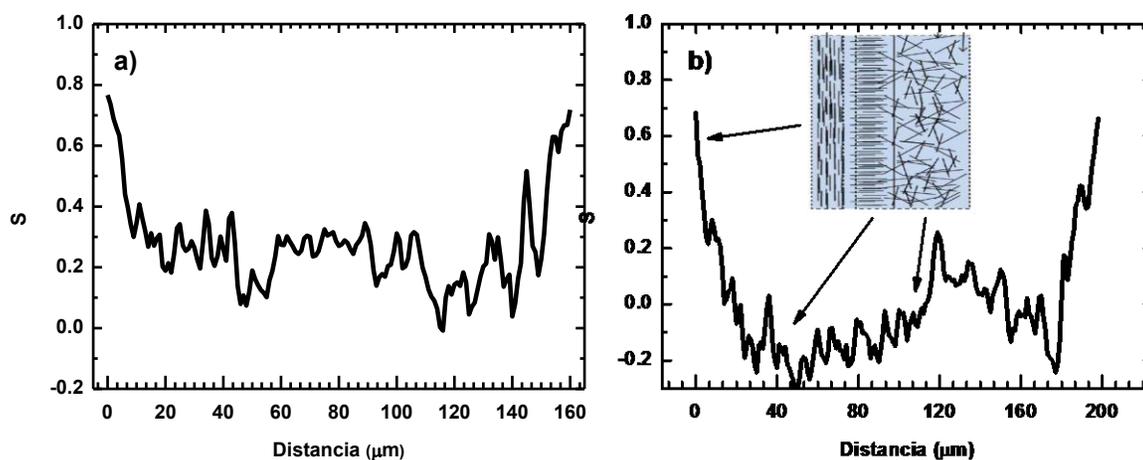


Figura V-18. Parámetro de orden en función del ancho de línea para dos deposiciones impresas con una(s) T_s : a) 60°C y b) 20°C . Ambas deposiciones tienen una concentración de 0,33% en peso y un paso de $5\ \mu\text{m}$. El inserto de la figura b representa una esquematización de las diferentes orientaciones en la línea impresa.

En la **tabla V-2** se encuentran todos los parámetros de orden escalares determinados en el borde, en el aro de café y sobre toda la línea. Estos valores son discutidos a continuación:

- i) En primer lugar, la orientación sobre el borde de la línea es alta y es igual o mayor al incrementar la temperatura. El valor más bajo encontrado fue de $0,62 \pm 0,06$. Una orientación óptima de $S=0,84 \pm 0,05$ fue obtenida con las condiciones: paso: $20 \mu\text{m}$, $T_s=60^\circ\text{C}$ y concentración: 0,33% en peso.
- ii) El parámetro de orden promedio en la zona del aro de café esta entre 0,24 y 0,52 y tiende a aumentar cuando se incrementa la temperatura y la concentración.
- iii) Finalmente sobre toda la línea, no se determinó parámetro de orden para la suspensión isotrópica, debido a que la mayor cantidad de *SWNT* están distribuidos en la zona del aro de café. Para las muestras bifásicas el parámetro de orden promedio es bajo (entre 0,005 y 0,19); sin embargo, encontramos un S promedio que es un poco mayor (entre 0,15 y 0,26) para las deposiciones a altas temperaturas. Un aumento del S es observado cuando el paso disminuye, sugiriendo que esta disminución del ancho de línea es el responsable del incremento en la orientación. Este fenómeno puede deberse a una interacción entre los dominios nemáticos en el borde de la línea, bien orientados, y los dominios en el interior de la línea.

Tabla V-2. Parámetros de orden determinados en el borde, zona de aro de café y toda la línea en las muestras estudiadas.

	Conc=0,33% en peso		Conc=0,22% en peso		Conc=0,09% en peso	
	5 μm	20 μm	5 μm	20 μm	5 μm	20 μm
	Sobre el borde de la línea					
20°C	0,76±0,04	0,69±0,08	0,64±0,01	0,7±0,1	0,7±0,05	0,70±0,05
60°C	0,78±0,03	0,84±0,05	0,62±0,06	0,74±0,02	0,66±0,06	0,65±0,07
	Sobre el aro de café					
20°C	0,35±0,07	0,34±0,06	0,43±0,10	0,24±0,09	0,45±0,10	0,47±0,10
60°C	0,5±0,1	0,52±0,09	0,42±0,07	0,46±0,20	0,47±0,08	0,3±0,2
	Sobre toda la línea					
20°C	0,01±0,01	0,19±0,06	0,07±0,06	0,14±0,10	-	-
60°C	0,26±0,08	0,26±0,04	0,15±0,04	0,21±0,04	-	-

En resumen, se observó que todos los parámetros de orden en función del ancho de línea siguen el mismo comportamiento, es decir, disminuye mientras se aleja del borde. Asimismo, se observó una alta orientación para todas las deposiciones sobre el borde de la línea y sobre la región del aro de café. Para las suspensiones bifásicas, la orientación promedio sobre toda la línea es baja a temperatura ambiente y un paso de 5 μm , mientras que se alcanzan valores entre 0,2 y 0,26 a $T_s=60^\circ\text{C}$ y un paso de 20 μm .

Discusión general sobre la morfología y orientación sobre las deposiciones de SWNT

Ahora nos interesamos por realizar una discusión general de los parámetros relevantes para caracterizar las deposiciones hechas por impresión de tinta. En este sentido, discutiremos y analizaremos la influencia del paso, temperatura y concentración sobre la morfología y orientación. El análisis es detallado a continuación:

1-. **Paso:** Se observó una fuerte influencia sobre el ancho de línea y la altura promedio, la cual aumenta típicamente por un factor de 2 cuando el paso disminuye de 20 μm a 5 μm obteniendo 4 veces más de materia sobre la línea impresa. Con respecto al alineamiento de SWNT, las líneas depositadas a partir de las suspensiones bifásicas con el ancho de línea más pequeño (paso=20 μm y $T_s=60^\circ\text{C}$) muestran que el parámetro de orden promedio aumenta, donde la orientación se propaga mejor desde el borde hasta el centro de la línea.

2-. **Temperatura:** Hay una influencia de la temperatura sobre el ancho de línea, vinculado probablemente a un cambio en el mecanismo de secado. En este sentido, las deposiciones hechas con las suspensiones isotrópicas y bifásicas a temperatura ambiente pueden ser interpretadas con un mecanismo *pinning*. A altas temperaturas, un mecanismo *receding* es responsable de la disminución del ancho de línea y de una mejor orientación de los SWNT en el borde de la línea.

3-. **Concentración (suspensión isotrópica vs. bifásica):** Se observó poca influencia en el ancho de línea, pero una mayor influencia sobre el perfil de altura. En este sentido, los SWNT son esencialmente confinados en la región del aro de café para las suspensiones con concentraciones bajas (suspensión isotrópica), pero se observó una repartición de materia más homogénea, para altas concentraciones (suspensiones bifásicas) y en

particular a altas temperaturas. Además, un parámetro importante es la viscosidad de la fase nemática, la cual limita el flujo de nanotubos desde el centro hasta el borde de la línea. Asimismo, la mejor orientación en el borde de la línea es atribuida a la fase nemática y su extensión durante el secado, mientras que la orientación en el centro de la línea, es atribuida a una interacción entre los dominios de la fase nemática y su centro, el cual es favorecido por el más pequeño ancho de línea a altas temperaturas y paso grandes.

Para resumir, en el presente capítulo hemos logrado realizar deposiciones de nanotubos empleando la técnica de impresión por inyección de tinta con suspensiones bifásicas e isotrópicas basadas en *SWNT*. Logramos controlar la morfología y la orientación de la deposición modificando los parámetros: paso, temperatura del sustrato y la concentración de nanotubos. Respecto a la morfología, se empleó un enfoque original que asocia la espectroscopia Raman y la perfilometría para determinar el perfil de densidad de *SWNT*, el cual es claramente mayor cuando se emplean las suspensiones bifásicas. Modificando los tres parámetros de impresión, podemos realizar sistemas de tipo “rieles” con las condiciones: paso=5 μm , $T_s=60^\circ\text{C}$ y concentración 0,09% en peso, donde resalta un control sobre la distancia entre los rieles con una orientación significativa (entre 0,3 y 0,47). Asimismo, podemos realizar sistemas de tipo “cuasi-homogéneos” con las condiciones: paso=5 μm , $T_s=60^\circ\text{C}$ y concentración: 0,33% en peso y con una orientación promedio entre 0 y 0,26 sobre toda la línea, el cual es mayor sobre el aro de café (entre 0,24 y 0,52) y el borde de la línea (entre 0,62 y 0,84).

Bibliografía

1. Fan, Z., T. Wei, G. Luo and F. Wei, *Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes-based ink*. Journal of materials science, 2005. **40**(18): p. 5075-5077.
2. Kordás, K., T. Mustonen, G. Tóth, H. Jantunen, M. Lajunen, C. Soldano, S. Talapatra, S. Kar, R. Vajtai and P.M. Ajayan, *Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes*. Small, 2006. **2**(8-9): p. 1021-1025.
3. Tortorich, R.P. and J.-W. Choi, *Inkjet printing of carbon nanotubes*. Nanomaterials, 2013. **3**(3): p. 453-468.
4. Kwon, O.-S., H. Kim, H. Ko, J. Lee, B. Lee, C.-H. Jung, J.-H. Choi and K. Shin, *Fabrication and characterization of inkjet-printed carbon nanotube electrode patterns on paper*. Carbon, 2013. **58**: p. 116-127.
5. Badaire, S., C. Zakri, M. Maugey, A. Derré, J.N. Barisci, G. Wallace and P. Poulin, *Liquid crystals of DNA-stabilized carbon nanotubes*. Advanced Materials, 2005. **17**(13): p. 1673-1676.
6. Beyer, S.T. and K. Walus, *Controlled orientation and alignment in films of single-walled carbon nanotubes using inkjet printing*. Langmuir, 2012. **28**(23): p. 8753-8759.

7. Zamora-Ledezma, C., C. Blanc, N. Puech, M. Maugey, C. Zakri, E. Anglaret and P. Poulin, *Conductivity anisotropy of assembled and oriented carbon nanotubes*. Physical Review E, 2011. **84**(6): p. 062701.
8. Zamora-Ledezma, C., C. Blanc, M. Maugey, C. Zakri, P. Poulin and E. Anglaret, *Anisotropic thin films of single-wall carbon nanotubes from aligned lyotropic nematic suspensions*. Nano letters, 2008. **8**(12): p. 4103-4107.
9. Angelo, P.D., *Inkjet-printed light-emitting devices: applying inkjet microfabrication to multilayer electronics*, in *Department of Chemical Engineering & Applied Chemistry*. 2013, University of Toronto: Toronto. p. 279.
10. Denneulin, A., *Inkjet printing of conductive inks for RFID technology: Influence of substrate, ink and process*. 2007, Grenoble, INPG: Grenoble. p. 272.
11. Denneulin, A., J. Bras, F. Carcone, C. Neuman and A. Blayo, *Impact of ink formulation on carbon nanotube network organization within inkjet printed conductive films*. Carbon, 2011. **49**(8): p. 2603-2614.
12. Yin, Z., Y. Huang, N. Bu, X. Wang and Y. Xiong, *Inkjet printing for flexible electronics: Materials, processes and equipments*. Chinese Science Bulletin, 2010. **55**(30): p. 3383-3407.
13. Puech, N., C. Blanc, E. Grelet, C. Zamora-Ledezma, M. Maugey, C. Zakri, E. Anglaret and P. Poulin, *Highly ordered carbon nanotube nematic liquid crystals*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(8): p. 3272-3278.
14. Yarin, A., *Drop impact dynamics: splashing, spreading, receding, bouncing....* Annu. Rev. Fluid Mech., 2006. **38**: p. 159-192.
15. Rioboo, R., M. Marengo and C. Tropea, *Time evolution of liquid drop impact onto solid, dry surfaces*. Experiments in Fluids, 2002. **33**(1): p. 112-124.
16. Derby, B., *Inkjet printing of functional and structural materials: fluid property requirements, feature stability, and resolution*. Annual Review of Materials Research, 2010. **40**: p. 395-414.
17. Deegan, R.D., *Pattern formation in drying drops*. Physical Review E, 2000. **61**(1): p. 475.
18. Yunker, P.J., T. Still, M.A. Lohr and A. Yodh, *Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions*. Nature, 2011. **476**(7360): p. 308-311.
19. Laurent, C., E. Flahaut and A. Peigney, *The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter*. Carbon, 2010. **48**(10): p. 2994-2996.
20. Machida, C.A., *Viral vectors for gene therapy: methods and protocols*. Vol. 76. 2003: Springer Science & Business Media.
21. Oswald, P., P. Pieranski and J. Friedel, *Les cristaux liquides (concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences. Tome 1)*. 2002.
22. Anglaret, E., A. Righi, J. Sauvajol, P. Bernier, B. Vigolo and P. Poulin, *Raman resonance and orientational order in fibers of single-wall carbon nanotubes*. Physical Review B, 2002. **65**(16): p. 165426.
23. Duesberg, G., I. Loa, M. Burghard, K. Syassen and S. Roth, *Polarized Raman spectroscopy on isolated single-wall carbon nanotubes*. Physical review letters, 2000. **85**(25): p. 5436.
24. Zamora-Ledezma, C., C. Blanc and E. Anglaret, *Orientational order of single-wall carbon nanotubes in stretch-aligned photoluminescent composite films*. Physical Review B, 2009. **80**(11): p. 113407.

Conclusiones y perspectivas

En la primera parte se logró la optimización del proceso de dispersión de *SWNT* en un medio acuoso asistido por surfactante. Para ello, diferentes técnicas de caracterización ópticas tales como: Absorción óptica, Raman y Fotoluminiscencia permitieron monitorear la dispersión de los nanotubos a diferentes escalas (micrométrica y nanométrica). Asimismo, se ha propuesto un método original basado en una diálisis para determinar el coeficiente de extinción de suspensiones basadas en nanotubos, donde se determinó que el mencionado coeficiente depende de las condiciones iniciales de dispersión.

Por otra parte, se ha interpretado físicamente los picos de FL excitados a 1,58 eV y 1,17 eV, los cuales son discutidos en función de los diferentes mecanismos propuestos en la literatura (transición directa (*DT*), acople excitón-fonón (*EPC*) y transferencia de energía excitónica entre *SWNT* (*EET*)). Los resultados obtenidos a 1,58 eV aclaran la interpretación física realizada en la literatura, mientras que los obtenidos a 1,17 eV son mostrados por primera vez. El estudio de la FL en función del tiempo de sonicación corrobora el hecho que esta técnica puede ser empleada como un indicador del grado de individualización de *SWNT* solamente para transiciones directas. En efecto, se constató que los picos de FL asociados al mecanismo de transiciones directas incrementaban conforme el tiempo de sonicación aumentaba. Por el contrario, aquellos picos asociados a los mecanismos *EET* se incrementaban hasta un punto máximo para luego decaer suavemente en función del tiempo de sonicación.

En la segunda parte de este trabajo se emplearon suspensiones de *SWNT/SB* las cuales fueron sometidas a un proceso de diálisis que permitió la substitución del surfactante por el polímero en la superficie de los nanotubos. Como resultado relevante, se observó que el rendimiento de estas últimas es similar al obtenido empleando *SB* y mucho mayor al obtenido por el método directo. El intercambio de *SB/Polímero* fue monitoreado por FL. En efecto, se corroboró un intercambio espontaneo para el *PVA* (evidenciado por un corrimiento hacia el rojo del espectro de FL), y uno forzado para el *PVP*. Los resultados obtenidos sugieren que a pesar de la pobre eficiencia que exhiben los polímeros como agentes dispersantes de nanotubos, pueden ser buenos estabilizantes.

Esta nueva ruta de dispersión de nanotubos sin surfactante abre una gran gama de posibles aplicaciones desde biomédicas a industriales, las cuales se ven afectadas por la presencia de tensoactivos durante su procesamiento.

En la última parte del trabajo fuimos capaces de realizar la impresión por inyección de tinta empleado suspensiones de *SWNT*. Asimismo, se controló la morfología y orden orientacional de todas las deposiciones elaboradas sobre substratos de vidrio. La variación del “paso” de impresión permitió controlar el ancho de la línea y la cantidad de materia depositada. A temperatura ambiente, el ancho de línea es compatible con un mecanismo de secado dominado por el mecanismo *pinning*. Por otro lado, se observó que, el ancho de línea disminuye cuando la temperatura del substrato aumenta, atribuyendo este efecto a un mecanismo de *receding* durante el secado. Como resultado relevante destaca el uso de suspensiones bifásicas isotrópica/nemática en el proceso de impresión. Esto condujo a la formación de diferentes patrones: la primera de ellas, denominada “rieles de tren” fue obtenida con las suspensiones isotrópicas, debido a que los *SWNT* siguen el flujo inducido para conservar el perímetro de la línea (efecto del aro de café). En esta configuración se pudo estimar un parámetro de orden entre 0,5 y 0,8 donde los nanotubos se orientaron paralelamente a la línea impresa. Por el contrario, para muestras bifásicas, las líneas impresas son más homogéneas debido a la alta viscosidad de la suspensión. La orientación en el borde de la línea es igualmente alta y el parámetro de orden promedio sobre toda la línea está entre 0 y 0,3.

Como perspectivas creemos que sería interesante estudiar la dependencia de la FL en función del grado de individualización de nanotubos con quiralidades específicas y asociados únicamente a una transición directa. Por ejemplo empleando *SWNT-CoMoCAT* (6,4) y una energía de excitación de 2,11 eV.

Por otro lado, resultaría interesante realizar un estudio completo sobre el fenómeno de intercambio observado sobre la superficie de los *SWNT*. Asimismo preparar compuestos multifuncionales empleando nanotubos dispersados con y sin surfactantes con el objetivo de evaluar la influencia de éste último sobre las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas de los materiales compuestos.

Finalmente, creemos que sería interesante controlar las propiedades de mojabilidad del sustrato durante el proceso de impresiones por inyección de tintas. Para ello, un estudio de la evolución del ángulo de contacto en función de la limpieza o funcionalización del sustrato sería de mucha ayuda. Además, consideramos de suma importancia realizar un estudio detallado de las propiedades eléctricas de las deposiciones de nanotubos evaluando el efecto de la morfología y orden orientacional sobre estas propiedades. Nuestros resultados sugieren fuertemente que deposiciones homogéneas y anisotrópicas pueden ser obtenidas empleando fases nemáticas como tintas, como el uso de suspensiones estabilizadas con polímero para controlar las propiedades ópticas y eléctricas sobre las mismas deposiciones. Por todo lo expuesto a lo largo del presente trabajo, creemos que un estudio más profundo sobre impresiones de tintas variando los parámetros mencionados a lo largo del manuscrito tendrá aportes significativos en el ámbito científico, educacional e industrial.

Anexo A: Lista de abreviaciones

SWNT: Nanotubos de carbono de una sola capa

DOS: Densidad de estados

FL: Fotoluminiscencia

MEB: Microscopia Electrónica de Barrido

MET: Microscopia Electrónica de Transmisión

NTC: Nanotubos de carbono

MWNT: Nanotubos de carbono de varias capas

DWNT: Nanotubos de carbono de dos capas

CVD: Deposición química en fase de vapor

HiPCO: Proceso de degradación de monóxido de carbono a alta presión

EF: Aproximación de enlaces fuertes

EFE: Aproximación de enlaces fuertes extendido

AEE: aniquilación excitón-excitón

RBM: Modos de respiración Radial

LO: fonón óptico longitudinal

LA: fonón acústico longitudinal

iTO: fonón óptico trasversal en el plano

SDS: dodecil sulfato de sodio

ECM: error cuadrático medio

CMC: concentración micelar crítica

PVP: *polyvinil pirolidona*

PVA: *polyvinil alcohol*

SDBS: sulfonato de alquilbenceno lineal

DOC: desoxicolato de sodio

TDOC: taurodesoxicolato de sodio

CS: colato de sodio

DGU: gradiente de densidad por ultracentrifugación

HWHM: ancho medio a media altura

EED: espectroscopia de energía disipativa

ATG: análisis termo-gravimétrico

SB: sales biliares

PDOT:PSS: *polietilenodioxitofeno: poliestireno sulfonato* de sodio

Uv-VIS-NIR: UV-Visible-Cercano al Infrarrojo

OT: transiciones ópticas

ODTS: octadeciltriclorosilano

MFA: microscopio de fuerza atómica

TDVL: transformador diferencial de variación lineal

EPC: procesos asistidos por fonones

EET: transferencia de energía de excitones

DE: estados excitónicos no permitidos

TERF: Transferencia de Energía de Resonante Förster

PDMS: polidimetilsiloxano

SEM/EDXS: microscopía electrónica de barrido con la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

Anexo B: Verificación de la FL a 1,58 eV

La finalidad de este anexo es verificar la asignación de los picos de FL en el espectro Raman/FL, especialmente el pico observado a 1,49 eV. En este sentido, se observó en el capítulo 3 que la dispersión con *SWNT* HiPCO reveló un pico de FL (a 1,49 eV) a altos tiempos de sonicación, el cual fue interpretado como un pico de FL asociado a una transición directa del *SWNT* (5,4).

Para corroborar esta asignación, la **figura 1(a1-a3)** muestra los espectros Raman/FL para las suspensiones preparadas (bajo las mismas condiciones) con los *SWNT*-CoMoCAT (7,6), CoMoCAT (6,5) e HiPCO, respectivamente, donde se observa con claridad el pico a 1,49 eV. Asimismo, este pico es observado en el mapa de FL (**figura 1b**) realizado para la suspensión con *SWNT*-CoMoCAT (6,5). Con estos resultados evidenciamos que el pico a 1,49 eV corresponde a un pico de FL y no a un pico “fantasma” surgido a altos tiempos de sonicación.

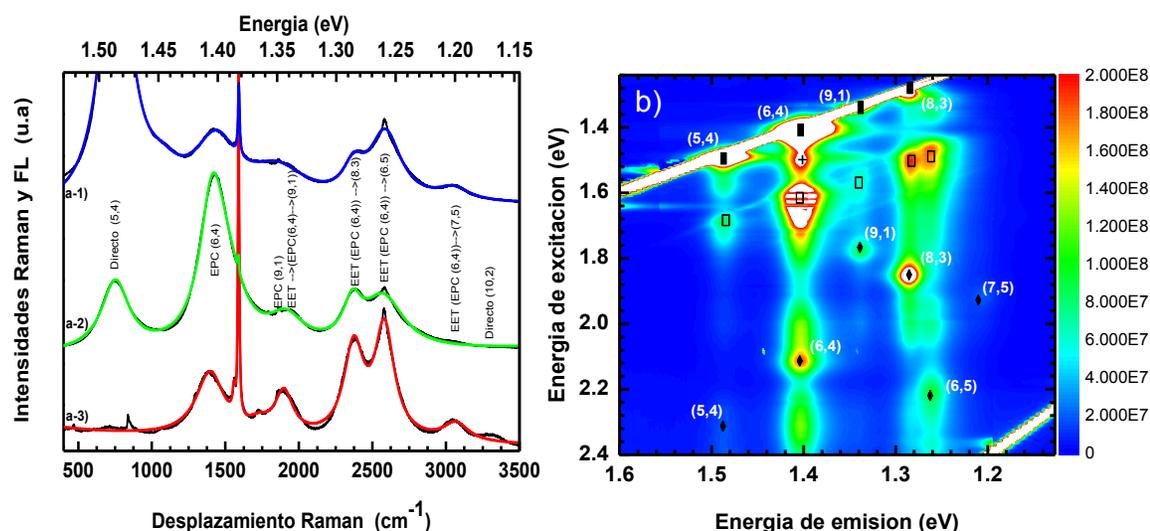


Figura 1. a) *Espectro Raman/FL para tres suspensiones de SWNT: 1) CoMoCAT (7,6), 2) CoMoCAT (6,5) y 3) HiPCO.* b) *Mapa de FL correspondiente a la suspensión CoMoCAT (6,5). Se identificaron las diferentes transiciones: directas (cuadros y diamantes rellenos), acople excitón-fonón (cuadros abiertos), transferencias de energía entre nanotubos (cruces).*

Encres et composites anisotropes à base de nanotubes de carbone

Cette thèse est consacrée à l'étude d'encres, de composites et de dépôts de nanotubes de carbone monofeuillets (SWNT). Le contrôle de la dispersion et de l'orientation des nanotubes dans ces matériaux composites nanostructurés vise à optimiser leurs propriétés, en particulier électriques et optiques. La première partie du travail est consacrée à l'optimisation de la dispersion des SWNT dans des suspensions aqueuses stabilisées par des tensio-actifs, des sels biliaires, et à l'étude de leurs propriétés optiques, et en particulier de leur photoluminescence (PL) dans le proche infrarouge. La spectroscopie d'absorption nous permet de sonder la dispersion des SWNT et de mesurer leur coefficient d'absorption. Nous montrons que ce dernier est très sensible au degré d'individualisation des nanotubes. Par ailleurs, nous revisitons l'interprétation des spectres de PL excités dans le proche infrarouge (en particulier à 1,17 et 1,58 eV) et attribuons les différents pics mesurés à différents mécanismes : transitions excitoniques directes, à des couplages exciton-phonon ou à des transferts d'énergie entre nanotubes. Nous montrons que l'évolution de l'intensité de PL avec l'individualisation permet de distinguer ces différents mécanismes. La seconde partie du travail est dédiée à la préparation de suspensions aqueuses stabilisées par des polymères hydrosolubles (PVA et PVP), et de composites SWNT/polymère, *sans tensio-actifs*. Les suspensions de nanotubes sont mélangées à des solutions de polymère, puis dialysées pour éliminer le tensio-actif. Le rendement, *i.e.* la concentration de la suspension finale, est de l'ordre de 75 fois plus élevée que pour une suspension préparée directement avec des polymères. Par ailleurs, les spectres de PL sont sensibles à l'environnement diélectrique des nanotubes et leur étude permet de mettre en évidence un échange entre les agents dispersants tensio-actifs/PVA à la surface des nanotubes, échange qui n'est pas observé dans le cas du PVP. Dans la troisième partie de la thèse, nous utilisons la technique d'impression jet d'encre pour imprimer des lignes continues micrométriques de SWNT, et proposons des méthodes originales pour étudier leur morphologie et leur anisotropie. La morphologie des dépôts peut varier entre deux cas limites, le dépôt homogène et la "paire de rails", en faisant varier la concentration de nanotubes dans les encres, la distance entre gouttes et la température du substrat. L'orientation des nanotubes au bord des dépôts est très élevée (paramètre d'ordre orientationnel S entre 0,6 et 0,9), les nanotubes sont également bien orientés dans les rails ($S \sim 0.5$) et dans une moindre mesure dans les lignes homogènes $S \sim 0.3$.

Mots-Clés: Nanotube, Suspension, Jet d'encre, Spectroscopie, Raman, Photoluminescence

Anisotropic nanotube-based inks and composite materials

This thesis is focus on the study of inks, composites and deposits of single-wall carbon nanotubes (SWNT). The control of dispersion and orientation of nanotubes in such nanostructured composites materials allows to optimize their properties, and especially their electrical and optical properties. The first part of the work is devoted to the optimization of dispersion of SWNT in aqueous suspensions stabilized by bile salts surfactants, and to the study of their optical properties, and especially their near infrared photoluminescence (PL). Dispersion of the nanotubes is probed by absorption spectroscopy. We show that their absorption coefficient is very sensitive to the individualization of the nanotubes. On the other hand, we revisit the interpretation of the PL spectra excited in the near infrared (especially at 1.17 and 1.58 eV), and we assign the different peaks to different mechanisms, namely direct excitonic transitions, exciton-phonon coupling, and energy transfer between nanotubes. We show that the evolution of PL intensity as a function of individualization allows to distinguish the different mechanisms. The second part of the work is dedicated to the preparation of aqueous suspensions stabilized by hydrosoluble polymers (PVA and PVP), and SWNT/polymer composites, *without surfactants*. SWNT suspensions are mixed with polymer solutions, and then the surfactant is removed by dialysis. The yield, *i.e.* the relative concentration of SWNT in the dialyzed suspension, is ~ 75 times higher than for a suspension prepared directly with polymers. On the other hand, PL signatures are sensitive to the dielectric environment of the nanotubes which allows to evidence an exchange between the dispersing agents bile salts/PVA on the nanotube surface, such an exchange is not observed in the case of PVP. In the third part of the thesis, we use the inkjet printing technique to print continuous micrometric lines of SWNT, and we propose original methods to study their morphology and their anisotropy. The morphology of the deposits varies between two limit cases, an homogeneous deposit and a "pair of tracks", by varying nanotube concentration in the inks, inter-drop distance and substrate temperature. The orientation of the nanotubes is very high at the edge of the deposits (orientational order parameter between 0.6 and 0.9), the nanotubes are well-oriented as well in the tracks ($S \sim 0.5$) and to a lesser extent in the homogeneous lines ($S \sim 0.3$).

Keywords: Nanotube, Suspension, Inkjet, Spectroscopy, Raman, Photoluminescence