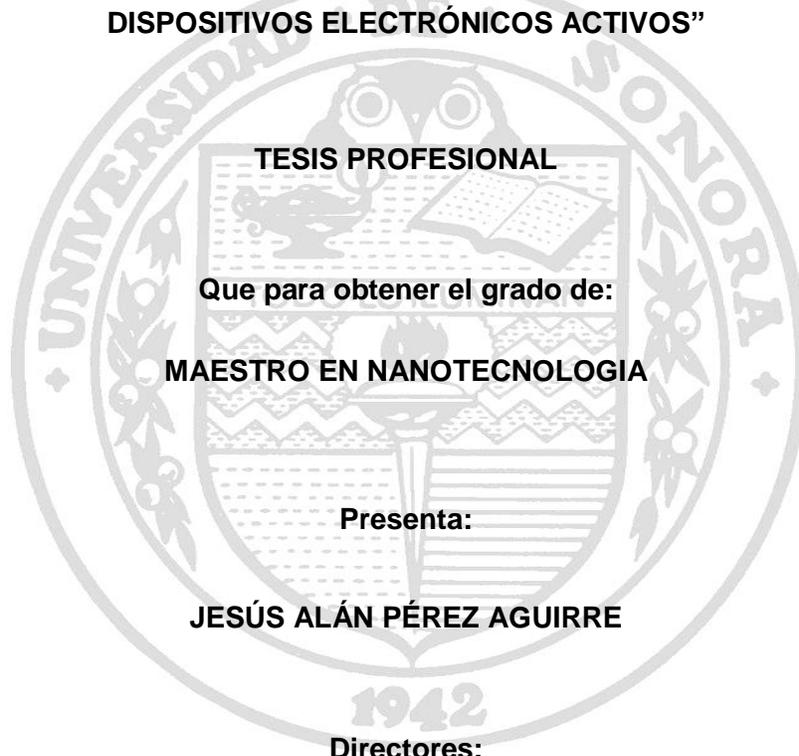


UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

**“PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE TINTAS SEMICONDUCTORAS Y
PELICULAS DELGADAS IMPRESAS DE CdS NANOESTRUCTURADO APLICABLES EN
DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS ACTIVOS”**



TESIS PROFESIONAL
Que para obtener el grado de:
MAESTRO EN NANOTECNOLOGIA

Presenta:
JESÚS ALÁN PÉREZ AGUIRRE

Directores:
DRA. ANA LILIA LEAL CRUZ
DRA. ALICIA VERA MARQUINA

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

FORMA DE APROBACIÓN

Los miembros del Jurado Calificador designado para revisar el Trabajo Tesis de **Jesús Alán Pérez Aguirre**, lo han encontrado satisfactorio y recomiendan que sea aceptado como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Nanotecnología.

Dra. Ana Lilia Leal Cruz (Director)

Dr. Miguel Ángel Valdez Covarrubias

Dr. Roberto Pedro Duarte Zamorano

Dra. Josefina Alvarado Rivera

Dr. Martin Ignacio Pech Canul
Externo

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que durante estos años de trabajo han estado a mi lado, amigos, familia y compañeros, y que de una u otra forma han contribuido a esta tesis.

Especialmente quisiera mostrar mi gratitud y más sincero cariño a Dra. Ana Lilia Leal Cruz, por tener siempre la puerta abierta para resolver dudas, atender quejas y en general, solucionar todo tipo de problemas que han surgido en el desarrollo del trabajo. Para mí no solo ha sido la mejor Directora de Tesis que he podido tener, sino que me ha demostrado en todo momento que es una amiga a la que siempre podré recurrir.

A todos mis amigos y compañeros del Posgrado en Nanotecnología, en especial a Jose, Pamela y Gloria, así como al resto de compañeros con los que he compartido gran parte de mi trabajo les agradezco toda la ayuda que me han prestado así como los buenos momentos que he pasado en su compañía.

A Agustín y Francisco por formar parte tan importante en mi vida y siempre brindarme la mejor de las amistades.

A Carolina por haber sido parte tan importante en este logro, por la comprensión y paciencia que ha demostrado hasta el día de hoy así como el apoyo que me ha brindado en todo momento con cada una de tus acciones, y simplemente por ser tan especial en mi vida.

Y por último quisiera expresar mi agradecimiento al CONACyT por el soporte económico recibido para la realización del presente trabajo.

DEDICATORIAS

Dedicada con un profundo agradecimiento y admiración a mis padres por todo el apoyo, sobre todo por la confianza y libertad que me dieron para decidir mí camino.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABLAS	10
RESUMEN	11
OBJETIVO GENERAL	13
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	14
CAPITULO 2. ANTECEDENTES	18
2.1 Tecnología de impresión por inyección de tinta	18
2.2 Efecto del aro de café.....	19
2.3 Estudios de mojabilidad.....	20
2.4 Precursores en tintas.....	22
2.5 Sulfuro de Cadmio (CdS).....	23
2.6 Síntesis de CdS.....	25
2.6.1 Síntesis por irradiación de rayos γ	26
2.6.2 Síntesis por evaporación.....	26
2.6.3 Síntesis asistida por ultrasonido.....	27
2.6.4 Síntesis por sol-gel.....	27
2.6.5 Síntesis hidrotérmica.....	28
2.6.6 Síntesis por crecimiento en solución	28
CAPITULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS	30
3.1 Síntesis de nanopartículas de CdS.....	30
3.1.1 Síntesis Acuosa.	30
3.1.2 Síntesis Orgánica.....	31
3.2 Fabricación de tintas	32

3.2.1 Formulación y fabricación de tintas semiconductoras	34
3.2.2 Pruebas de secado de tintas de CdS	36
3.2.3 Pruebas de mojabilidad de las tintas de CdS	36
3.2.4 Pruebas de impresión	38
3.3 Técnicas empleadas para la caracterización de las nanopartículas, las tintas y las películas de CdS	39
3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)	39
3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEBEC)	40
3.3.3 Determinación de distribución del tamaño de partícula por dispersión de luz (DDL).....	41
3.3.4 Determinación de características ópticas y de ancho de banda prohibida por espectroscopia UV-visible	42
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
4.1 Síntesis de nanopartículas de CdS vías acuosa y orgánica.....	43
4.2 Caracterización de nanopartículas de CdS.....	45
4.2.1 Identificación de fases y morfología de las nanopartículas mediante DRX y MEBEC	45
4.2.2 Determinación de tamaño de partícula mediante la técnica de DDL.....	48
4.2.3 Caracterización óptica y determinación del ancho de banda prohibida CdS.....	50
4.3 Procesamiento de tintas semiconductoras.....	51
4.4 Caracterización de tintas semiconductoras.....	52
4.4.1 Pruebas de mojabilidad.....	53
4.4.2 Pruebas de secado	57
4.4.3 Caracterización superficial mediante MEBEC de las películas impresas con tintas semiconductoras sobre sustratos poliéster	62
CAPITULO 5. CONCLUSIONES.....	70
BIBLIOGRAFÍA.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de secado de una gota después de ser depositada por el método de inyección de tinta [19].	19
Figura 2. Diagrama de una gota sécil que presenta a) mojabilidad y b) una que no presenta mojabilidad.	21
Figura 3. Síntesis acuosa CdS.	31
Figura 4. Síntesis orgánica CdS.	32
Figura 5. Sistema experimental para las pruebas de mojabilidad.	37
Figura 6. Imágenes y acercamientos de imágenes originales (a) y modificadas (b) para medición de ángulo de contacto mediante Digimizer.	38
Figura 7. Equipo de impresión Desk Jet de la marca comercial EPSON modelo L210.	39
Figura 8. Difractómetro de la marca comercial PANalytic modelo Empyrean.	40
Figura 9. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEBEC) de la marca comercial JEOL modelo 7600F.	41
Figura 10. Zetámetro de la marca Malvern modelo Zetasizer Nano ZS.	41
Figura 11. Espectrómetro UV-vis de la marca Perkin Elmer, modelo Lambda 9.	42
Figura 12. Evolución de la síntesis en solución de CdS vía acuosa (A1: 0 h, A2:0.5 h, A3:24 h y A4:48 h) y orgánica (O1: 0 h, O2:0.16 h, O3:3 h y O4:7 h).	43
Figura 13. Patrón de DRX representativo y resultados de la cuantificación de fases presentes en muestras de las nanopartículas obtenidas mediante síntesis acuosa.	45
Figura 14. Patrón de DRX representativo y resultados de la cuantificación de fases presentes en muestras de las nanopartículas obtenidas mediante síntesis acuosa.	46
Figura 15. Imágenes de MEBEC y espectros de EDS correspondientes a las suspensiones de nanopartículas obtenidas por síntesis acuosa (a, c y e) y orgánica (b, d y f).	47
Figura 16. Resultados del análisis de tamaño de partícula por DDL de muestras representativas de CdS sintetizado por vía acuosa (—) y orgánica (—).	49
Figura 17. Espectros de absorbancia y gráficas de Tauc (insertada) correspondientes a las muestras de CdS sintetizado por vía acuosa (a) y orgánica (b).	50
Figura 18. Ángulo de contacto a 45 (1), 50 (2) y 55 (3) °C de las tintas procesadas sobre substratos de vidrio (■) y poliéster (◆). Error= ± 3°C.	54
Figura 19. Huellas de secado de la tinta L1 sobre substratos de vidrio a 45, 50 y 55 ±3 °C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.	57

Figura 20. Huellas de secado de la tinta L2 sobre sustratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 $^{\circ}$ C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.....	58
Figura 21. Huellas de secado de la tinta L3 sobre sustratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 $^{\circ}$ C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.....	58
Figura 22. Huellas de secado de la tinta L4 sobre sustratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 $^{\circ}$ C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.....	59
Figura 23. Huellas de secado de la tinta L5 sobre sustratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 $^{\circ}$ C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.....	59
Figura 24. Huellas de secado de la tinta L6 sobre sustratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 $^{\circ}$ C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.....	60
Figura 25. Huellas de secado de la tinta L7 sobre sustratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 $^{\circ}$ C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.....	60
Figura 26. Huellas de secado de la tinta L8 sobre sustratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 $^{\circ}$ C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.....	61
Figura 27. Huellas de secado de la tinta L9 sobre sustratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 $^{\circ}$ C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.....	61
Figura 28. Fotografía de poliéster (sustrato) con una película impresa con la tinta L9.....	63
Figura 29. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L1.	63
Figura 30. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L2.	64
Figura 31. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L3.	64
Figura 32. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L4.	65
Figura 33. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L5.	66
Figura 34. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L6.	66
Figura 35. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L7.	67
Figura 36. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L8.	67

Figura 37. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L9.

.....68

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Componentes de las tintas comerciales de la marca EPSON.	34
Tabla 2. Composición de las tintas.....	35
Tabla 3. Características principales del MEBEC.	40
Tabla 4. Composición de las tintas.....	48

RESUMEN

Los dispositivos electrónicos activos impactan directamente muchas áreas de la sociedad desde un simple electrodoméstico, hasta las comunicaciones y la computación. Debido a la creciente demanda de sistemas y dispositivos electrónicos activos cada vez más compactos, altamente eficientes y de bajo costo, en los últimos años se ha generado un fuerte interés en la investigación y el desarrollo de dispositivos que involucren materiales semiconductores nanoestructurados, los cuales permitan la fabricación de dispositivos electrónicos activos con desempeños altamente mejorados, funciones nuevas y propiedades superiores a las de los dispositivos con materiales monolíticos. Los dispositivos electrónicos activos se forman depositando una o más capas delgadas de materiales semiconductores en un sustrato con sus respectivos contactos conductores. El rango de espesor de las películas varía de unos pocos nanómetros a décimas de micrómetros y diferentes materiales semiconductores son depositados empleando diversas técnicas de crecimiento de películas en una variedad de sustratos rígidos y flexibles. Actualmente, la demanda energética y el problema del cambio climático, así como, la necesidad de procesos novedosos y materiales económicos, fáciles de producir con propiedades atractivas para la fabricación de celdas solares y dispositivos de alta eficiencia, han permitido que el sulfuro de cadmio resurja como un material competitivo por sus propiedades, tales como: ancho de banda prohibida (banda gap) de 2.42 eV, coeficiente de absorción alto, afinidad electrónica alta, conductividad alta, fotoconductividad y luminiscencia excelente. Considerando lo anterior, el presente se enfoca al desarrollo de un estudio sistemático para el procesamiento y caracterización de tintas semiconductoras y películas delgadas impresas de CdS nanoestructurado aplicables en dispositivos electrónicos activos. Para lo cual, se contempló la síntesis de nanopartículas semiconductoras de CdS mediante las técnicas de crecimiento en solución en medios acuoso y orgánico y su caracterización mediante las técnicas de dispersión dinámica de luz (DDL), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (MEBEC) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (referida como EDS) y espectroscopia UV-vis. Además, se propuso el procesamiento y caracterización de 9 tintas basadas en suspensiones acuoso-orgánicas de nanopartículas semiconductoras y diferentes solventes, de acuerdo a un arreglo ortogonal L9 de Taguchi. La caracterización de tintas contemplo el análisis químico y morfológico por MEBEC/EDS, así como, pruebas de mojabilidad y análisis de patrones de secado. Finalmente, se contempló que las tintas procesadas se apliquen en la impresión por inyección de películas delgadas de CdS sobre

substratos de poliéster y que las películas impresas se caractericen por MEBEC para determinar sus características superficiales. Con base a este estudio, logró establecer que las tintas semiconductoras procesadas se pueden emplear exitosamente en el procesamiento de películas delgadas mediante la técnica de impresión por inyección. Además, las películas de semiconductoras impresas presentan características ópticas, eléctricas, morfológicas y superficiales apropiadas para su potencial aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos activos, tales como: transistores de película delgada y celdas solares.

OBJETIVO GENERAL

Procesar y caracterizar tintas semiconductoras y películas delgadas de CdS nanoestructurado mediante la técnica de impresión por inyección para potenciales aplicaciones en dispositivos electrónicos activos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Procesar y establecer condiciones para la obtención de tintas basadas en suspensiones acuosa-orgánica con nanopartículas semiconductoras obtenidas por crecimiento en solución en medios acuoso y orgánico con un ancho de banda prohibida y propiedades ópticas apropiadas, que permitan su aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos activos.

Procesar y establecer condiciones para la fabricación de películas delgadas semiconductoras de CdS nanoestructurado mediante la técnica de impresión por inyección utilizando las tintas semiconductoras propuestas.

Realizar la caracterización química y morfológica de nanopartículas y estudiar el comportamiento de tintas de CdS obtenidas por las vías acuosa y orgánica para su aplicación en procesos de impresión de películas delgadas.

Estudiar las características superficiales de las películas semiconductoras de CdS impresas y proponer potenciales aplicaciones para el desarrollo de dispositivos electrónicos activos como transistores de película delgada o celdas solares.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

Debido a la creciente demanda de sistemas y dispositivos electrónicos activos cada vez más compactos, altamente eficientes y de bajo costo, en los últimos años se ha generado un fuerte interés en la investigación y el desarrollo de materiales semiconductores nanoestructurados que cumplan con los requerimientos para el diseño y fabricación de dispositivos electrónicos activos con desempeños altamente mejorados, funciones nuevas y propiedades superiores a las de los dispositivos fabricados con materiales convencionales que se obtienen a escalas micrométricas; características que se originan de la reducción de tamaño de partícula o grano (cristalita) a escalas submicrométricas o nanométricas [1]. En este sentido, los semiconductores han resurgido para el desarrollo de dispositivos electrónicos activos, debido a que cumplen con tales especificaciones y a que pueden ser manipulados a escala nanométrica cuando se procesan bajo condiciones óptimas.

Los dispositivos electrónicos activos son la base sobre la cual se construyen todos los equipos electrónicos. Los circuitos integrados o formas superiores de componentes electrónicos se construyen a partir de los dispositivos electrónicos activos. Los dispositivos electrónicos activos incluyen a las tecnologías de visualización y los semiconductores. En el primer grupo, se encuentran los tubos de vacío, los dispositivos de descarga y las fuentes de poder. Mientras que en el segundo grupo se encuentran los circuitos integrados, los diodos, los transistores y los dispositivos optoelectrónicos [2]. Siendo de interés para el presente trabajo los del segundo grupo, específicamente, los transistores de película delgada y las celdas solares. El diseño base de los dispositivos electrónicos activos consiste de heteroestructuras conformadas por capas de materiales semiconductores tipo n y tipo p con contactos de materiales conductores que pueden ser opacos o transparentes.

Los semiconductores han sido ampliamente estudiados por décadas. Sin embargo, en los últimos años este tipo de materiales han resurgido debido a la posibilidad de producir materiales nanoestructurados con propiedades superiores que se derivan de la reducción de tamaño de partícula o cristalita y su potencial aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos activos más eficientes y compactos. En los cuales, se encuentran los dispositivos

fotovoltaicos, electro-ópticos, micromecánicos, sensores y celdas solares [3-5], así como los transistores de película delgada (TFTs) aplicables en pantallas de cristal líquido (LCDs) [6] y los circuitos orgánicos e inorgánicos a gran escala que han recibido especial atención para TFTs, debido a su bajo costo y temperatura de procesamiento baja que permiten la completa integración en circuitos flexibles [7].

Los TFTs se pueden fabricar usando una amplia variedad de materiales semiconductores, de los cuales el silicio es el más común, otros materiales que se están desarrollando incluyen semiconductores compuestos, tales como: seleniuro de cadmio [8-9] y óxidos de metal (óxido de zinc) [10]. Los TFTs también se pueden fabricar con materiales orgánicos y son referidos como transistores de efecto de campo de película delgada (OTFTs por sus siglas en inglés). La potencial aplicación de los transistores es en el desarrollo de dispositivos transparentes y se pueden integrar con otros materiales de las mismas características (semiconductores y electrodos transparentes), tales como: el óxido de indio y estaño, comúnmente referido como ITO (solución sólida de óxido de indio y de estaño en proporción de 90-10% en peso, respectivamente) por sus siglas en inglés. Bajo estas condiciones, es posible desarrollar TFTs completamente transparentes (TTFTs por sus siglas en inglés) para la construcción de paneles de pantallas planas de video. Los TFTs son embebidos con los paneles de televisión, reduciendo así el efecto de acoplamiento entre pixeles y mejorando la estabilidad de la imagen. Las pantallas de diodos emisores de luz orgánicos de matriz activa (AMOLED por sus siglas en inglés) también integran capas de TFTs.

Mientras que las celdas solares de película delgada (por sus siglas en inglés TFSC), también llamadas celdas fotovoltaicas de película delgada (por sus siglas en inglés TFPV) se forman depositando una o más capas delgadas de material fotovoltaico en un sustrato. El rango de espesor de las películas varía de unos pocos nanómetros a décimas de micrómetros. Diferentes materiales fotovoltaicos son depositados empleando diversos métodos de crecimiento de películas sobre una variedad de sustratos rígidos y flexibles. Las celdas solares de película delgada son categorizadas de acuerdo al material fotovoltaico usado. Los compuestos que muestran efecto fotovoltaico son: Cu, Ag, Au del grupo XI, Al, Ga, In del grupo XIII y S, Se, Te del grupo XVI.

Considerando que los sustratos convencionales para el desarrollo de dispositivos electrónicos activos (diodos, fotodiodos, celdas solares y TFTs) no pueden resistir las

temperaturas relativamente altas de recocido, el proceso de depósito se debe completar a temperaturas bajas que no afecten la integridad del sustrato. Por tal motivo, los procesos de depósito de vapor químico (CVD por sus siglas en inglés), espurreado (comúnmente referido como sputtering) y depósito por baño químico (CBD por sus siglas en inglés), siguen siendo las técnicas principales para la fabricación de películas delgadas [10].

El desarrollo a nivel industrial y las tecnologías disponibles para la fabricación de dispositivos electrónicos activos basados en nuevos materiales semiconductores presentan retos importantes, siendo los costos de producción altos, el problema principal. Ya que en éste, se incluyen los costos de materiales y de las tecnologías involucradas en la fabricación de dispositivos, así como el consumo de energía elevado debido a los procesos tecnológicos aplicados. Actualmente, existen diversas tecnologías que permiten superar dichos retos y desarrollar dispositivos altamente eficientes cuando se diseñan apropiadamente, siendo las principales: la erosión catódica (sputtering), el proceso de sol-gel, la técnica de CVD (chemical vapor deposition), el método de rociado pirolisis y el depósito por baño químico (CBD). De los métodos citados previamente, el depósito por baño químico se ha convertido en uno de los métodos más atractivos por ser un método sencillo y económico para la producción de películas delgadas semiconductoras aplicables en la fabricación de dispositivos electrónicos activos [11-14], particularmente se han sintetizado y procesado películas delgadas de CdS, PbS y CdSe. La mayor parte de esos semiconductores presentan propiedades ópticas y eléctricas interesantes para aplicaciones en dispositivos electrónicos activos, incluyendo los dispositivos fotovoltaicos. Las películas de semiconductores depositadas químicamente se desempeñan satisfactoriamente como material de ventana en celdas solares de CdTe/CdS y como películas activas de semiconductores en forma de óxidos (ZnO) en transistores de películas delgadas [15-17]. Sin embargo, la fabricación de películas con geometrías complejas requeridas para el desarrollo de dispositivos limita esta tecnología. Una alternativa para la fabricación de películas y heteroestructuras con geometría complejas son los procesos de impresión por inyección empleado tintas semiconductoras basadas en partículas nanoestructuradas obtenidas por crecimiento en solución y mezclas solventes de bajo costo.

En el presente trabajo se plantea el desarrollo de un estudio sistemático que permita procesar y caracterizar tintas semiconductoras y películas delgadas impresas de CdS con potenciales aplicaciones en el desarrollo de transistores de película delgada y celdas solares. Así como, generar conocimiento asociado a la fenomenología de procesamiento de películas

delgadas CdS empleando tintas semiconductoras nanoestructuradas mediante la técnica de impresión por inyección.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Tecnología de impresión por inyección de tinta

Se estima que en el futuro cercano, una innovadora y viable combinación de tres tecnologías (microelectrónica, química e impresión) aumentará vertiginosamente el mercado de los electrónicos impresos, generando ganancias mayores a los 300 millones de dólares [18-19]. Debido a que la combinación de los conductores poliméricos y los semiconductores inorgánicos con la tecnología de impresión permitirá obtener sistemas electrónicos de películas delgadas con peso ligero y un excelente costo-eficiencia. Actualmente, el mercado gira entorno a las baterías flexibles, los dispositivos electro-ópticos, las pantallas, los sensores, los transistores de efecto de campo (FETs), los transistores de película delgada (TFTs) y las celdas fotovoltaicas orgánicas [18].

En nuestros días, los métodos de impresión se han convertido en una alternativa atractiva para la producción de una amplia gama de dispositivos, principalmente por su mínima generación de desperdicios y su precisión al utilizar los materiales; requerimientos sumamente importantes cuando se utilizan materiales considerablemente costosos. Adicionalmente, la impresión de materiales semiconductores y conductores, así como, las nanopartículas metálicas o los complejos metal-orgánicos puede ser utilizada como una técnica relativamente sencilla y rápida para fabricar heteroestructuras y agregar contactos a los dispositivos fabricados.

La impresión por inyección de tinta es una técnica que favorece la conservación del material al momento de realizar un depósito y utiliza materiales que forman suspensiones. Estos materiales o tintas, consisten de un soluto disuelto o disperso en un solvente o combinaciones de éstos. El proceso de inyección de tinta inicia al reunir una cantidad fija de tinta en una cámara, la cual, por acción un mecanismo piezoeléctrico genera un cambio de volumen y expulsa la tinta por una boquilla. Este proceso se da al aplicar un voltaje externo para producir la gota de tinta que cae por la acción de la gravedad y la resistencia del aire hasta que impregna el sustrato. Posteriormente, se dispersa según el momento adquirido por

la gota de tinta durante la caída desde el momento de la expulsión de la boquilla hasta llegar al sustrato, además de la tensión superficial del sustrato y la misma tinta. Luego, la gota seca debido a la evaporación del solvente como se muestra en la Figura 1.

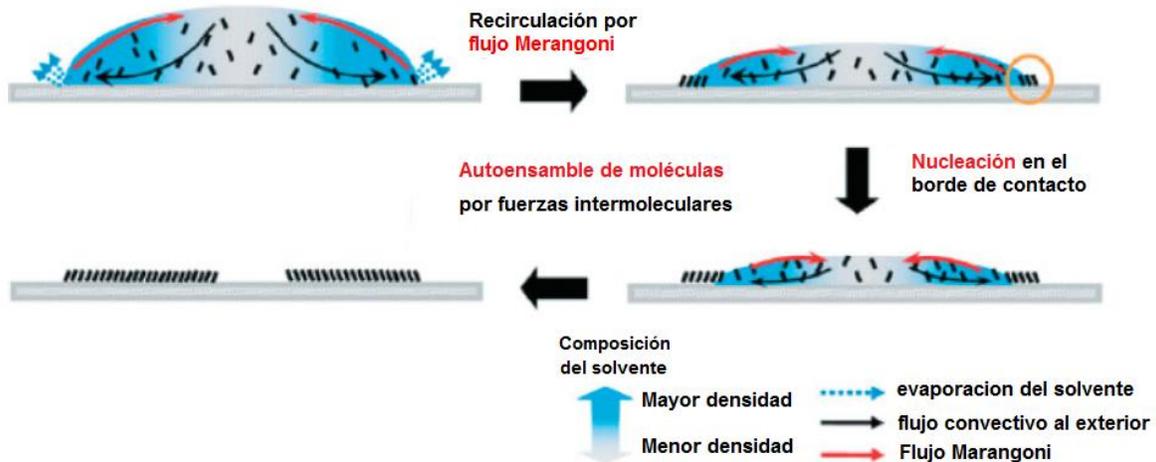


Figura 1. Proceso de secado de una gota después de ser depositada por el método de inyección de tinta [19].

Estudios recientes muestran que la forma en que la gota se distribuye y el patrón de secado final dependen fuertemente de la viscosidad de la tinta, la concentración del soluto en el solvente y la mojabilidad [20].

2.2 Efecto del aro de café

La formación de superficies morfológicamente uniformes es crucial para la aplicación de la tecnología de inyección de tinta en la industria electrónica, esto dado que algunas de las aplicaciones en este tipo de tecnologías requieren multicapas y las características superficiales y morfológicas del depósito entre capas influye de manera crítica en el recubrimiento superior y el desempeño del dispositivo. Para lograr depósitos uniformes mediante la técnica de inyección de tinta es necesario superar el efecto del aro de café, el cual se origina cuando el flujo del fluido en el borde de una gota conduce a la acumulación de soluto en esta posición a medida que la gota se evapora, tanto la naturaleza geométrica de la fijación del soluto y el aumento de la evaporación debido a la curvatura en el borde de la gota contribuyen a la formación del “aro de café” [21].

El método más apropiado para la eliminación de los patrones de secado del tipo aro de café consiste en generar un flujo del tipo Marangoni, el cual es inducido al incorporar solventes con bajo punto de ebullición y una alta tensión superficial. La magnitud del flujo Marangoni es proporcional a la diferencia en la tensión superficial de los solventes utilizados en la gota. Es por esto que se utilizan solventes con puntos de ebullición distintos, lo cual determina las características superficiales de las películas impresas y la morfología de los patrones impresos. Sin embargo, el reto está en encontrar solventes orgánicos que califiquen para este propósito y logren ser un buen medio para dispersar materiales inorgánicos [22].

En contraste, los sistemas de solventes acuosos permiten superar los inconvenientes antes mencionados por los siguientes factores [22]:

1. El agua tiene una alta tensión superficial (72.8 mN/m) y existen una gran variedad de solventes miscibles en agua con diferentes tensiones superficiales. Por lo tanto, la tensión superficial de las soluciones acuosas puede ser fácilmente ajustada de tal manera que permita tener un ángulo de contacto elevado, lo cual, es muy deseable para obtener patrones de impresión más angostos.
2. El agua es un solvente apropiado para la creación de un flujo Marangoni debido a su punto de ebullición (100 °C) y muchos de los solventes miscibles en agua con puntos de ebullición mayores a 100 °C tienen tensiones superficiales mucho menores que el agua.
3. Por último, pero no menos importante, los solventes acuosos son sistemas con un mejor costo-eficiencia, además de ser ambientalmente amigables

2.3 Estudios de mojabilidad

La mojabilidad es una propiedad que describe la distribución de un líquido sobre una superficie, las pruebas de mojabilidad consisten en la medición de ángulos de contacto de gotas en estado estacionario de la sustancia a medir en relación a un substrato regularmente plano, o también referido como una gota sésil, sobre el cual se encuentra a una temperatura determinada. Si la gota es suficientemente pequeña tal que la fuerza gravitatoria es relativamente insignificante en relación a su tensión superficial la gota tenderá a asumir una

geometría esférica debido a que presenta una menor área superficial, y por lo tanto, una menor energía libre superficial.

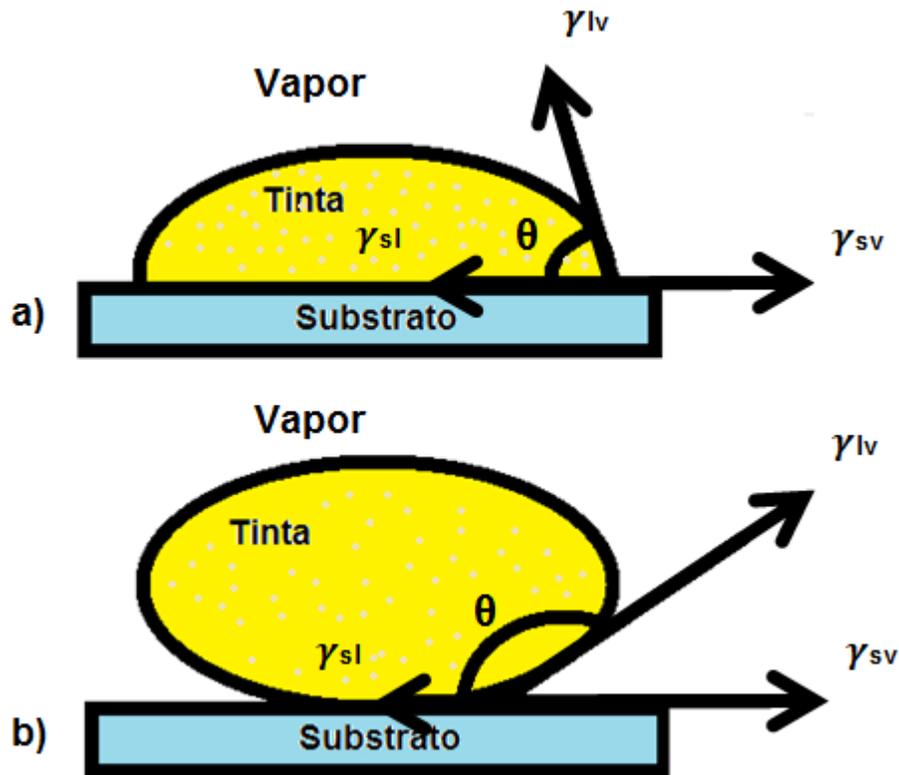


Figura 2. Diagrama de una gota sésil que presenta a) mojabilidad y b) una que no presenta mojabilidad.

En la figura 2 el ángulo de contacto θ está formado por el plano definido por la superficie del sustrato y una tangente a la superficie de la gota en el punto de la intersección de la gota y el sustrato. La tensión superficial líquido/vapor, sustrato/vapor y sustrato/líquido (tinta) está representado por γ_{lv} , γ_{sv} y γ_{sl} , respectivamente. Si la energía libre del sólido es disminuida al contacto con el líquido, este entonces tenderá a cubrirlo y por lo tanto a mojarlo (a) lo que ocurre cuando por $\gamma_{sv} > \gamma_{lv}$, $\gamma_{sv} > \gamma_{sl} > \gamma_{lv}$ y $\theta < 90^\circ$, por otra parte si la tensión superficial del sólido incrementa al contacto con el líquido esto minimizará la superficie de contacto con la gota y por lo tanto no lo mojará (b) ($\gamma_{sv} > \gamma_{lv}$, $\gamma_{sv} < \gamma_{sl} < \gamma_{lv}$ y $\theta < 90^\circ$). Dicho de otra forma cuando γ_{sv} es disminuido por la presencia del líquido, la fuerza derivada es igual a $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$, la cual actúa en la periferia de la gota y produce que ésta se extienda sobre la interfaz

substrato/líquido. Este fenómeno de interacción de fuerzas puede ser expresado matemáticamente como la ecuación de Young [23].

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$$

Por lo tanto la fuerza que promueve la mojabilidad es descrita por la ecuación:

$$D_f = \gamma_{lv} \cos \theta$$

y γ_{lv} es determinada mediante la siguiente ecuación:

$$\gamma_{lv} = \frac{g\rho d_m^2}{f} - \left[\frac{0.052}{f} - 0.1227 + 0.0481f \right]$$

donde g es la aceleración gravitacional, ρ es la densidad del líquido, d_m es el diámetro máximo de la gota y f es un factor geométrico. Sin embargo para determinar si un líquido cualquiera moja una superficie determinada por consenso se establece que para valores de $\theta > 90^\circ$ el líquido no moja la superficie, mientras que para valores de $\theta < 90^\circ$ el líquido si moja. Algunos autores reportan que se puede omitir el cálculo de γ_{sl} y el parámetro de mojabilidad se obtiene determinando $\cos \theta$ y se establece que los valores más cercanos a 1 se interpretan como condiciones de mojado, mientras que los valores más cercanos a 0 representan condiciones de no mojado [24].

2.4 Precursores en tintas

La tecnología de impresión por inyección de tinta ha sido utilizada para la impresión de distintos precursores, siendo los más comunes los del tipo orgánico y nanopartículas metálicas para metalización. Esto debido principalmente a la dificultad que representa la preparación de los precursores inorgánicos para el proceso de impresión por inyección. Sin embargo, la impresión de precursores inorgánicos representan una alternativa muy interesante debido a que muestran estabilidad en condiciones atmosféricas, se pueden procesar a bajas temperaturas, exhiben propiedades eléctricas superiores y tienen un costo de procesamiento bajo en comparación a los métodos existentes.

Como ya se ha mencionado con anterioridad, el método de impresión de tintas permite hacer depósitos uniformes partiendo de precursores de diferente naturaleza, como los precursores orgánicos (P3HT o poli(3-hexiltiofeno) y PCBM o metil éster del ácido fenil-C61-

butirico). La principal ventaja de este tipo de precursores es que el polímero se puede imprimir directamente y sin aplicar temperatura, si se diseña de manera adecuada. Mientras que su principal desventaja es que los conductores y los semiconductores orgánicos aun no logran tener desempeños mejores que los que muestran sus contrapartes inorgánicos. Uno de los precursores inorgánicos que se ha sido utilizado para la impresión de celdas solares es el $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$ (CIGS). Aunque este se ha utilizado como material de alta eficiencia, el proceso de obtención y depósito del material tiene la desventaja de utilizar precursores tóxicos a bajos volúmenes. Además, se utilizan precursores de costo elevado para su síntesis, ya que el galio e indio son elementos de disponibilidad limitada en el mundo. En ausencia de procesos ambientalmente responsables con un mejor costo-eficiencia, se ha buscado mejorar la formulación de las tintas utilizadas, haciéndolas a partir de precursores nanoparticulados. Un ejemplo de esto, son los esfuerzos realizados por la compañía Nanosolar Inc., que ha desarrollado una tinta nanoparticulada de CIGS y un proceso exclusivo para imprimirla.

Actualmente una opción viable para sustituir tintas que contengan elementos más accesibles puede ser el sulfuro de cadmio (CdS). Este compuesto semiconductor ha surgido como alternativa debido a sus propiedades y su amplia gama de aplicaciones en la industria optoelectrónica, las cuales van desde diodos emisores de luz, filtros de capa delgada, fotoconductores, fotodetectores, láseres, guías de onda, dispositivos ópticos integrados no lineales, transistores de emisión de campo y de película delgada, hasta celdas solares [25-27].

2.5 Sulfuro de Cadmio (CdS)

Las demandas energéticas actuales y el problema del cambio climático, así como, la necesidad de materiales económicos, fáciles de producir y con propiedades atractivas para producir celdas solares de alta eficiencia, han permitido que el sulfuro de cadmio resurja como un material competitivo para este propósito debido sus propiedades, tales como: ancho de banda prohibida (band gap) de 2.42 eV, coeficiente de absorción alto, afinidad electrónica alta, conductividad alta, fotoconductividad y luminiscencia excelente. El CdS se caracteriza por ser un semiconductor del tipo n y ha sido catalogado como uno de los materiales más prometedores para el campo de la electrónica en forma de películas delgadas, materiales en bulk y su similar en dimensiones nanométricas.

El sulfuro de cadmio es uno de los compuestos semiconductores de tipo II-IV de importancia tecnológica. Además, presenta excelentes propiedades luminiscentes y fotoquímicas. El CdS en bulto tiene un distintivo color amarillo, por lo cual se ha utilizado ampliamente como colorante. En la actualidad, se utiliza en dispositivos optoelectrónicos por sus características semiconductoras y por presentar una alta afinidad electrónica, alta conductividad y buena fotoconductividad [28-30].

Una de las principales limitantes de utilizar CdS en la industria, es el hecho de que el cadmio (Cd^{2+}) en forma pura es extremadamente tóxico con una dosis letal mínima en ratones de $50 \mu\text{mol/Kg}$ [31]. Sin embargo, en exposiciones por inhalación de sulfuro de cadmio se ha observado que no se presenta una dosis letal en ratones para dosis de 97 mg/m^3 [32]. Esto atribuye a que los sulfatos y los sulfuros son una de las formas menos tóxicas de todos los compuestos que forma el cadmio, reduciendo drásticamente su toxicidad por la baja o nula solubilidad que presentan en agua. Mientras que, el CdS con tamaño nanométrico ha mostrado efectos contra la salud superiores. Se han documentado estudios en células de pulmón que ha evidenciado que a dosis mínimas de $2.5 \mu\text{g/mL}$ de nanopartículas de CdS se produce un deterioro de la actividad celular. Por otra parte, a dosis de $20 \mu\text{g/mL}$ la morfología y la actividad celular es severamente dañada [33]. Sin embargo, existen otros materiales como la plata nanoestructurada que en estudios en células de pulmón genera una considerablemente disminución en la población de macrófagos en este tejido e induce una respuesta inmune a dosis mayores a 10 ppm [34]. A pesar de ello, es importante remarcar que el aumento de la toxicidad no es exclusivo para el CdS nanoestructurado, sino prácticamente para todas las nanopartículas inorgánicas, las cuales son ampliamente utilizadas para investigación y a nivel industrial por sus ventajas tecnológicas y los beneficios que se pueden obtener cuando se aplica apropiadamente.

Aunque las aplicaciones para las partículas de CdS en bulto son muy variadas y atractivas, es en las partículas a escala nanométrica donde se puede apreciar su mayor potencial. Esto se debe a que en estas dimensiones, los materiales se encuentran en un nivel intermedio entre la escala en bulto y la escala atómica, mostrando así nuevas propiedades. Dichas propiedades fueron observadas por primera vez en 1982 por Henglein, quien logró identificar un cambio en la absorbancia hacia el azul en el espectro electromagnético para soluciones coloidales de CdS. Este efecto, fue explicado por Brus un año después y lo atribuyó a un cambio en la naturaleza cuántica del material [35].

El CdS en forma de nanopartículas, nanocristales (puntos cuánticos) y películas delgadas nanoestructuradas corresponde a la forma más atractiva de este material, ya que exhibe mejor respuestas optoelectrónica en comparación con el mismo material en bulto. Esto se debe al efecto cuántico o confinamiento cuántico, que se presenta al tener dimensiones de alrededor de 100 a 100 000 átomos [36] y que se atribuye a la restricción espacial que afecta la longitud de onda de los electrones, la cual está reducida en comparación al material en bulto. Aunado a este efecto se añade la influencia de la superficie atómica que debido al tamaño de la partícula se expone una fracción atómica mayor del total de átomos del material, lo cual produce cambios en la energía libre, y debido a esto, genera grandes cambios en las características termodinámicas del material [36-37].

Recientemente, las nanoestructuras de CdS se encuentran bajo intensa investigación puesto que este material es económico en comparación a los utilizados en la actualidad, además de su sencillo procesamiento y manipulación, sin dejar de lado las interesantes propiedades que presenta, como nivel de energía discreto y propiedades ópticas únicas con potencial uso en la industria electrónica y fotónica, tales como: celdas solares o fotosensores, sensores de DNA, marcadores moleculares y sensores de gas [38-42].

2.6 Síntesis de CdS

Aunque las aplicaciones para el sulfuro de cadmio en el área de la óptica y electrónica son muchas, en la actualidad, las más interesantes requieren de CdS en la escala nanométrica para poder aprovechar las propiedades únicas que este material presenta, no obstante, todas las propiedades y aplicaciones en estas dimensiones requiere un alto control de la microestructura del material (tamaño, tamaño de partícula, distribución del tamaño de partícula, composición y estructura cristalina) y de sus propiedades. En el diseño específico de una microestructura y mejoramiento de propiedades de los nanocristales de CdS, el control de los parámetros de procesamiento durante la síntesis es esencial. Actualmente, en la literatura existen muchos métodos y técnicas de síntesis propuestas para producir nanocristales de CdS con diferentes propiedades, algunos ejemplos de diferentes métodos para producir nanoestructuras de CdS son:

2.6.1 Síntesis por irradiación de rayos γ

En este método se producen nanocristales de CdS a temperatura ambiente, la técnica está basada en la liberación homogénea de iones S^{2-} mediante la descomposición de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) mediante la irradiación con rayos- γ en presencia de una solución catiónica de Cd^{2+} , que al unirse los iones de cadmio y azufre se precipitan. Para evitar la agregación de las partículas se agrega un surfactante como puede ser el dodecil sulfato de sodio (DSS) [43].

La principal ventaja que presenta este método es el alto grado de control en la distribución del tamaño de partícula y las dimensiones que permite alcanzar (1.5 nm de diámetro). Sin embargo, esta técnica requiere de equipo altamente especializado y por lo tanto es una metodología difícil y costosa de realizar.

2.6.2 Síntesis por evaporación

Mediante este método se pueden sintetizar materiales con diferentes morfologías como lo son nanoalambres o nanocintas de un solo cristal de CdS mediante el calentamiento a temperaturas mínimas de 650 °C. La metodología se basa en el calentamiento de polvos de CdS en una atmosfera controlada de H_2 , es importante remarcar que la morfología final de las nanoestructura dependerá mucho del sustrato sobre el que se deposite y dicho sustrato debe tener un tratamiento previo al depósito. Además, la morfología también se puede ver afectada por los parámetros de depósito como lo son: la concentración de CdS, la temperatura, la presión de la cámara donde se lleve a cabo el calentamiento, el tiempo de calentamiento y el tipo de gas acarreador [44].

La síntesis por evaporación es un proceso que en principio es muy sencillo, sin embargo, existen varios detalles que son de suma importancia dependiendo de los resultados que se quieran obtener. La principal desventaja de este método es que se requiere equipo especializado para poder realizarse, sin mencionar la gran cantidad de energía empleada para la síntesis. Además de ser en general un método poco eficiente.

2.6.3 Síntesis asistida por ultrasonido

Con este método se pueden obtener estructuras difíciles de obtener con otros métodos, como nanopartículas esféricas huecas. La técnica que en este caso en particular inicia con la preparación de un molde o templado de dodecil sulfato de sodio, sobre el cual se deposita el material inorgánico que se forma a partir de tioacetamida (C_2H_5NS) y acetato de cadmio ($(CH_3COO)_2Cd$). La reacción se lleva a cabo gracias a la sonicación a la cual se somete la mezcla durante 30 minutos para después obtener las partículas y retirar el dodecil sulfato de sodio mediante una calcinación a $600\text{ }^\circ\text{C}$ [45].

Las ventajas que presenta este método es que permite crear morfologías que otros métodos no pueden lograr, es rápido, bastante eficiente y utilizar reactivos de relativamente fácil acceso. Aunque se obtienen partículas con forma, distribución y tamaños relativamente uniformes, existen métodos con mejores resultados en este aspecto en particular. Además, requiere de equipo especializado y emplea temperaturas altas en la fase de degradación del templado.

2.6.4 Síntesis por sol-gel

Esta metodología se basa en la hidrólisis de precursores líquidos para la formación de coloides o soles. Un ejemplo de la aplicación de este método para la síntesis de materiales basados en CdS, es la producción de nanopartículas núcleo-coraza (CdS/SiO₂). En el cual, el precursor de tetraetil ortosilicato (TEOS $C_8H_{20}O_4Si$) se mezcla con una solución de nitrato de cadmio ($Cd(NO_3)_2$) y sulfato de sodio (Na_2S) dando inicio a la reacción en cadena para la formación de soles característicos del método a 80°C durante 3 horas. Los cuales, se separaran y se secan durante 24 horas a 80°C para obtener las nanopartículas [46].

Las ventajas de técnica son muchas, puesto que se pueden obtener desde películas, polvos, aerogeles o monolitos, dependiendo de los parámetros de procesamiento. Además, no se requiere de equipo altamente especializado para llevarla a cabo, sin embargo, una de las desventajas más importantes es que no es una metodología tan sencilla como otras y requieren largos tiempos de procesamiento. Además, los reactivos necesarios para llevarla a cabo

muchas veces son difíciles de conseguir y manejar, sin mencionar que muchos de ellos son de costos elevados.

2.6.5 Síntesis hidrotérmica

La síntesis hidrotérmica es un método sencillo de realizar, el cual se basa en la utilización de temperaturas superiores a los 100 ° C y presiones superiores a la atmosférica para favorecer la solubilidad de los reactivos y así su reacción. Un ejemplo de esto es la síntesis de grafeno funcionalizado con partículas de CdS, en el cual la funcionalización se lleva a cabo introduciendo el grafeno con una solución de nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), sulfato de sodio (Na_2S) y glutatión ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$) en una autoclave a 180°C y 0.2 MPa. Bajo estas condiciones, se logra funcionalizar las láminas de grafeno con nanopartículas de CdS de alrededor de 10 nm [47].

Es fácil indicar las ventajas con las que cuenta este método, ya que es sumamente sencillo y no requiere temperaturas extremadamente altas. Sin embargo, una desventaja del método es el uso de autoclaves para el procesamiento a las presiones requeridas. Ya que, en la actualidad, existen métodos más sencillos, rápidos y requieren menores temperaturas.

2.6.6 Síntesis por crecimiento en solución

También conocida como precipitación controlada, depósito químico o depósito por baño CBD (chemical bath deposition) por sus siglas en inglés; es una técnica que se ha utilizado desde 1960 para la producción de CdS y capas finas de semiconductores, así como, materiales monolíticos. Desde esta época, la técnica de crecimiento en solución y su variante para crecimiento de películas CBD han probado ser unas de las rutas más simples, económicas y versátiles para la producción de materiales semiconductores ya sea en películas o en bulto [27-29, 48]. De manera similar, esta técnica ofrece una potencial alternativa para la síntesis de nanocristales de CdS y otro tipo de semiconductores bajo condiciones óptimas de procesamiento, si se utilizan las materias primas adecuadas. Sin embargo, para lograr la síntesis de nanocristales de CdS es necesario resolver algunas de las limitantes que presenta el método, tal como, encontrar la forma de producir nanocristales con un tamaño y distribución de tamaño de partícula controlado y uniforme.

En el trabajo reportado por *Leal* y colaboradores en 2014 se describe una metodología para el crecimiento en solución de nanopartículas con una alta cristalinidad y estabilidad, las cuales presentan un tamaño de partícula en el rango de 17 a 37 nm. Todo esto con materiales económicos y de fácil manejo a una temperatura de 65°C, lo cual favorece el uso de esta metodología para la síntesis de grandes volúmenes de nanopartículas de CdS [49].

Con base en la información reportada en la literatura y en la posibilidad utilizar nanopartículas de CdS en la fabricación de tintas que puedan ser utilizadas para la fabricación de dispositivos electrónicos activos mediante la técnica de impresión por inyección, en el presente trabajo se pretende generar tintas acuosa-orgánico basadas en nanopartículas de CdS que puedan ser utilizadas en impresoras comerciales como una alternativa al uso de equipo especializado utilizado con fines científicos y/o industriales para la producción de películas delgadas [50]. Con esto se espera que de ser posible la adaptación de este tipo de materiales para la producción de películas delgadas mediante impresoras comerciales, la tecnología propuesta podría ser utilizada para generar dispositivos con fines de investigación y para la vida diaria. Además, se disminuirían de manera significativa los costos de producción de películas delgadas y de dispositivos electrónicos a niveles de investigación, desarrollo y producción industrial; ya que se evitaría el desperdicio de materiales y el uso de mascarillas para la elaboración de patrones geométricos complejos, ventajas que se verían reflejadas en el costo final del producto haciéndolo más accesible para la población en general.

CAPITULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Síntesis de nanopartículas de CdS

Para la obtención de las partículas de CdS, se realizaron dos tipos diferentes de síntesis, la primera es un proceso denominado síntesis de crecimiento en solución, referida en adelante como síntesis acuosa, la cual está basada en la metodología reportada por Leal y colaboradores [49], modificando ciertos parámetros para procesar el semiconductor a temperatura ambiente. Para ello se substituyó el buffer de borato por NaOH previamente preparado a una concentración 2M y variando la cantidad de buffer para reducir la temperatura de síntesis de 65°C a temperatura ambiente (24°C-26°C). Por otra parte, la segunda metodología de síntesis es un tipo de síntesis aún no ha sido reportada en la literatura para este material, la cual se denominó síntesis por solvoprecipitación en medio orgánico y será referida en adelante como síntesis orgánica.

Los productos químicos utilizados en el presente trabajo son de grado reactivo, fueron utilizados en condiciones de recibido y bajo las condiciones estipuladas para su manejo adecuado. Los reactivos utilizados en la síntesis de CdS son los siguientes: nitrato de cadmio tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), glicina ($\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$), hidróxido de sodio (NaOH) y el alcohol isopropílico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$).

3.1.1 Síntesis Acuosa

La síntesis acuosa inició con la preparación de las soluciones de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M, ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) 1 M, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 0.1 M y NaOH 2 M, empleado agua desionizada como diluyente. Posteriormente, en un matraz volumétrico de 1 L se agregó 40 mL de la solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M como fuente de Cd^{2+} , 50 mL de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 1 M como fuente de S^{2-} y 50 mL de $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 0.1 M como acomplejante para favorecer la reacción y se agregó agua desionizada hasta la marca de aforado para después agregar 3 mL de la solución de NaOH 2 M con el propósito de modificar el pH de la solución a 11. Luego, se dejó reaccionar por 48 h.

En la Figura 3 se muestra diagrama esquemático del proceso de síntesis acuosa de nanopartículas de CdS.

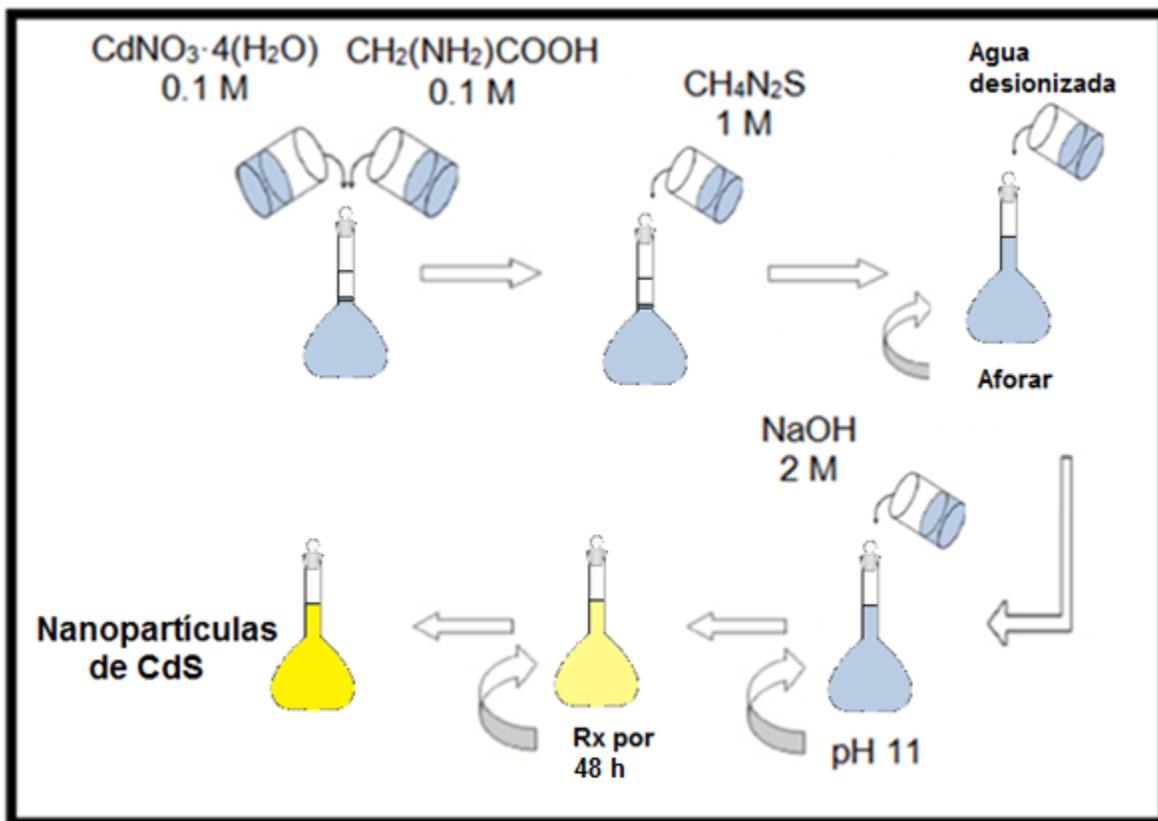


Figura 3. Síntesis acuosa CdS.

3.1.2 Síntesis Orgánica

Para el proceso de síntesis de nanopartículas de CdS mediante la ruta orgánica, se utilizaron las mismas soluciones preparadas para la ruta acuosa. Para ello, se agregó a un matraz volumétrico (capacidad: 1 L) 40 mL de la solución de $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 0.1 M como fuente de Cd^{2+} y 50 mL de $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$ 1 M como fuente de S^{2-} . Luego, se agregó $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH})$ hasta la marca de aforo y 2 mL de NaOH 2 M para modificar el pH con la finalidad de favorecer la reacción. Luego, se dejó reaccionando por 7 horas. Posteriormente, se separó por decantación y se realizaron tres lavados con agua desionizada, quedando las partículas en medio acuoso. Cabe mencionar que en este caso, no fue necesario usar un acomplejante. En

la Figura 4, se presenta el diagrama esquemático del proceso de síntesis orgánica utilizado para la síntesis de nanopartículas de CdS.

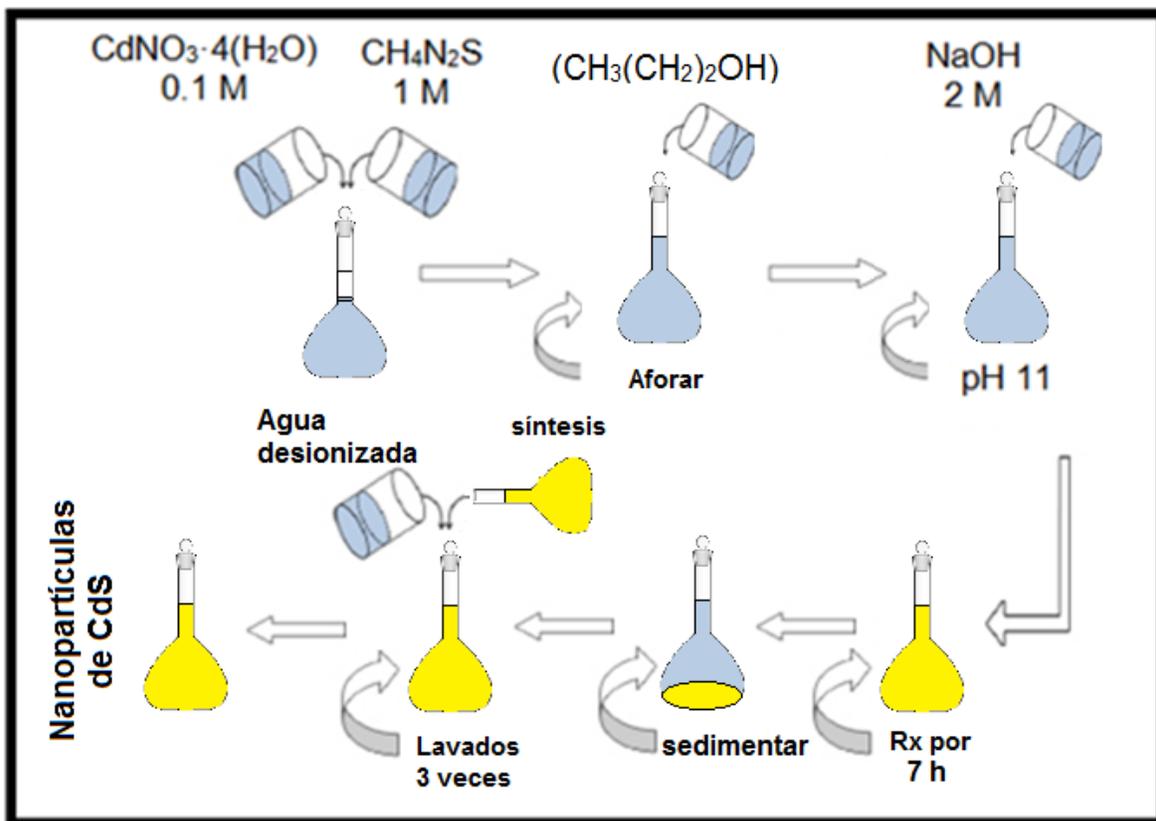


Figura 4. Síntesis orgánica CdS.

Después de la síntesis por vías acuosa y orgánica, las nanopartículas obtenidas se emplearon para la fabricación de tintas y fueron caracterizadas mediante las técnicas de DRX, MEBEC/EDS, DDL y espectroscopia UV-vis. Los detalles de las técnicas y las condiciones empleadas para la caracterización de nanopartículas sintetizadas se describen en la sección de caracterización.

3.2 Fabricación de tintas

La fabricación de tinta inició con la selección de los solventes, seguido de la formulación y fabricación de tintas.

Un criterio importante para la obtención de tintas de buena calidad consiste en disminuir al mínimo el efecto del aro de café durante el secado de la tinta, así como, encontrar condiciones de mojabilidad apropiada para el diseño y la impresión de patrones geométricos bien definidos, requeridos para el desarrollo de dispositivos electrónicos. Para ello, es recomendable usar combinaciones de solventes de baja y alta densidad en la fabricación de tintas. La selección de solventes se inició con una búsqueda bibliográfica para identificar los reactivos principales reportados hasta la fecha en la fabricación de tintas, encontrándose que la mayoría de los compuestos utilizados son de alto costo y poco accesibles. Debido a estas razones, se optó por utilizar solventes y surfactantes de bajo costo y peso molecular, con la finalidad de reducir los costos y hacer la tecnología más accesible para considerar su producción a gran escala. Por lo tanto, se propusieron los siguientes solventes: alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), alcohol isopropílico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$), hexano (C_6H_{14}), etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), monoetanolamina ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) y trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$). Para fines de estudio e investigación, en el presente trabajo se emplearon sólo productos químicos de grado reactivo, de los cuales se muestran sus características en los siguientes apartados.

Los alcoholes etílico e isopropílico se eligieron debido a su alta presión de vapor, baja densidad y viscosidad. Aunado a ello, su bajo costo y su conocido uso en tintas comerciales base agua como modificadores del tiempo de secado. Además, se espera que sea un buen dispersante, ya al tener una baja presión de vapor se deduce que su alta energía cinética a un nivel molecular formará suspensiones de nanopartículas más estables. Otro solvente considerado con características similares pero de diferente naturaleza a los alcoholes es el hexano el cual tiene una viscosidad menor a los alcoholes antes mencionados, pero tiene una densidad menor que podría favorecer la estabilidad de las tintas basadas en nanopartículas obtenidas por vía orgánica.

Por su parte, el etilenglicol es ampliamente utilizado en las tintas comerciales base agua para modificar la viscosidad y tiempos de secado. Además, tiene una densidad alta en comparación con el agua. Cabe destacar que este solvente ha sido utilizado con anterioridad como surfactante en la síntesis de nanopartículas de materiales diversos. Mientras que, la monoetanolamina y trietanolamina son surfactantes catiónicos que al ser más densos respecto al agua, se pueden utilizar en combinación con solventes menos densos para generar el flujo Marangoni dentro de la gota y lograr depósitos más homogéneos. Una característica importante

de la trietanolamina es que ha sido utilizada en tintas comerciales y permite controlar el pH y modificar el tiempo de secado.

3.2.1 Formulación y fabricación de tintas semiconductoras

La composición de las tintas se eligió tomando como referencia las composiciones reportadas por los fabricantes de tintas comerciales (Tablas 1), los cuales sólo proporcionan un rango de porcentajes de los componentes que utilizan en sus productos. Teniendo en cuenta esto, se optó por tomar como constante la máxima cantidad de agua y hacer variaciones en los otros componentes de la tinta.

Tabla 1. Componentes de las tintas comerciales de la marca EPSON.

Composición de la tinta	N°. CAS	N°. CEE	N°. registro en UE	% e. p.
Agua	7732-18-5	231-791-2	Exención	< 80
Materiales orgánicos patentados	Secreto comercial	Secreto comercial	No está disponible	15–20
Gliceroles	Secreto comercial	Secreto comercial	No está disponible	5–10
TEGBE	143-22-6	205-592-6	No está disponible	5–10
Colorantes	Secreto comercial	Secreto comercial	No está disponible	1–5
Trietanolamina	102-71-6	203-049-8	No está disponible	< 1

Partiendo de las consideraciones anteriores, se diseñaron 9 tintas de acuerdo a un arreglo ortogonal L9 de Taguchi, con las cuales se cubren todas las combinaciones posibles y se puede obtener la información necesaria para definir cuál de ellas tiene un mejor desempeño en el proceso impresión por inyección de películas de CdS nanoestructurado.

Para el diseño de las tintas se variaron tres parámetros en tres niveles: solvente de baja densidad (alcohol etílico, alcohol isopropílico, hexano), solvente de alta densidad (etilenglicol, monoetanolamina, trietanolamina) y ruta de síntesis empleada para la formación de nanopartículas (acuosa, acuosa/orgánica y orgánica). Lo anterior, para favorecer la formación de un flujo Marangoni y un flujo por convección dentro de la gota, así como, manipular la mojabilidad. Cabe mencionar que las tintas diseñadas tienen la siguiente relación constante de componentes en por ciento en volumen, como se muestra enseguida: 80% de la suspensión de nanopartículas de CdS, 10% solvente con densidad alta y 10% solventes con densidad baja. En la Tabla 2 se muestra las composiciones de las tintas propuestas para este trabajo.

Tabla 2. Composición de las tintas.

Tinta	A: Solvente menos denso	B: Solvente más denso	C: Síntesis	AxB
L1	alcohol etílico	Etilenglicol	Acuosa	
L2	alcohol isopropílico	Monoetanolamina	acuosa/orgánica	
L3	Hexano	Trietanolamina	Orgánica	
L4	alcohol etílico	Monoetanolamina	Orgánica	
L5	alcohol isopropílico	Trietanolamina	Acuosa	
L6	Hexano	Etilenglicol	acuosa/orgánica	
L7	alcohol etílico	Trietanolamina	acuosa/orgánica	
L8	alcohol isopropílico	Etilenglicol	Orgánica	
L9	Hexano	Monoetanolamina	Acuosa	

Cada tinta fue procesada por duplicado en tubos de plástico con punta cónica de 50 mL (marca comercial Falcon) y en ellos se colocaron 32 mL de nanopartículas procesadas mediante la ruta acuosa, orgánica o una mezcla 1:1 de partículas. Luego, se les agregó 4 mL del solvente de baja densidad y 4 mL del solvente de alta densidad, para obtener un volumen final por tubo de 40 mL. Las tintas obtenidas se caracterizaron (pruebas de secado y estudios de mojabilidad) y emplearon en las pruebas de impresión de películas.

3.2.2 Pruebas de secado de tintas de CdS

Las pruebas de secado consistieron en la colocación de la tinta sobre el sustrato a temperaturas de $55\pm 3^{\circ}\text{C}$, $50\pm 3^{\circ}\text{C}$ y $45\pm 3^{\circ}\text{C}$, dejándose bajo estas condiciones hasta eliminar los solventes. Los patrones de secado obtenidos se analizaron de manera visual y mediante microscopía óptica utilizando un microscopio invertido de la marca Zeiss modelo Axio Vert. A1.

3.2.3 Pruebas de mojabilidad de las tintas de CdS

Las pruebas de mojabilidad se realizaron en condiciones estándar y utilizando la técnica de gota sésil, en la cual se deposita una gota de muestra (tinta) sobre el sustrato y mediante análisis de imágenes se determina el ángulo de contacto θ , que corresponde al ángulo formado la muestra de tinta con el sustrato. El sistema de medición de ángulo de contacto (Figura 5) consiste una placa de calentamiento, la cual tiene un perfil de temperatura previamente caracterizado para poder hacer la medición sobre el sustrato a diferentes temperaturas ($55\pm 3^{\circ}\text{C}$, $50\pm 3^{\circ}\text{C}$ y $45\pm 3^{\circ}\text{C}$). Para la medición de temperatura se emplearon termómetros de mercurio. La adquisición de imágenes se realizó con una cámara semiprofesional de la marca comercial Nikon modelo D3200 montada sobre un trípode ajustada a la altura del sustrato. Una vez montado el sistema, se procedió a depositar la gota de tinta con la composición correspondiente, utilizando 200 μL de muestra y se tomaron las fotografías en intervalos de tiempo de 2 segundos entre cada toma, hasta completar 10 imágenes por muestra.

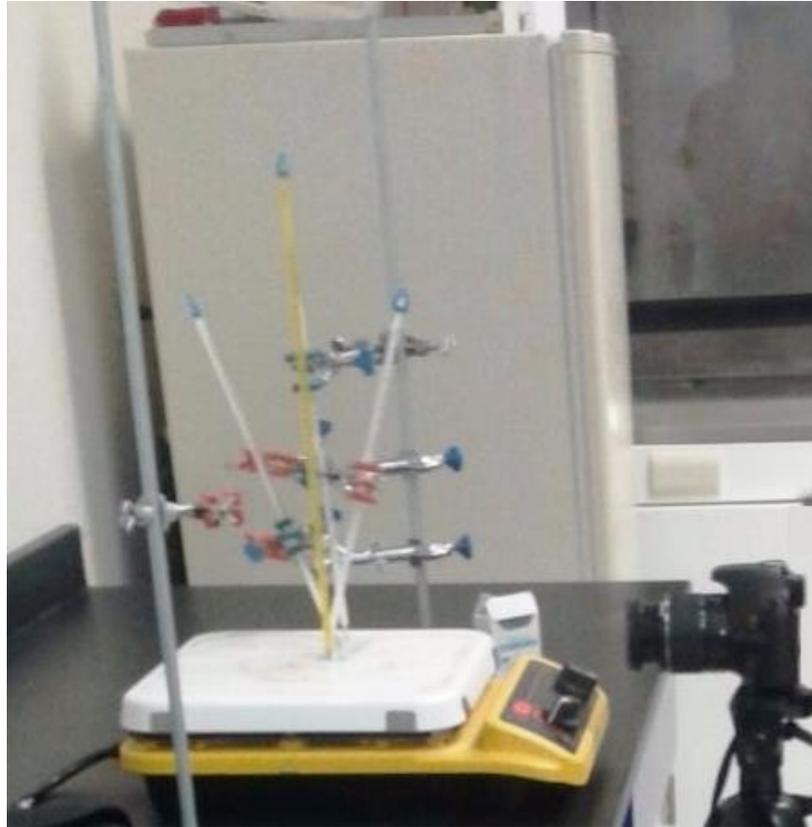


Figura 5. Sistema experimental para las pruebas de mojabilidad.

Una vez obtenidas las imágenes de las pruebas de mojabilidad, se procesaron con el software Digimizer para medir los ángulos de contacto. Para obtener un mejor contraste y realizar una mejor medición del ángulo de contacto, se invirtieron los colores de la imagen como se muestra en la Figura 6.

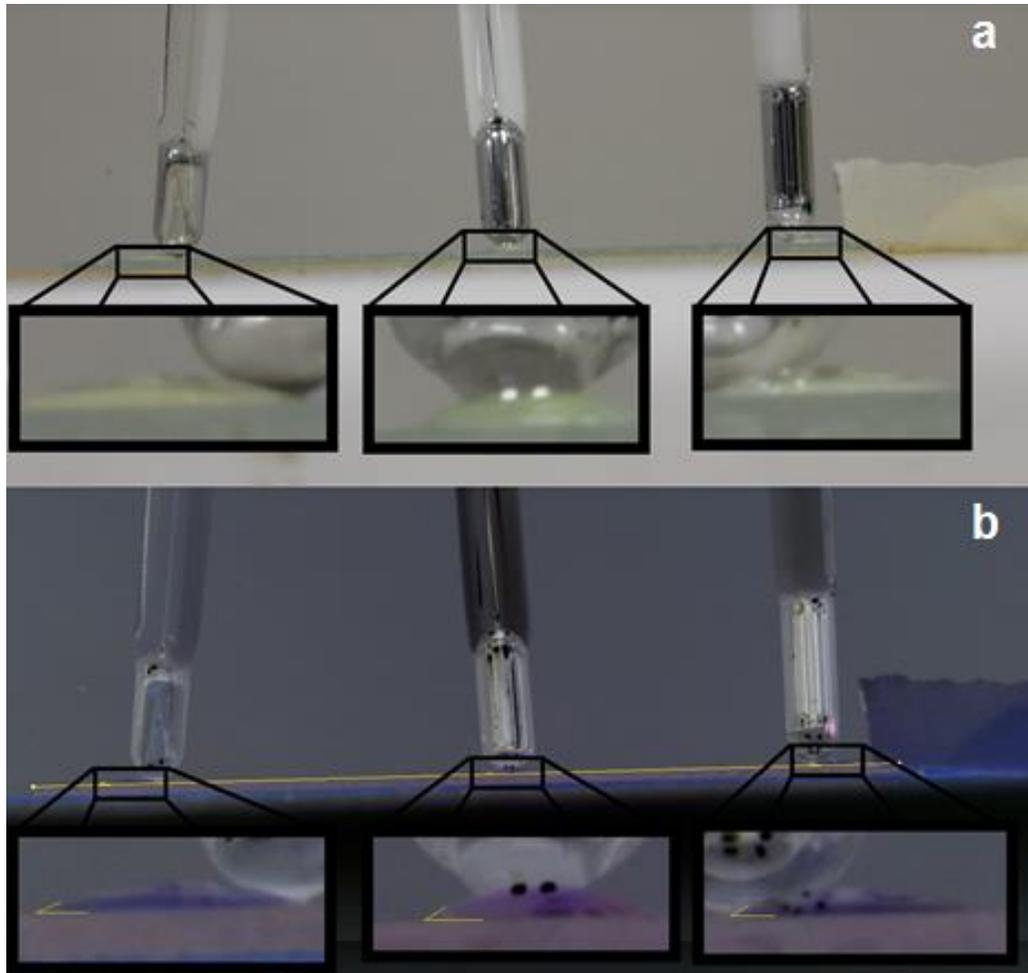


Figura 6. Imágenes y acercamientos de imágenes originales (a) y modificadas (b) para medición de ángulo de contacto mediante Digimizer.

3.2.4 Pruebas de impresión

Las pruebas de impresión fueron llevadas a cabo en una impresora de la marca comercial EPSON modelo L210 (Figura 7), la cual fue utilizada sin modificación alguna. Para la impresión de las películas delgadas de CdS, se llenó el depósito de tinta hasta la línea marcada en el equipo con la tinta procesada y se imprimió sobre sustratos de poliéster transparente de la marca comercial Office Depot. Para evitar contaminaciones entre cada cambio de tinta, se realizó la limpieza del mecanismo de impresión.



Figura 7. Equipo de impresión Desk Jet de la marca comercial EPSON modelo L210.

3.3 Técnicas empleadas para la caracterización de las nanopartículas, las tintas y las películas de CdS

3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización por difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Empyrean PANalytic (Figura 8) operado a 45 kV y 40 mA, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ (longitud de onda: 1.5406 \AA). Los patrones de difracción de rayos X se realizaron haciendo un barrido en el intervalo de 30 a 75° de 2θ con intervalos de $0,02^\circ$ en modo continuo. El análisis cualitativo para la identificación de fases se llevó a cabo mediante el software X'Pert High Score Plus, versión 4.1 y consistió en la comparación de los resultados obtenidos experimentalmente con los patrones de difracción estándar proporcionados por la base de datos ICDD PDF-2 (ICDD-Centro Internacional de datos de Difracción, Newtown Square, PA).



Figura 8. Difractómetro de la marca comercial PANalytic modelo Empyrean.

3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEBEC)

Las características morfológicas y la composición química elemental de las nanopartículas de CdS se determinaron en un equipo de microscopía electrónica de emisión de campo (MEBEC) de la marca comercial JEOL modelo 7600F (Figura 9) provisto de un dispositivo para espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS). Las características principales del equipo se describen en la Tabla 3.

Tabla 3. Características principales del MEBEC.

Modelo	7600F
Cañón de electrones	Cátodo de Emisión de Campo por efecto Schottky
Pot. Aceleración	0.1 a 30 kV
Aumentos	25 a 1,000,000x
	1.0 nm (15 kV)
Resolución máxima	1.3 nm (1 kV) en modo GB (gas-assisted Beam)
	0.8 nm (30kV) en modo STEM

Para la caracterización de las muestras por MEBEC/EDS fue necesaria una preparación previa de las muestras centrifugando las suspensiones de nanopartículas de CdS por 10 minutos a

10,000 revoluciones por minuto y después dejaron secar las muestras hasta eliminar todo el solvente, esto para cumplir con las especificaciones de vacío necesarias en la cámara del equipo para lograr una buena observación de las muestras, además se fijaron los substratos sobre el portamuestras con pintura de plata.



Figura 9. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEBEC) de la marca comercial JEOL modelo 7600F.

3.3.3 Determinación de distribución del tamaño de partícula por dispersión de luz (DDL)

Las determinaciones del tamaño y de la distribución de tamaño de partícula de las muestras sintetizadas por vía acuosa y orgánica se llevaron a cabo mediante un zetámetro de la marca Malvern, modelo Zetasizer Nano ZS (Figura 10).

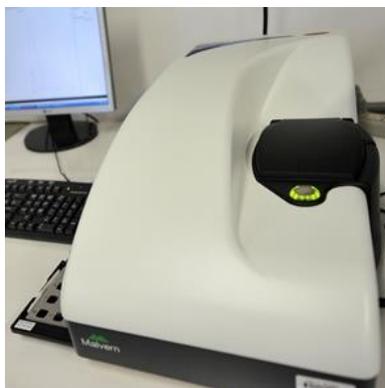


Figura 10. Zetámetro de la marca Malvern modelo Zetasizer Nano ZS.

3.3.4 Determinación de características ópticas y de ancho de banda prohibida por espectroscopia UV-visible

La determinación de las características ópticas y el ancho de banda prohibida de las muestras sintetizadas por vía acuosa y orgánica se llevó a cabo mediante un espectrómetro UV-vis de la marca Perkin Elmer, modelo Lambda 9 (Figura 11).



Figura 11. Espectrómetro UV-vis de la marca Perkin Elmer, modelo Lambda 9.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de nanopartículas de CdS vías acuosa y orgánica

Mediante las rutas de síntesis acuosa y orgánica se procesaron nanopartículas de CdS. Las partículas procesadas mediante síntesis acuosa (A) y orgánica (O) presentan el color amarillo característico de los materiales basados en CdS, tal como se muestra en la Figura 12.

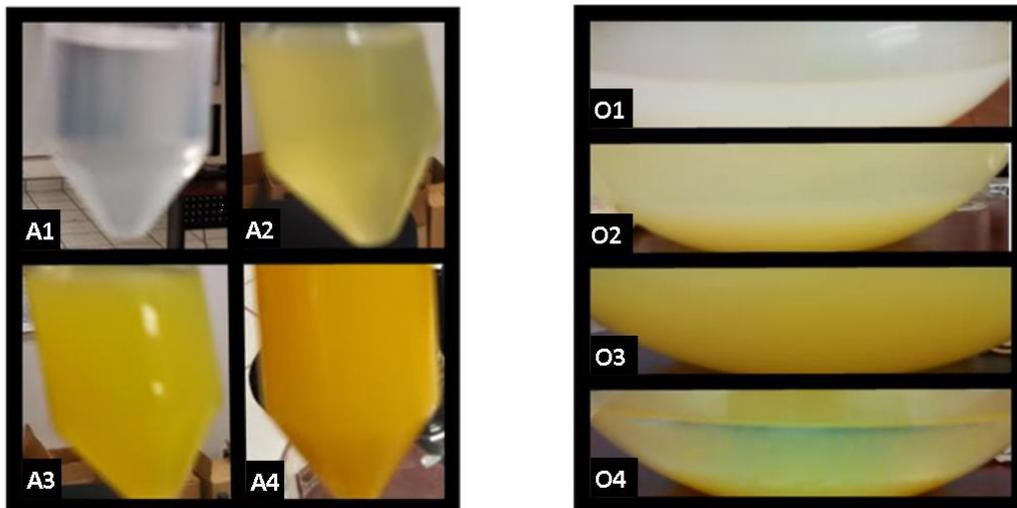


Figura 12. Evolución de la síntesis en solución de CdS vía acuosa (A1: 0 h, A2:0.5 h, A3:24 h y A4:48 h) y orgánica (O1: 0 h, O2:0.16 h, O3:3 h y O4:7 h).

En la Figura 12 se puede observar la evolución de la síntesis acuosa y orgánica nanopartículas de CdS.

En el proceso de síntesis acuosa se puede visualizar que la solución conteniendo los precursores presenta un viraje de transparente incoloro (A1) a opaca ligeramente amarilla (A2) después de 0.5 h, y a medida que pasa el tiempo de síntesis se va tornando a amarillo brillante (A3) hasta llegar a un amarillo opaco (A4) para tiempos de 24 y 48 h, respectivamente. Este

viraje es atribuido a la nucleación y crecimiento de las nanopartículas, lo cual promueven cambios en sus propiedades ópticas.

Mientras que en el proceso de síntesis orgánica se observa un viraje muy marcado a tiempos menores que en el proceso de síntesis acuosa, iniciando con un viraje de blanco opaco (O1) a amarillento ligeramente verdoso después de 0.16 h (O2), seguido de la formación de precipitados que adquieren un color amarillo opaco después de 3 h (O3) y continúan virando hasta alcanzar el color característico del CdS (amarillo opaco) después de 7 h (O4).

Este viraje es atribuido al proceso de nucleación y crecimiento de las partículas, las cuales, al inicio de la síntesis son de un tamaño extremadamente pequeño (núcleos) y su emisión está más cargada hacia el verde (495-570 nm) del espectro electromagnético. Pero, al ir aumentando el tamaño de partícula, los materiales obtenidos se tornan más amarillos y se presenta un corrimiento a longitudes de onda mayores (570-590 nm). De tal manera que el efecto de confinamiento cuántico, produce un desplazamiento de los niveles energéticos de los electrones en función del tamaño de cristal, dando lugar a la emisión de fotones a determinadas longitudes de onda. Bajo estas condiciones, el tamaño del cristal es directamente proporcional a la longitud de onda a la cual emite [52]. Por otra parte, el proceso de precipitación observado en las muestras procesadas mediante la ruta de síntesis orgánica, se explica debido a que el tamaño de cristal o aglomerados está íntimamente relacionado con la estabilidad de los mismos en suspensión. Así como, al movimiento browniano y fuerzas boyantes que mantienen a las partículas pequeñas en suspensión. Sin embargo, si las partículas o los aglomerados alcanzan un tamaño lo suficientemente grande para vencer las fuerzas producidas por el movimiento Browniano y las fuerzas boyantes, éstas precipitan.

Como muestran los resultados presentados la síntesis acuosa a pesar de presentar tiempos más largos de síntesis (48h) y ser ligeramente más complicada en comparación a la ruta orgánica (7h), permite obtener partículas más estables y monodispersas con una distribución de tamaño de partícula estrecho y comportamiento más estable en solución (tintas) que la síntesis orgánica.

4.2 Caracterización de nanopartículas de CdS

Los resultados de la caracterización de nanopartículas de CdS mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo-espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (MEBEC/EDS), dispersión de luz dinámica (DDL) y espectroscopia UV-vis para determinar las características fisicoquímicas de las mismas, se describen en los siguientes párrafos.

4.2.1 Identificación de fases y morfología de las nanopartículas mediante DRX y MEBEC

Los resultados de la caracterización por DRX de las nanopartículas obtenidas mediante síntesis acuosa y orgánica se presentan en el siguiente apartado. Las Figuras 13 y 14 corresponden a los patrones de DRX de muestras representativas de las nanopartículas obtenidas mediante síntesis acuosa y orgánica.

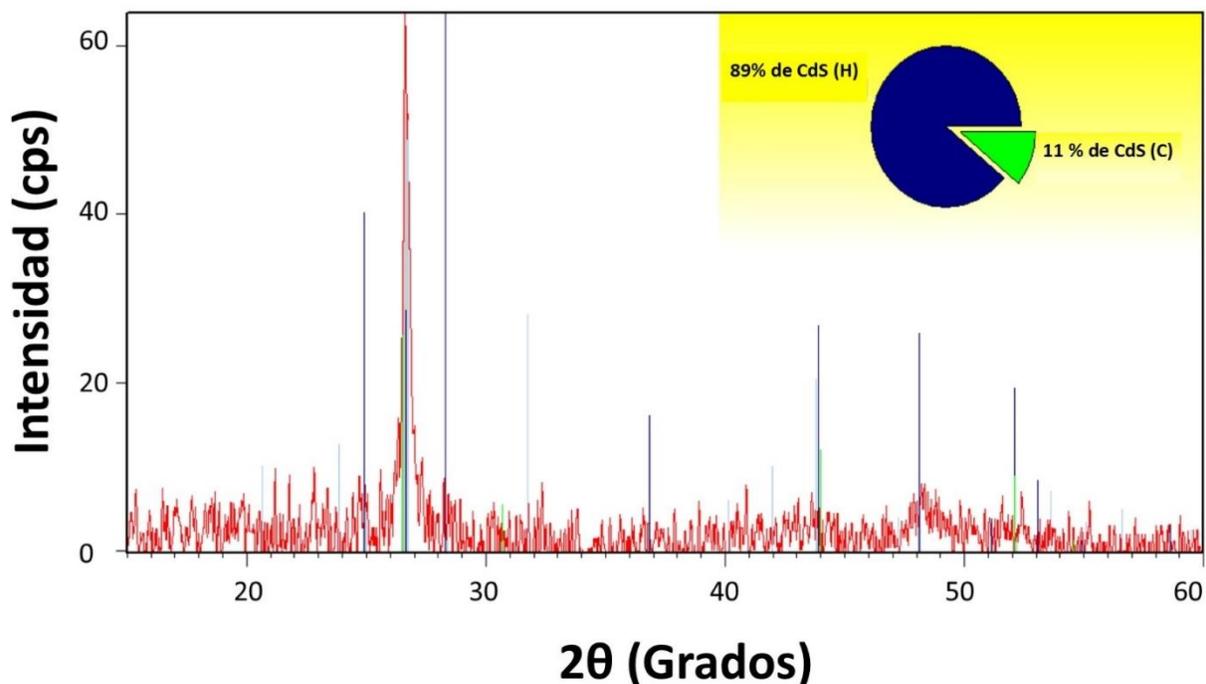


Figura 13. Patrón de DRX representativo y resultados de la cuantificación de fases presentes en muestras de las nanopartículas obtenidas mediante síntesis acuosa.

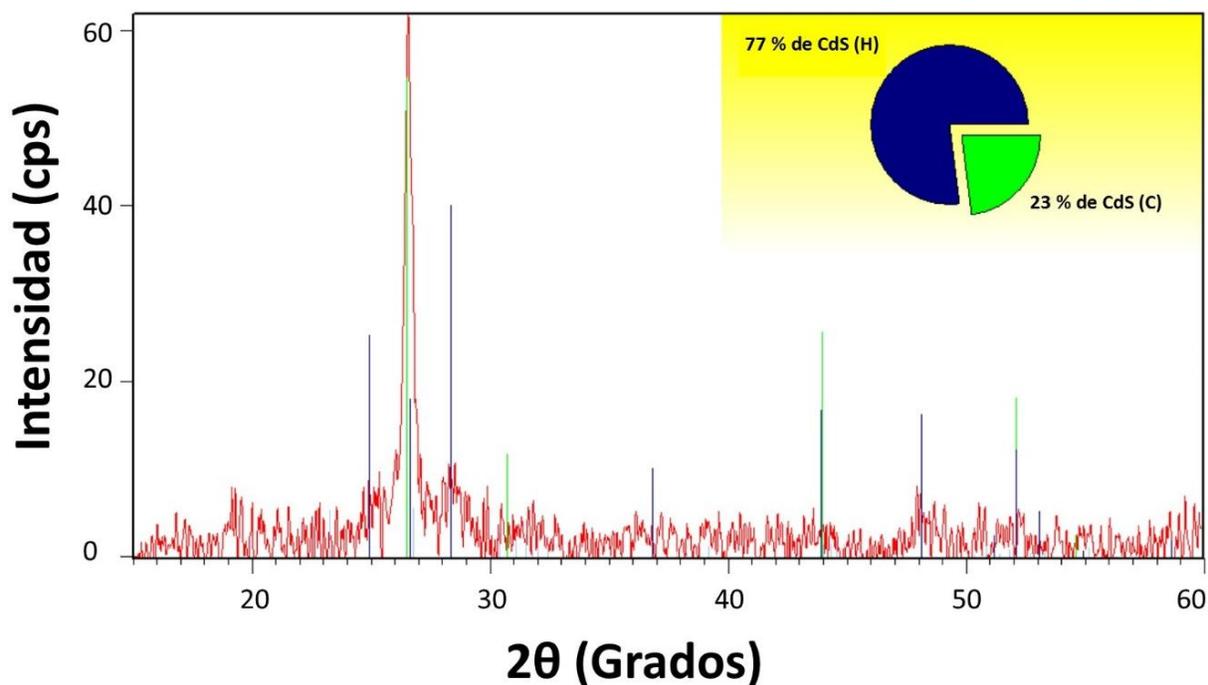


Figura 14. Patrón de DRX representativo y resultados de la cuantificación de fases presentes en muestras de las nanopartículas obtenidas mediante síntesis acuosa.

De acuerdo a los resultados de DRX, todas los picos presentes en los patrones de difracción de rayos X de las muestras de nanopartículas obtenidas mediante ambos métodos de síntesis corresponden a dos de las fases polimórficas de CdS y que corresponde al sulfuro de cadmio con estructura cristalina hexagonal (JCPDS No. 01-080-0006; sulfuro de cadmio (CdS); $a=b=4.12 \text{ \AA}$, $c=6.68 \text{ \AA}$; 28.32° , 24.92° , 26.66° y 43.90°) y sulfuro de cadmio con estructura cristalina cubica (JCPDS No. 00-042-1411; sulfuro de cadmio (CdS) o Hawleyita; $a=b=c= 5.82 \text{ \AA}$; 26.52° , 43.98° , 52.09° y 30.71°). De acuerdo a los resultados del análisis cuantitativo las muestras de nanopartículas procesadas presentan la siguiente composición: las nanopartículas procesada mediante la ruta acuosa contienen 89% en peso de la fase hexagonal de CdS y el resto corresponde a la fase cúbica. Mientras que la muestra de nanopartículas obtenidas mediante la ruta de síntesis orgánica contiene 77% de la fase hexagonal de CdS y el porcentaje remanente corresponde a la fase cúbica.

Los resultados de MEBEC y EDS para las muestras procesadas mediante las rutas de síntesis vía acuosa y orgánica se muestra en las siguientes figuras. Las Figuras 15 muestran los resultados de la caracterización morfológica mediante las técnicas de MEBEC con su

respectivo análisis químico elemental por EDS de muestras representativas de suspensiones de nanopartículas obtenidas por síntesis acuosa y orgánica.

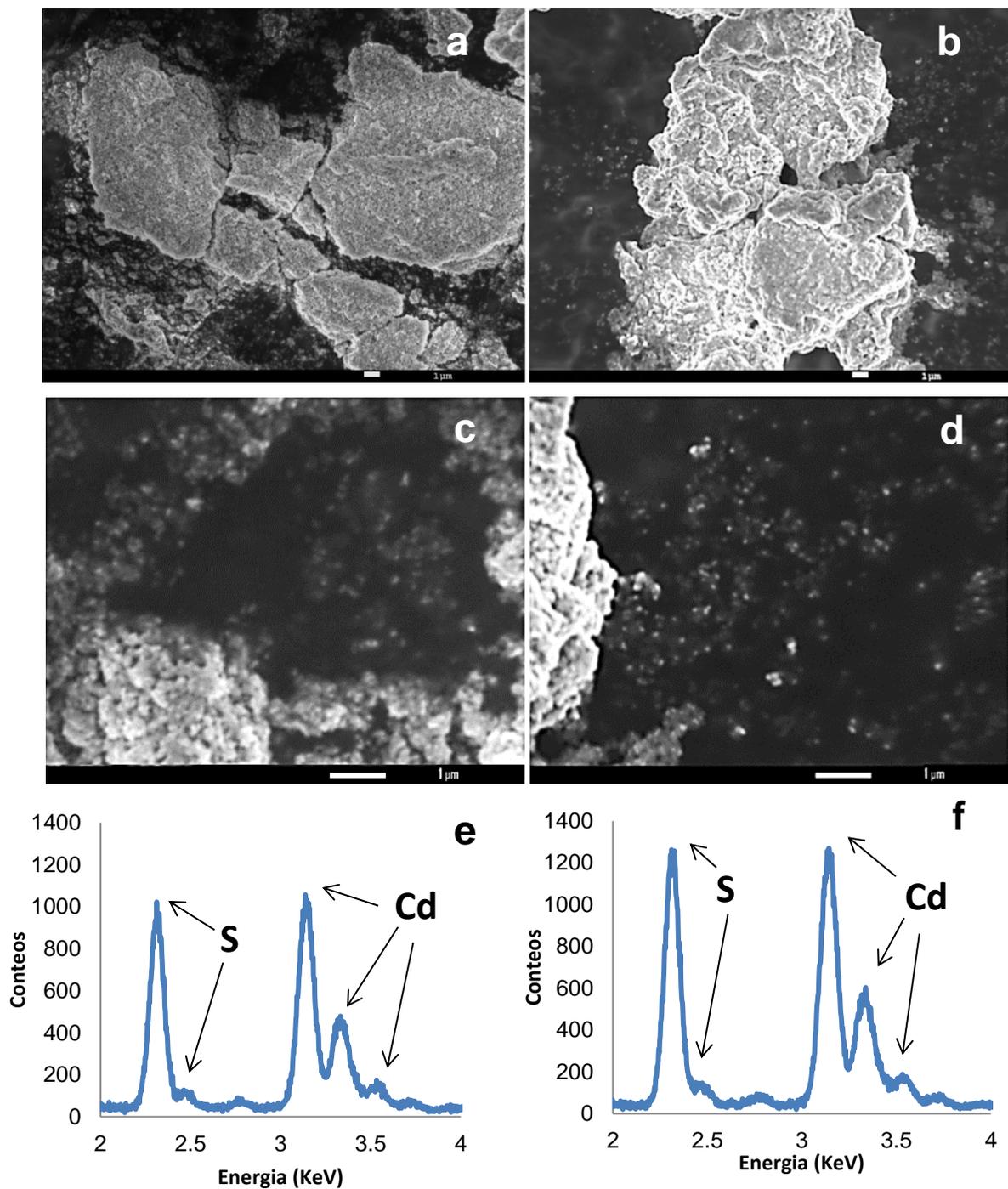


Figura 15. Imágenes de MEBC y espectros de EDS correspondientes a las suspensiones de nanopartículas obtenidas por síntesis acuosa (a, c y e) y orgánica (b, d y f).

Las partículas obtenidas mediante síntesis acuosa presentan forma esférica con diámetro aproximado de 50 nm, mientras que las partículas obtenidas por la vía orgánica presentan forma similar a los obtenidos por síntesis acuosa y pero más grandes (diámetro \approx 100 nm). Los diámetros de partícula mostrados previamente, se determinaron a partir de las imágenes MEBEC utilizando el software Digimizer. Cabe hacer la aclaración de que los gránulos observados en las imágenes de MEBEC, se deben al proceso de preparación (centrifugación y secado a temperatura ambiente) requerido para la observación de muestras mediante esta técnica y no a la formación de aglomerados durante la síntesis de nanopartículas de CdS, donde se obtienen partículas monodispersas.

Por otra parte los espectros de EDS, muestran la presencia de cadmio (3.1 eV) y azufre (2.3 eV) en las nanopartículas obtenidas por ambas vías de síntesis que permiten confirmar la presencia de CdS. En la Tabla X, se presenta el análisis cuantitativo elemental en porcentaje atómico de las muestras de suspensiones de CdS obtenido por vías acuosa y orgánica.

Tabla 4. Composición de las tintas.

Tipo de síntesis	Elementos (% atómico)	
	Cd	S
Acuosa	49%	51%
Orgánica	47%	53%

4.2.2 Determinación de tamaño de partícula mediante la técnica de DDL

Los resultados de distribución de tamaño de partícula mediante la técnica de DDL se presentan en la Figura 16.

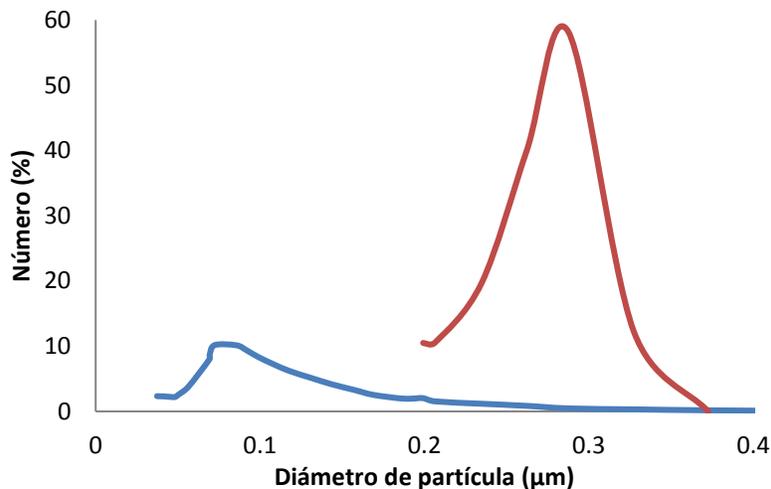


Figura 16. Resultados del análisis de tamaño de partícula por DDL de muestras representativas de CdS sintetizado por vía acuosa (—) y orgánica (—).

Los resultados de distribución de tamaño de partícula muestran que bajo las condiciones de síntesis acuosa se obtienen partículas con un diámetro promedio de 100 ± 30 nm, mientras que en el proceso de síntesis orgánica se obtienen partículas de 300 ± 100 nm de diámetro.

La diferencia en el tamaño de partícula obtenido mediante las rutas de síntesis acuosa y orgánica, se puede explicar por la formación de aglomerados bajo las condiciones de síntesis orgánica. Por otro lado, los resultados obtenidos para la síntesis acuosa (a pesar de requerir mayor tiempo de síntesis) indican que ésta ruta es la más adecuada para la síntesis de nanopartículas de CdS monodispersas con una distribución de tamaño de partícula más uniforme.

4.2.3 Caracterización óptica y determinación del ancho de banda prohibida CdS

En las Figuras 17 a y b se muestran los resultados de la caracterización mediante la técnica UV-Vis y la determinación del ancho de banda prohibida utilizando la aproximación de Tauc de las partículas obtenidas mediante la síntesis por vía acuosa y orgánica, respectivamente.

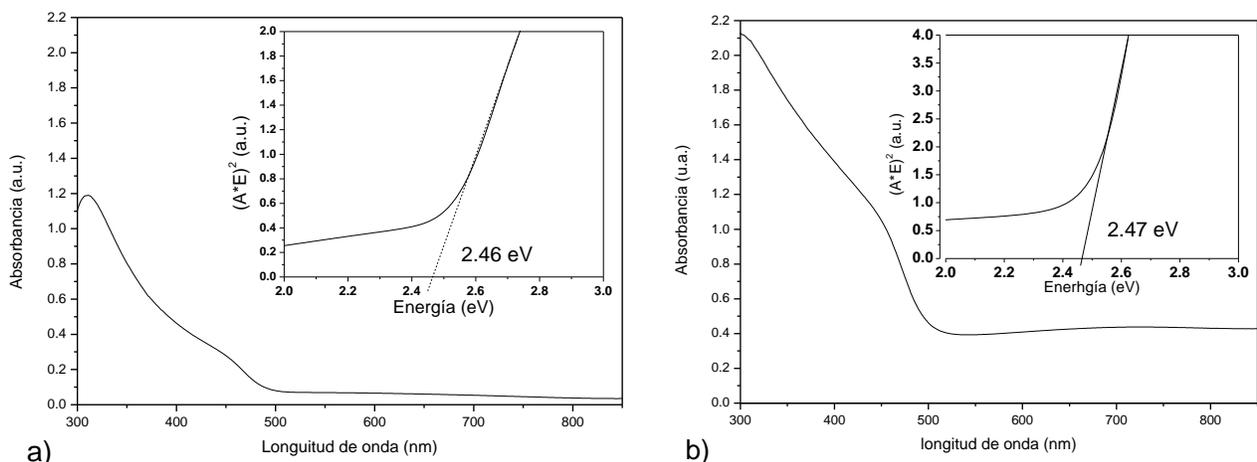


Figura 17. Espectros de absorción y gráficas de Tauc (insertada) correspondientes a las muestras de CdS sintetizado por vía acuosa (a) y orgánica (b).

En la figura se puede observar que la absorción presenta una buena respuesta en el rango medido (850 – 500 nm). La mayor absorción se registró aproximadamente a los 320 nm con un posterior decaimiento hasta los 500 nm. Sin embargo, estos valores se encuentran en los límites del rango de interés para aplicaciones electrónicas, específicamente, las celdas solares.

Por otra parte, los resultados de la determinación del ancho de banda prohibida utilizando la aproximación de Tauc indican que las nanopartículas obtenidas por síntesis acuosa tienen un valor de ancho de banda prohibida de 2.46 eV y las obtenidas por vía orgánica tiene un valor de 2.47 eV. Estos valores muestran una correlación directa con la energía de absorción, la cual a su vez es muy cercana al ancho de banda prohibida reportado para el CdS en bulto. Siendo ligeramente mayor en las nanopartículas de CdS procesadas,

esto atribuido al ensanchamiento de banda debido a un efecto de confinamiento cuántico relacionado directamente con el tamaño de la partícula.

4.3 Procesamiento de tintas semiconductoras

Una vez obtenidas las nanopartículas por rutas de síntesis propuestas se logró procesar 9 tintas semiconductoras diferentes utilizando compuestos orgánicos comunes (surfactantes y dispersantes) con la composición descrita en la Tabla II, las cuales presentan las siguientes características.

L1: corresponde a una tinta basada en etanol y etilenglicol con nanopartículas obtenidas por vía acuosa, la cual presenta un color amarillo y una tendencia ligera a formar aglomerados, aunque en primera instancia permanece homogénea y permite que el proceso de impresión se lleve a cabo apropiadamente.

L2: corresponde a una tinta basada en alcohol isopropílico y monoetanolamina con nanopartículas obtenidas tanto por vía acuosa como orgánica en relación 1:1, la cual presenta un color amarillo y permanece homogénea durante el proceso de impresión.

L3: corresponde a una tinta basada en hexano y trietanolamina con nanopartículas obtenidas por vía orgánica, la cual presenta un color amarillo y una tendencia muy marcada a formar dos fases y aglomerados, sin embargo, permite que el proceso de impresión se lleve a cabo apropiadamente.

L4: corresponde a una tinta basada en etanol y monoetanolamina con nanopartículas obtenidas por vía orgánica, la cual presenta un color amarillo, características homogéneas y una tendencia marcada a formar aglomerados que no afectan el proceso de impresión porque permanece en suspensión.

L5: corresponde a una tinta basada en alcohol isopropílico y trietanolamina con nanopartículas obtenidas por vía acuosa, la cual presenta un color amarillo y una tendencia ligera a formar aglomerados, sin embargo, permite llevar a cabo el proceso de impresión sin problemas.

L6: corresponde a una tinta basada en hexano y etilenglicol con nanopartículas obtenidas por vías acuosa y orgánica en relación 1:1, la cual presenta un color amarillo y forma aglomerados rápidamente. Aun así permite el proceso de impresión sin mayores problemas.

L7: corresponde a una tinta basada en etanol y trietanolamina con nanopartículas obtenidas por vía acuosa y orgánica en relación 1:1, la cual presenta un color amarillo, y una tendencia ligera a formar pequeños aglomerados que no afectan el proceso de impresión.

L8: corresponde a una tinta basada alcohol isopropílico y etilenglicol con nanopartículas obtenidas por vía orgánica, la cual presenta un color amarillo y forma aglomerados a los pocos segundos de terminar la mezcla y posteriormente precipita en su totalidad dificultando el proceso de impresión. Sin embargo, permite la impresión apropiada de las películas y requiere de agitación constante durante el proceso de impresión.

L9: corresponde a una tinta basada en hexano y monoetanolamina con nanopartículas obtenidas por vía acuosa. La cual, presenta un color amarillo, es homogénea y permanece estable, por lo tanto, permite que el proceso de impresión se lleve a cabo apropiadamente.

De acuerdo a los resultados anteriores, se establece que todas las tintas procesadas son aptas para ser aplicadas en procesos de impresión por inyección. Bajo las condiciones de estudio, se estableció que la tinta L8 es la que tiene menos potencial para ser aplicada en procesos de impresión. Mientras que, las características de la muestra L9 permiten que sea la tinta más prometedora para la aplicación propuesta.

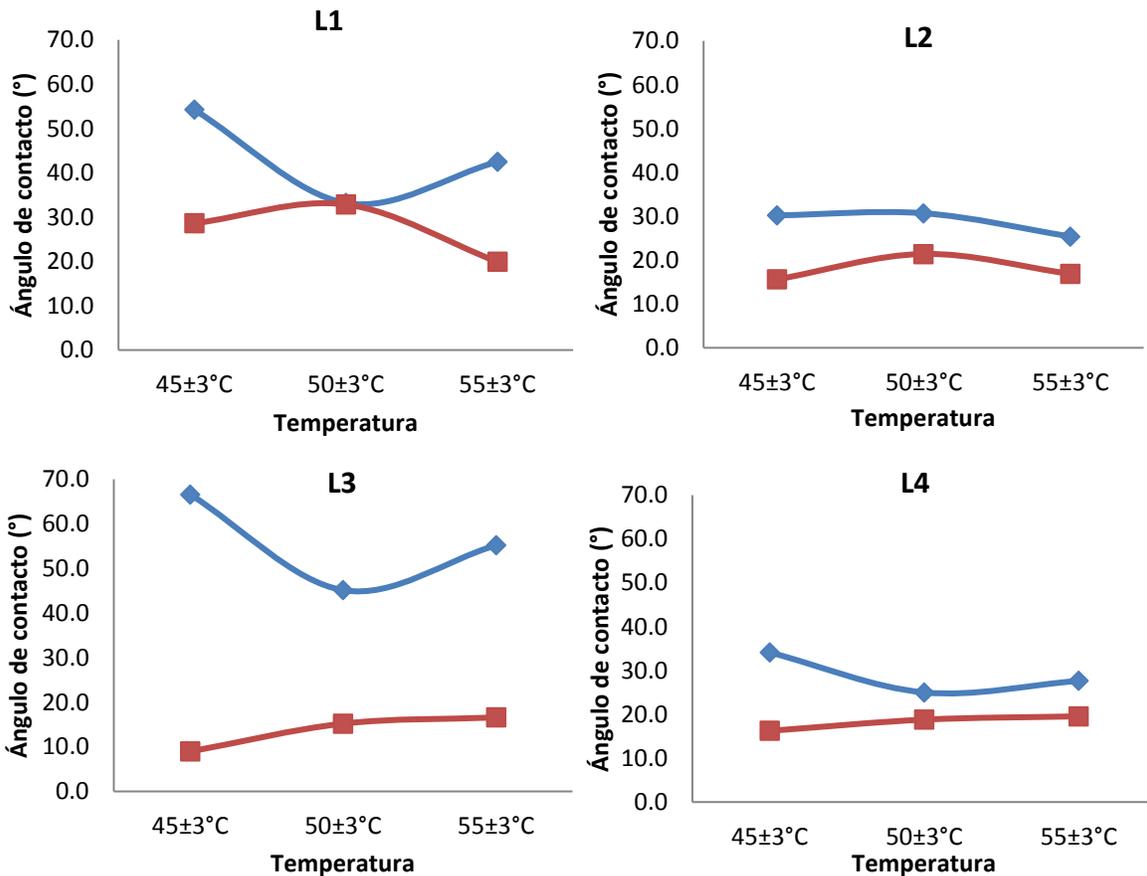
4.4 Caracterización de tintas semiconductoras

Una vez obtenidas las 9 tintas con las composiciones propuestas se procedió a hacer pruebas de mojabilidad y secado para evaluar la compatibilidad de las tintas con los sustratos y determinar los patrones de secado. Dichas pruebas se realizaron sobre sustratos de vidrio y acetato a temperaturas de 45, 50 y 55 ± 3 °C, ya que estas corresponden al rango de las temperaturas a las cuales opera una impresora de tinta continua. Es importante mencionar que para el presente trabajo se presentan los resultados de mojabilidad en sustratos de vidrio y poliéster. Por otra parte, las pruebas de secado se muestran sólo para los sustratos de vidrio,

ya que las pruebas de secado en sustratos de poliéster realizadas presentaron retos que impidieron generar datos confiables respecto a los patrones de secado y se descartaron. Sin embargo, teniendo en cuenta que los fenómenos que gobiernan los procesos de secado y que ambas muestras se cuenta con una superficie impermeable, se consideró que la naturaleza del sustrato no influye fuertemente en las características de los patrones de secado y que los parámetros que más influencia tienen son las propiedades de la tinta, tales como: la viscosidad, la densidad, la presión de vapor, la velocidad de secado y la temperatura. En los siguientes apartados se presentan los resultados de las pruebas de mojabilidad y secado de tintas.

4.4.1 Pruebas de mojabilidad

Los resultados de ángulos de contacto y los valores de mojabilidad obtenidos en las pruebas realizadas para las 9 tintas procesadas sobre sustratos de vidrio y poliéster se presentan a continuación.



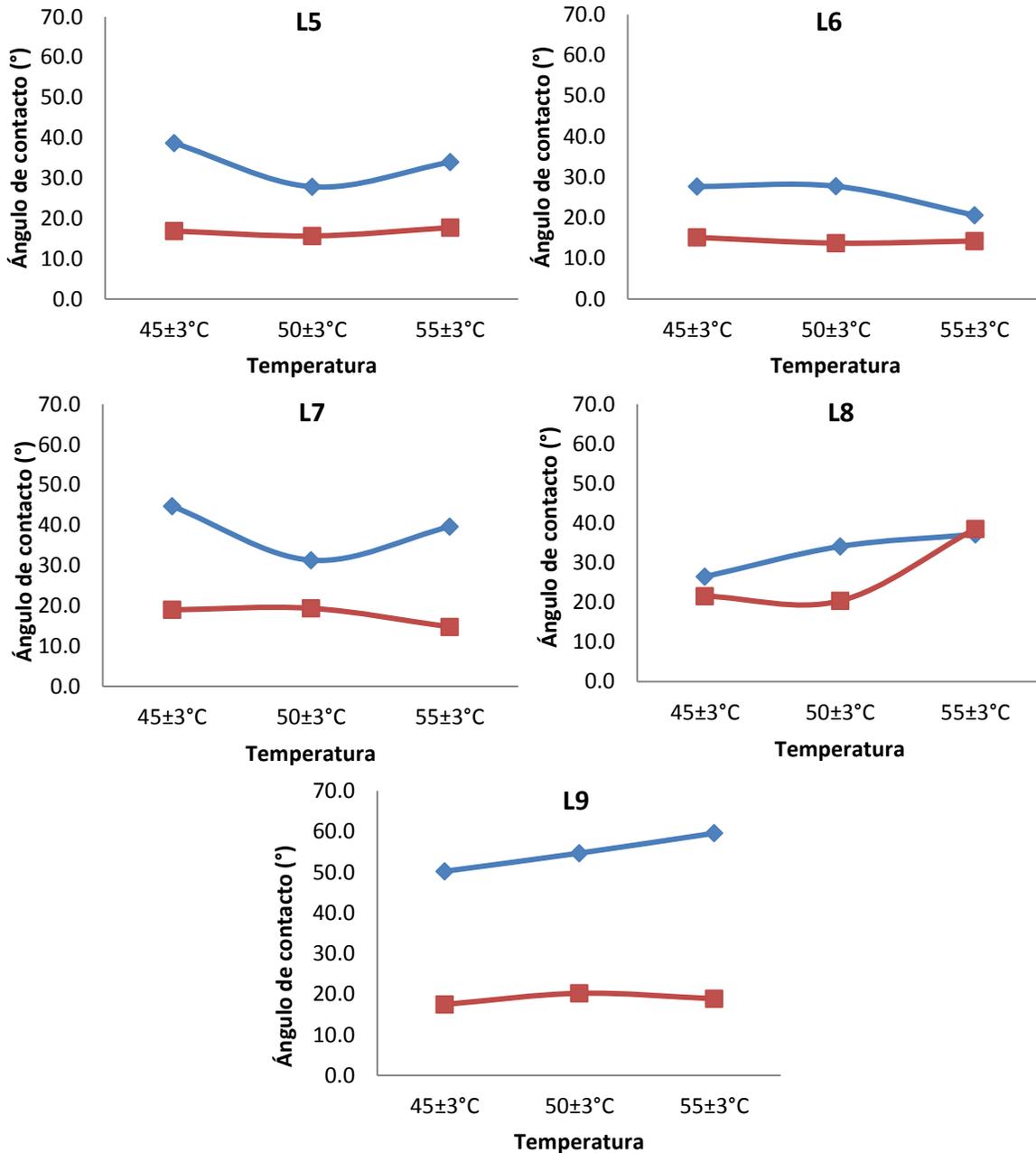


Figura 18. Ángulo de contacto a 45 (1), 50 (2) y 55 (3) °C de las tintas procesadas sobre sustratos de vidrio (■) y poliéster (◆). Error= ± 3°C.

Parámetros de mojabilidad de los sistemas tinta-vidrio:

Para la temperatura de 45°C se observa un incremento en el ángulo de contacto y por lo tanto una disminución de la mojabilidad de las tintas en el siguiente orden: L6 ($\theta=14.27^\circ$ y

mojabilidad=0.96), L7 ($\theta=14.75^\circ$ y mojabilidad=0.96), L3 ($\theta=16.58^\circ$ y mojabilidad=0.95), L2 ($\theta=16.86^\circ$ y mojabilidad=0.95), L5 ($\theta=17.71^\circ$ y mojabilidad=0.95), L9 ($\theta=18.87^\circ$ y mojabilidad=0.94), L4 ($\theta=19.55^\circ$ y mojabilidad=0.94), L1 ($\theta=19.92^\circ$ y mojabilidad=0.94) y L8 ($\theta=38.55^\circ$ y mojabilidad=0.78).

Para la temperatura de 50°C se observa un incremento en el ángulo de contacto y por lo tanto una disminución de la mojabilidad de las tintas en el siguiente orden: L6 ($\theta=13.75^\circ$ y mojabilidad=0.967), L3 ($\theta=15.19^\circ$ y mojabilidad=0.96), L5 ($\theta=15.65^\circ$ y mojabilidad=0.96), L4 ($\theta=18.79^\circ$ y mojabilidad=0.94), L7 ($\theta=19.36^\circ$ y mojabilidad=0.94), L9 ($\theta=20.19^\circ$ y mojabilidad=0.94), L8 ($\theta=20.37^\circ$ y mojabilidad=0.93), L2 ($\theta=16.86^\circ$ y mojabilidad=0.93) y L1 ($\theta=32.85^\circ$ y mojabilidad=0.84).

Para la temperatura de 55°C se observa un incremento en el ángulo de contacto y por lo tanto una disminución de la mojabilidad de las tintas en el siguiente orden: L3 ($\theta=8.96^\circ$ y mojabilidad=0.98), L6 ($\theta=15.16^\circ$ y mojabilidad=0.96), L2 ($\theta=15.61^\circ$ y mojabilidad=0.95), L4 ($\theta=16.23^\circ$ y mojabilidad=0.94), L5 ($\theta=26.86^\circ$ y mojabilidad=0.95), L9 ($\theta=17.46^\circ$ y mojabilidad=0.94), L7 ($\theta=18.98^\circ$ y mojabilidad=0.96), L8 ($\theta=21.58^\circ$ y mojabilidad=0.78) y L1 ($\theta=28.60^\circ$ y mojabilidad=0.87).

Parámetros de mojabilidad para los sistemas tinta-poliéster:

Para la temperatura de 45°C se observa un incremento en el ángulo de contacto y por lo tanto una disminución de la mojabilidad de las tintas en el siguiente orden: L8 ($\theta=26.46^\circ$ y mojabilidad=0.89), L6 ($\theta=27.69^\circ$ y mojabilidad=0.88), L2 ($\theta=30.19^\circ$ y mojabilidad=0.86), L4 ($\theta=34.13^\circ$ y mojabilidad=0.82), L5 ($\theta=38.69^\circ$ y mojabilidad=0.78), L7 ($\theta=44.70^\circ$ y mojabilidad=0.71), L9 ($\theta=50.20^\circ$ y mojabilidad=0.64), L1 ($\theta=54.22^\circ$ y mojabilidad=0.58) y L3 ($\theta=66.57^\circ$ y mojabilidad=0.39).

Para la temperatura de 50°C se observa un incremento en el ángulo de contacto y por lo tanto una disminución de la mojabilidad de las tintas en el siguiente orden: ($\theta=25.00^\circ$ y mojabilidad=0.90), L6 ($\theta=27.75^\circ$ y mojabilidad=0.88), L5 ($\theta=27.87^\circ$ y mojabilidad=0.88), L2 ($\theta=30.68^\circ$ y mojabilidad=0.86), L4 L7 ($\theta=31.30^\circ$ y mojabilidad=0.85), L1 ($\theta=33.18^\circ$ y mojabilidad=0.83), L8 ($\theta=34.10^\circ$ y mojabilidad=0.82), L3 ($\theta=45.12^\circ$ y mojabilidad=0.70) y L9 ($\theta=54.67^\circ$ y mojabilidad=0.57).

Para la temperatura de 55°C se observa un incremento en el ángulo de contacto y por lo tanto una disminución de la mojabilidad de las tintas en el siguiente orden: L6 ($\theta=20.63^\circ$ y mojabilidad=0.93), L2 ($\theta=25.38^\circ$ y mojabilidad=0.90), L4 ($\theta=27.63^\circ$ y mojabilidad=0.88), L5 ($\theta=33.96^\circ$ y mojabilidad=0.82), L8 ($\theta=37.15^\circ$ y mojabilidad=0.79), L9 ($\theta=39.61^\circ$ y mojabilidad=0.77), L1 ($\theta=42.48^\circ$ y mojabilidad=0.73), L3 ($\theta=55.18^\circ$ y mojabilidad=0.57) y L1 ($\theta=59.56^\circ$ y mojabilidad=0.50).

Los resultados de las pruebas de mojabilidad muestran que todas las tintas procesadas presentan ángulos de contacto menores a 90° , lo cual indica que las tintas probadas presentan buena mojabilidad cuando se aplican sobre sustratos de vidrio y poliéster, siendo los valores de mojabilidad superiores en los sustratos de vidrio (sólido de alta energía superficial) que en los sustratos de poliéster (sólido de baja energía superficial), como es de esperarse. Esta última aseveración, se puede explicar en términos de la energía libre superficial del sólido (sustrato), la cual es mayor en el vidrio (64.6 mJ/m^2) que en el poliéster (32.0 mJ/m^2) [52] y favorece las condiciones de mojado. De acuerdo a estos resultados, se espera que bajo estas condiciones se logre una buena compatibilidad entre los sustratos (vidrio y poliéster) y las tintas procesadas para fabricación de películas. Por otra parte, se puede observar que la mojabilidad tiene una marcada variación en función de las temperaturas y la composición de las tintas probadas para cada uno de los sistemas tinta-sustrato (vidrio y poliéster) probados. Respecto al efecto de la temperatura sobre la mojabilidad de las ciertas tintas (L1 y L2) en los sustratos empleados, se puede observar una contradicción con lo reportado en la literatura, la cual predice que cualquier líquido expuesto a un incremento de temperatura experimentará una disminución en el ángulo de contacto, debido a una disminución en la densidad y la tensión superficial. Es importante mencionar, que los sistemas propuestos en la literatura generalmente no reportan mezclas de líquidos, ni consideran los procesos de evaporación que experimentan las tintas durante las pruebas de mojabilidad. Fenómenos que si ocurren en el caso de las tintas propuestas, que contienen mezclas de solventes con propiedades físicas muy diferentes y generan comportamientos opuestos a los esperados, mismos que se pueden atribuir al efecto combinado las propiedades de los fluidos que componen la tinta, ya que los solventes de menor punto de ebullición se evaporan más rápido modificando la composición de la tinta y su vez la energía libre superficial de la gota de tinta y aumentado el ángulo de contacto.

4.4.2 Pruebas de secado

Los resultados obtenidos de las pruebas de secado en vidrio para las 9 tintas procesadas se presentan en las figuras 19-27.

La tinta L1 que está basada en etanol y etilenglicol con nanopartículas obtenidas por vía acuosa presenta huella de secado con patrones concéntricos no definidos debido a la presencia de aglomerados para todas las temperaturas, tal como se muestra en la Figura 19.

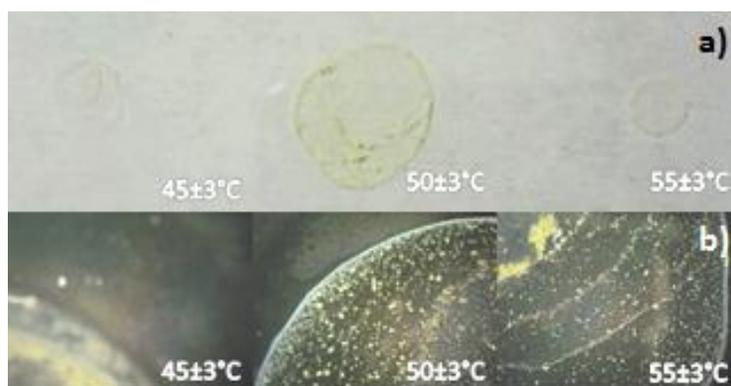


Figura 19. Huellas de secado de la tinta L1 sobre substratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 °C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.

La tinta L2 compuesta por alcohol isopropílico y monoetanolamina con nanopartículas obtenidas tanto por vía acuosa como orgánica en relación 1:1, exhibe huellas de secado que se caracterizan por presentar un aro en su exterior y en el centro se concentran partículas y aglomerados con una distribución homogénea (Ver Figura 20). Estos últimos, muestran un crecimiento conforme aumenta la temperatura, lográndose mejores resultados a la temperatura más baja.

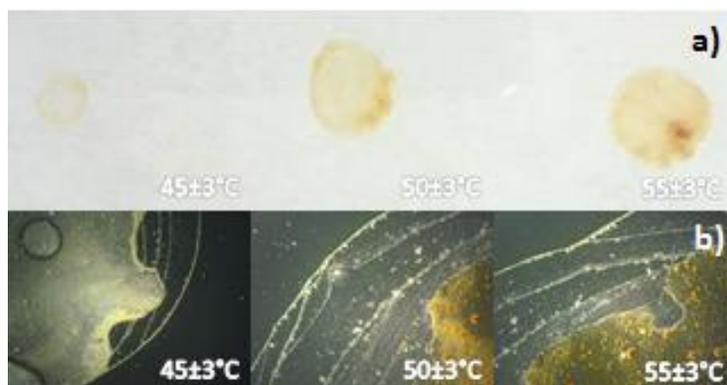


Figura 20. Huellas de secado de la tinta L2 sobre substratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 $^{\circ}$ C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.

La tinta L3 que contiene hexano, trietanolamina y nanopartículas obtenidas por vía orgánica, muestra una distribución homogénea al centro pero forma aglomerados más grandes en el aro externo de la huella de secado para todas las temperaturas probadas.

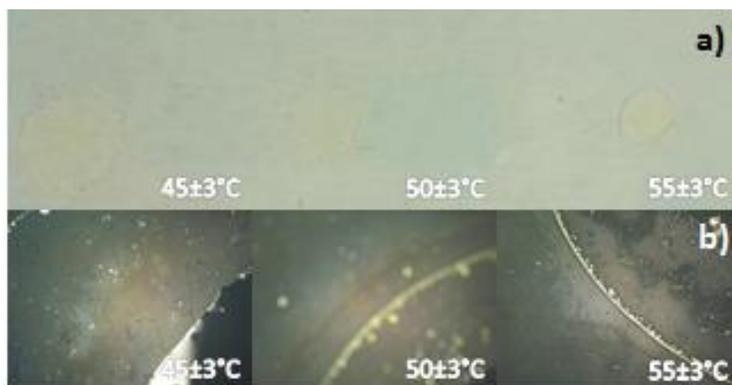


Figura 21. Huellas de secado de la tinta L3 sobre substratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 $^{\circ}$ C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.

La tinta L4 que contiene etanol y monoetanolamina combinada con nanopartículas obtenidas por vía orgánica, tiene patrones de secado constituidos por un centro homogéneo y círculos concéntricos con aglomerados. Este patrón de secado se repite para todas las temperatura consideradas.

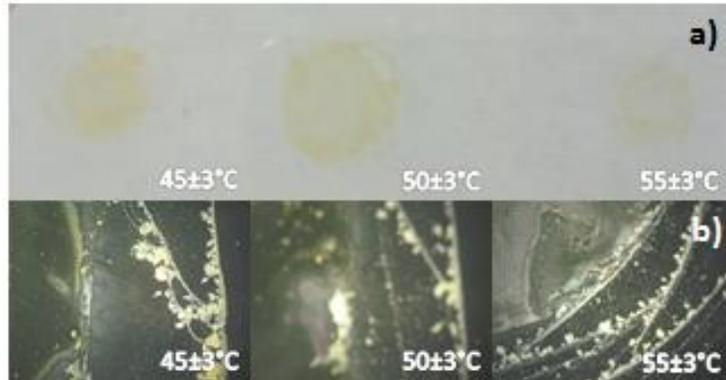


Figura 22. Huellas de secado de la tinta L4 sobre substratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 °C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.

La tinta L5 basada en alcohol isopropílico, trietanolamina y nanopartículas obtenidas por vía acuosa tiene patrones de secado con un centro uniforme y homogéneo con círculos concéntricos con una distribución uniforme entre las áreas delimitadas por los aros formados.

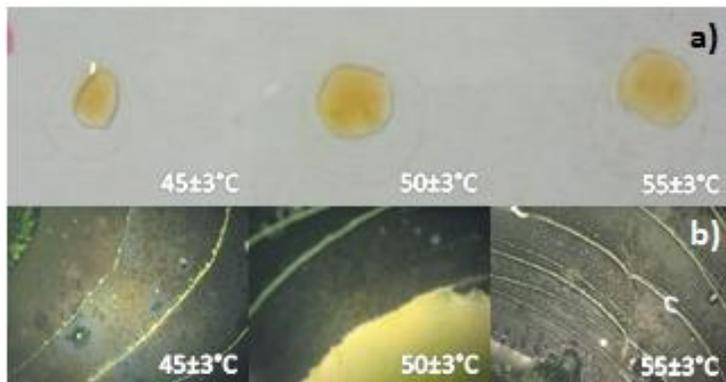


Figura 23. Huellas de secado de la tinta L5 sobre substratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 °C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.

La tinta L6 basada en hexano y etilenglicol con nanopartículas obtenidas por vía acuosa y orgánica en relación 1:1 presenta un patrón de secado con un centro y un aro exterior bien definido. En el centro se pueden observar grandes cúmulos de partículas distribuidas aleatoriamente, cuyo tamaño incrementa directamente proporcional al aumento de temperatura en el rango probado.

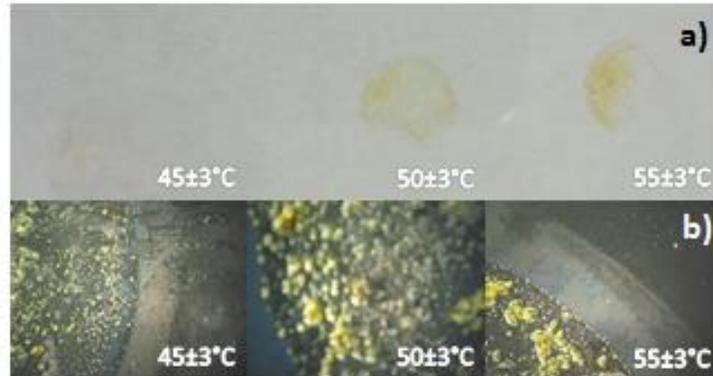


Figura 24. Huellas de secado de la tinta L6 sobre substratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 °C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.

La tinta L7 compuesta por etanol, trietanolamina y nanopartículas sintetizadas por vías acuosa y orgánica en relación 1:1, muestra patrones de secado con un centro homogéneo y 2 aros concéntricos bien definidos, en los cuales están delimitados por una mezcla de aglomerados y partículas para el que se encuentra después del centro, mientras que el aro externo está compuesto por partículas distribuidas de forma homogénea.

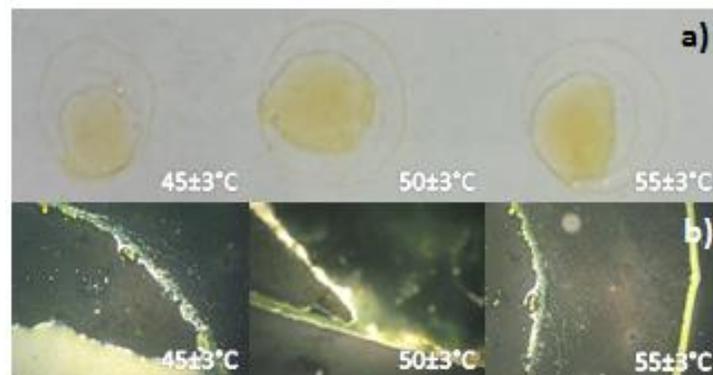


Figura 25. Huellas de secado de la tinta L7 sobre substratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 °C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.

La tinta L8 basada alcohol isopropílico, etilenglicol y nanopartículas obtenidas por vía orgánica, presenta una aglomeración de las partículas en el centro del patrón de secado, las cuales no se distribuyen de manera uniforme, generando patrones con relieves muy marcados que pueden afectar las características superficiales al emplearlos en los procesos de impresión

y no garantiza la formación de películas uniformes. Estos patrones se repiten para todo el rango de temperaturas estudiado.

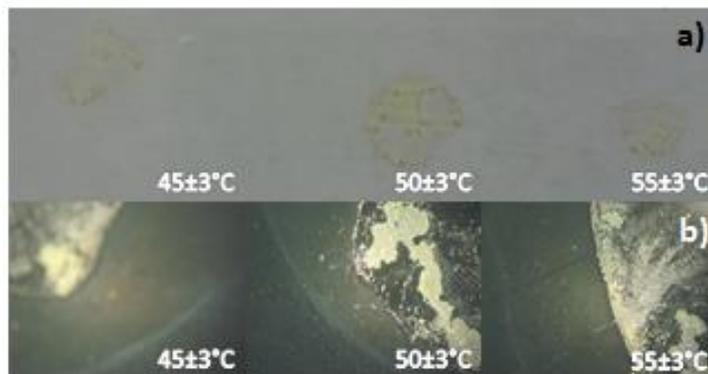


Figura 26. Huellas de secado de la tinta L8 sobre substratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 °C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.

La tinta L9 que contiene hexano y monoetanolamina con adiciones de nanopartículas obtenidas por vía acuosa presenta patrones de secado con el menor número de círculos concéntricos y al centro se observa una capa uniforme de partículas y una única región de alta concentración de partículas cuyo tamaño disminuye al aumenta la temperatura.

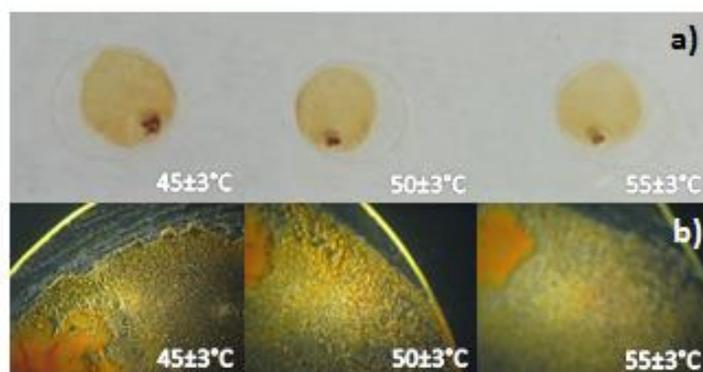


Figura 27. Huellas de secado de la tinta L9 sobre substratos de vidrio a 45, 50 y 55 \pm 3 °C (a) e imágenes de microscopía óptica (b) a 200x.

A partir de los resultados anteriores, se puede evidenciar que en la mayor parte de las tintas se logró invertir el efecto del aro de café, ya que la mayor concentración de partículas se encuentra al centro de la huella de secado. Siendo la tinta L8 la menos adecuada para ser

empleada en los procesos de impresión, mientras que la tinta L9 por sus características es la más prometedora para la impresión de películas, ya que la mayoría de las partículas tienden a concentrarse en el centro de la huella de secado dejando una película aparentemente uniforme con una acumulación ligeramente mayor en una porción central de la huella de secado que se puede mejorar aumentando la temperatura o disminuyendo la concentración de monoetanolamina (compuesto con mayor temperatura de evaporación). Estas diferencias en los patrones de las huellas de secado son atribuidas directamente a los diferentes solventes empleados en las composiciones de las tintas. En general, se puede observar que las tintas que contienen monoetanolamina tienden a formar huellas de secado más uniformes, mientras que las que contienen etilenglicol tienden a formar más aglomerados y las que contienen trietanolamina muestran la tendencia a formar una mayor cantidad de aros concéntricos, pero al interior del aro se observa una superficie uniforme.

4.4.3 Caracterización superficial mediante MEBEC de las películas impresas con tintas semiconductoras sobre sustratos poliéster

Después de procesar las tintas, se procedió a realizar la impresión sobre sustratos de poliéster obteniendo películas con las características superficiales que se muestran a continuación.

Las películas impresas con las tintas semiconductoras son totalmente transparentes e indistinguibles unas de otras a simple vista (Figura 28) sin embargo al ser analizadas mediante MEBEC se pudo definir que las películas impresas con la tinta L1 muestra una superficie uniforme, no presenta porosidad aparente, es continua y homogénea, cuando se observan a magnificaciones de 500x. Sin embargo, las imágenes a altas magnificaciones (4000x) revelan una topografía continua, libre porosidad pero rugosa, debido a la formación de pequeños cúmulos, lo cual no es una limitante para su aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos, ya que un tratamiento de recocido (annealing) reduce significativamente la rugosidad de este tipo de materiales. La rugosidad observada se debe al solvente (etilenglicol) de alta viscosidad ($1.61 \text{ mPa}\cdot\text{s}^2$) y alto punto de ebullición (197°C). Mediante el tratamiento térmico se espera eliminar los residuos de los solventes dejando únicamente la capa de nanopartículas de CdS.



Figura 28. Fotografía de poliéster (substrato) con una película impresa con la tinta L9.

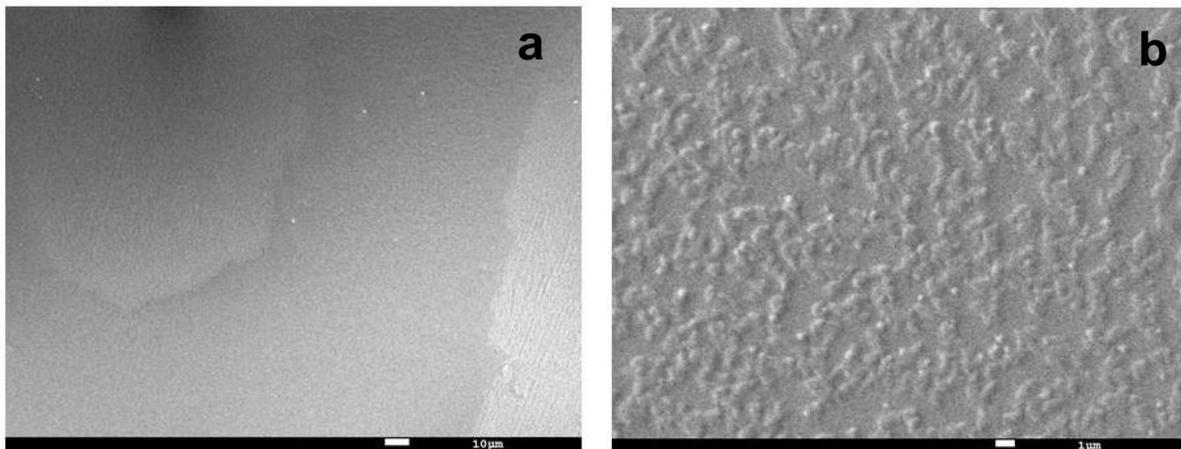


Figura 29. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L1.

Las películas impresas con la tinta L2 muestran una superficie más uniforme que la L1, no presenta porosidad aparente, es continua y homogénea, aunque se observan pocos cúmulos cuando se observan a magnificaciones de 500x. Las imágenes a altas

magnificaciones (4000x) revelan una topografía continua, libre porosidad y con baja rugosidad. En estas condiciones la película, por sus características morfológicas, puede ser apta para su aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos sin necesidad de tratamientos adicionales.

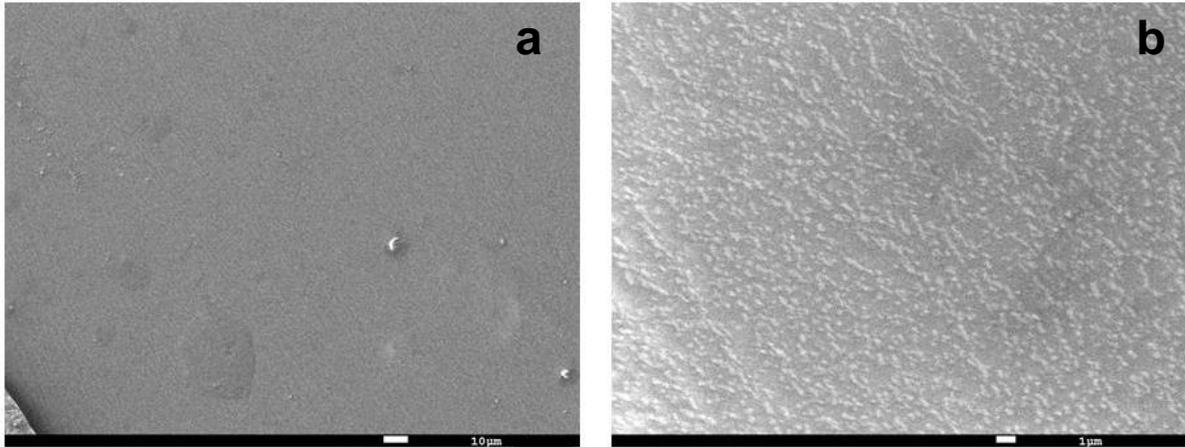


Figura 30. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L2.

Las películas impresas con la tinta L3 muestra una superficie poco uniforme, con poca continuidad y presencia de cúmulos extensos cuando se observan a magnificaciones de 500x. Las imágenes a altas magnificaciones (4000x) muestran una topografía continua, con la presencia de cúmulos grandes y topografía poco adecuada para su aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos.

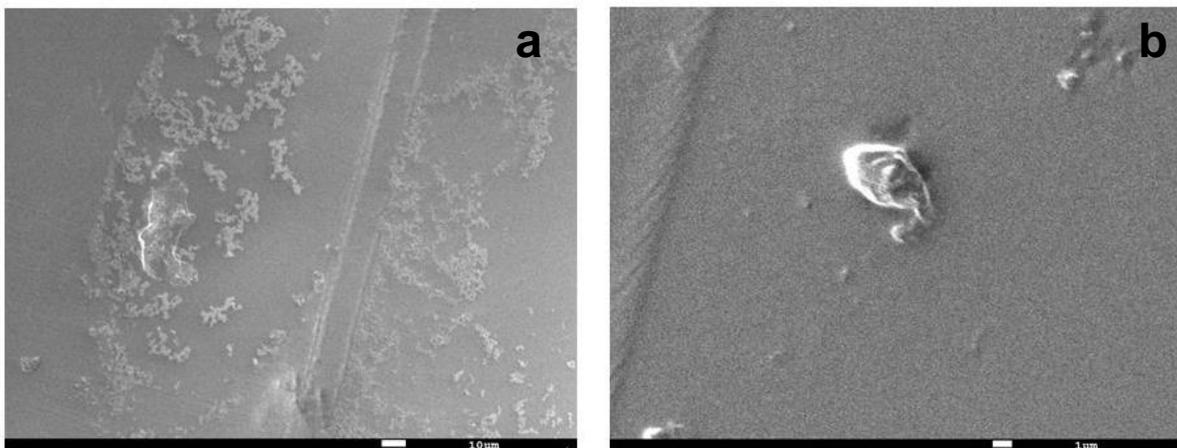


Figura 31. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L3.

Las películas impresas con la tinta L4 muestran una superficie más uniforme que la L3, pero presenta defectos asociados al proceso de impresión depositándose cúmulos de gran tamaño dispuestos de manera organizada, las zonas aledañas a estos cúmulos por otra parte parece ser continua y homogénea cuando se observan a magnificaciones de 500x. Las imágenes observadas a altas magnificaciones (4000x) muestran una topografía continua, libre porosidad con baja rugosa y formación de islas pequeñas homogéneamente distribuidas. En estas condiciones la película no puede ser utilizada en dispositivos debido a sus características mostradas a magnificaciones bajas, sin embargo, a altas magnificaciones presenta una morfología adecuada para estas aplicaciones.

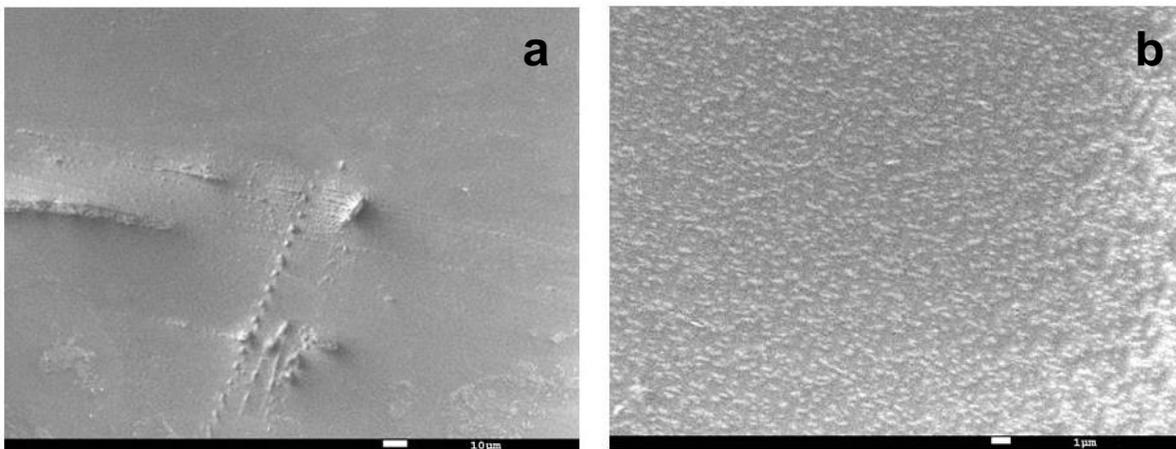


Figura 32. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L4.

Las películas impresas con la tinta L5 revelan una superficie no uniforme, presenta grandes poros provocados por la contracción del solvente (trietanolamina, viscosidad: 934 mPa·s y densidad: 1.124 g/cm³), aunque es relativamente continua cuando es observada a magnificaciones de 500x. Las imágenes a altas magnificaciones (4000x) revelan una topografía mucho más continua, libre porosidad y con baja rugosidad. Una alternativa para su aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos, puede ser un proceso de recocido para disminuir la cantidad de poros y se genere una superficie más uniforme.

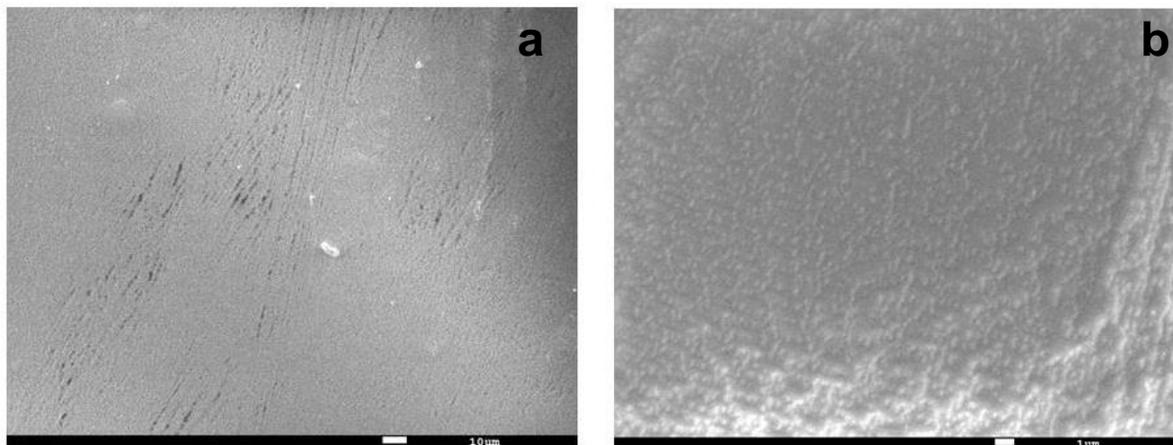


Figura 33. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L5.

Las películas impresas con la tinta L6 muestra una superficie poco uniforme, con defectos de gran tamaño con poca homogeneidad y gran rugosidad observadas a magnificaciones de 500x. Se observa que a magnificaciones altas (4000x) las películas conservan la topografía mostrada a magnificaciones más bajas (500x) por lo que es poco recomendable su uso en aplicaciones electrónicas.

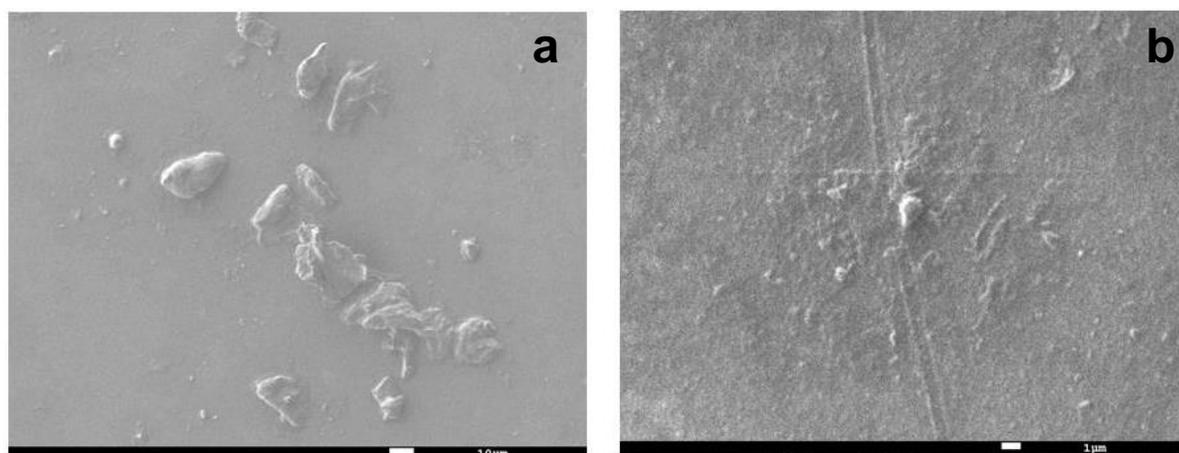


Figura 34. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L6.

Las películas impresas con la tinta L7 muestran a magnificaciones de 500x una superficie sumamente discontinua, presentan defectos y una topografía no apta para aplicaciones en electrónica y es asociado a la presencia de trietanolamina que tiene una viscosidad y un punto de ebullición alto que al secarse se contrae dejando islas de gran tamaño

que coincide en su perímetro con el material aledaño (Figura 35a). Este comportamiento es más evidente en las imágenes a mayor magnificación (4000x).

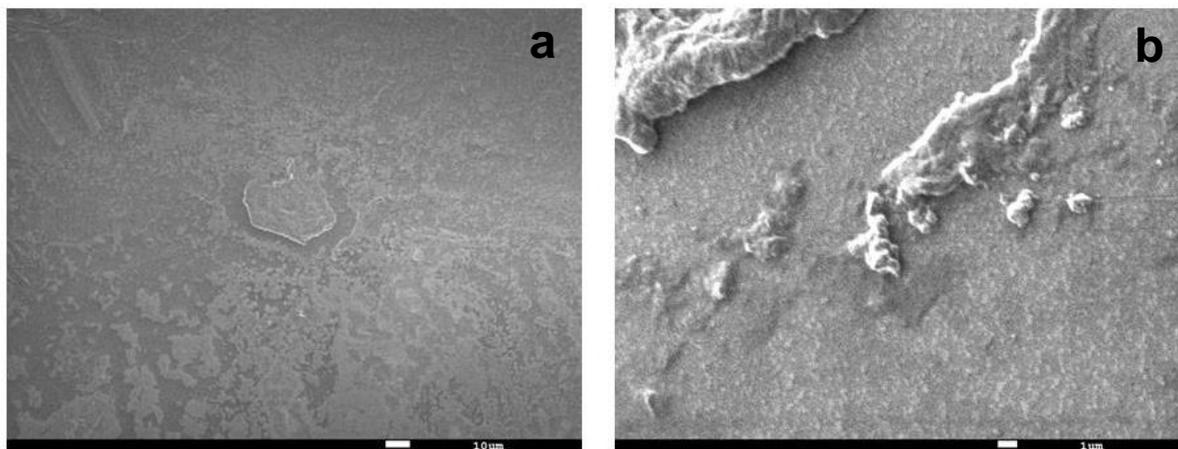


Figura 35. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L7.

Las películas impresas con la tinta L8 muestran una superficie poco uniforme, discontinua y no homogénea, con la presencia de cúmulos de gran tamaño al ser observado a magnificaciones de 500x. Las imágenes a altas magnificaciones (4000x) revelan que esta topografía se conserva y se evidencian la formación de islas de aglomerados. Esto muestra que las películas impresas con la tinta L8 tienen la topografía menos deseada, lo cual se debe a la tendencia a formar aglomerados de algunas tintas que contienen etilenglicol y sus nanopartículas de CdS producidas por la vía orgánica.

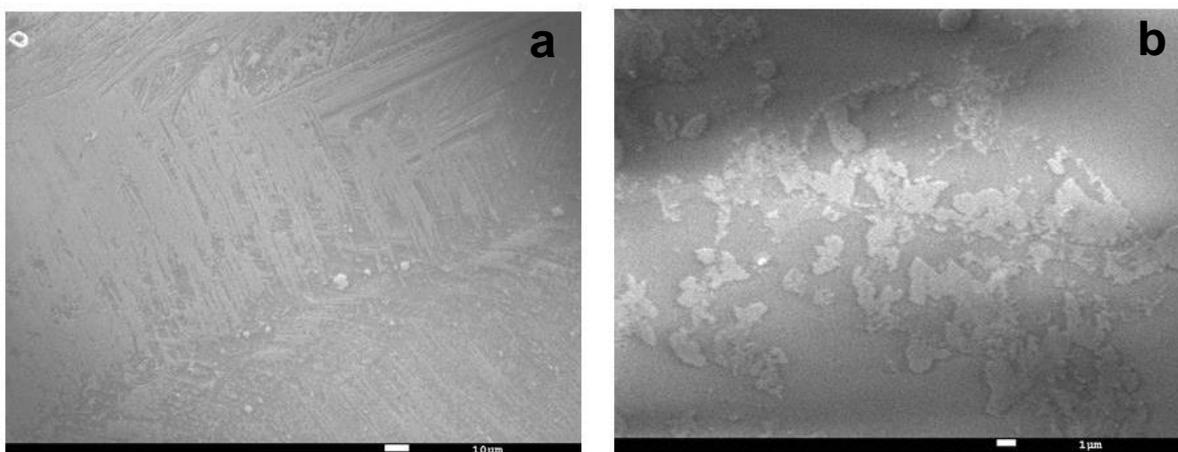


Figura 36. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L8.

Las películas impresas con la tinta L9 muestran superficies más uniformes, no presentan porosidad aparente, son continuas y homogéneas cuando se observan a magnificaciones de 500x. Las imágenes a altas magnificaciones (4000x) revelan una topografía continua y libre porosidad con baja rugosidad, por lo que, en estas condiciones la película presenta características morfológicas deseables para su aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos sin necesidad de tratamientos adicionales.

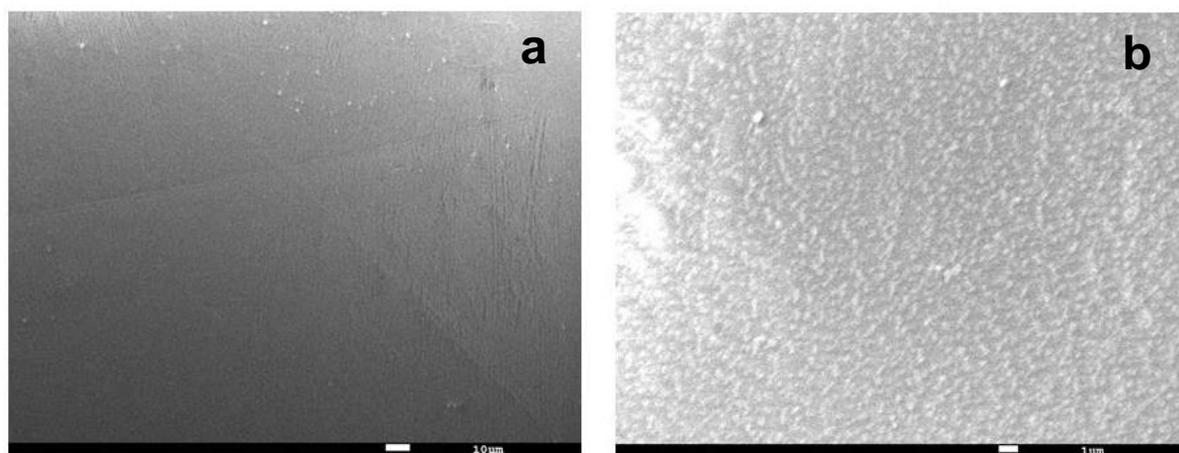


Figura 37. Imagen de MEBEC a 500 x (a) y 4000 x (b) de la película impresa con la tinta L9.

A partir de los resultados anteriores, se puede evidenciar que se logró invertir el efecto del aro de café para todas las tintas semiconductoras, ya que la mayoría de las películas producidas presentan características superficiales apropiadas para ser utilizadas en el desarrollo de los dispositivos electrónicos propuestos. Cabe mencionar, que algunas de las películas impresas requieren tratamientos adicionales (recocido) después de su impresión para poder ser candidatas para las aplicaciones consideradas y existe una menor cantidad de películas no aptas para esta aplicación. Siendo, la tinta L8 la menos adecuada para ser empleada en los procesos de impresión, mientras que la tinta L9 es la más prometedora por sus características superficiales. En general, se puede observar que las películas procesadas a partir de las tintas semiconductoras de CdS forman películas uniformes que al secarse pueden modificar sus características superficiales corroborando que las que contienen monoetanolamina tienden a formar películas con mejores propiedades, mientras que las que contienen etilenglicol tienden a formar más aglomerados y las que contienen trietanolamina muestran la tendencia a formar una mayor cantidad de depósitos o aglomerados que resulta en la formación de películas

discontinuas y con características poco deseadas para las aplicaciones en dispositivos electrónicos.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

- Se logró procesar nanopartículas de CdS por dos vías: acuosa y orgánica.
- Se caracterizaron las propiedades químicas, morfológicas, ópticas y determinación del ancho de banda prohibida de nanopartículas de CdS obtenidas por las vías acuosa y orgánica, encontrando que sus propiedades son adecuadas para su potencial aplicación en dispositivos electrónicos activos.
- Se logró procesar tintas basadas en suspensiones acuoso-orgánicas con nanopartículas semiconductoras obtenidas por crecimiento en solución en medios acuoso y orgánico, las cuales se aplicaron en el procesamiento de películas mediante la técnica de impresión por inyección.
- Se procesaron exitosamente películas delgadas semiconductoras de CdS nanoestructurado mediante la técnica de impresión por inyección utilizando tintas semiconductoras obtenidas.
- Se determinaron las características superficiales de las películas impresas y por sus características se identificaron potenciales aplicaciones en el desarrollo de dispositivos electrónicos activos como transistores de película delgada o celdas solares.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Yat Li, Fang Qian, Jie Xiang, Charles M. Lieber, Nanowire electronic and optoelectronic devices, *Materials Today*, 9 (2006) 18-27.
- [2] Ron Mancini, Understanding basic analog-Active devices, Texas Instruments, application report, SLOA026A(2000) 1-9.
- [3] G.M. Whitesides, Bartosz Grzybowski, *Science* 295 (2002) 2418–2421.
- [4] Xiangfeng Duan, Chunming Niu, Vijendra Sahi, Jian Chen, J.W. Parce, S. Empedocles, J. Goldman, *Nature* 425 (2003) 274–278.
- [5] M.C. McAlpine, R.S. Friedman, Song Jin, Keng-hui Lin, Wayne U. Wang, C.M. Lieber, *Nano Lett.* 3 (2003) 1531–1535.
- [6] I. Nausieda, K.K. Ryu, D.D. He, A.I. Akinwande, V. Bulovic, C.G. Sodini, Dual threshold voltage organic thin-film transistor technology, *IEEE Trans. Electron Devices*, 57 (2010) 3027–3032.
- [7] Michael R. Pérez, Israel Mejia, Ana L. Salas-Villaseñor, Harvey Stiegler, Isaac Trachtenberg, Bruce E. Gnade, Manuel A. Quevedo-Lopez, Hybrid CMOS thin-film devices based on solution-processed CdS n-TFTs and TIPS-Pentacene p-TFTs, *Organic Electronics*, 13 (2012) 3045-3049.
- [8] Brody, T. Peter (November 1984). The thin film transistor - A late flowering bloom. *IEEE Transactions on Electron Devices* 31 (2011) 1614–1628.
- [9] Brody, T. Peter, "The birth and early childhood of active matrix - a personal memoir". *Journal of the SID* 4/3 (1996) 113–127.
- [10] Wager, John. OSU Engineers create world's first transparent transistor. College of Engineering, Oregon State University, Corvallis, OR: OSU News & Communication, 2003. 29 July 2007.
- [11] P. Nemeč, I. Nemeč, P. Nahalková, Y. Nemcova, F. Trojanec, P. Maly, Ammonia-free method for preparation of CdS nanocrystalline films by chemical bath deposition technique, *Thin films* 403-404 (2002) 9-12.

- [12] M. B. Orduño-López, J. J. Valenzuela-Jauregui, R. Ramírez Bon, E. Prokhorov, J. Gonzalez-Hernandez, Impedance spectroscopy studies on chemically deposited CdS and PbS polycrystalline films, *Journal of Physics and Chemistry solids* 63 (2002) 665-668.
- [13] J. J. Valenzuela-Jauregui, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan, M. Sotelo-Lerma, Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures, *Thin Solid Films* 441 (2003)104-110.
- [14] C. D. Lokhande, E. H. Lee, K. D. Jung, Q. S. Joo, Ammonia-free chemical bath method for deposition of microcrystalline cadmium selenide films, *Materials chemistry and physics* 91 (2005) 200-204.
- [15] R. Ochoa-Landin, J. Sastre-Hernandez, O. Vigil-Galán, R. Ramírez-Bon, Chemically deposited CdS by an ammonia-free process for solar cells window layers, *Solar Energy* 84 (2010) 208-214.
- [16] A. L. Salas-Villaseñor, I. Mejía, J. Hovarth, H. N. Alshareef, D. K. Cha, R. Ramírez Bon, B. E. Gnade, M. a. Quevedo-López, Impact of gate dielectric in carrier mobility in low temperature chalcogenide thin film transistors for flexible electronics, *Electrochemical and Solid State Letters* 13 (2010) H313-H316.
- [17] G. Arreola-Jardón, L. a. González, L. A. García-Cerda, B. Gnade, M. A. Quevedo-López, R. Ramírez-Bon, Ammonia-free chemically deposited CdS films as active layers in thin film transistors, *Thin Solid Films* 519 (2010) 517-520.
- [18] Jolke Perelaer, Patrick J. Smith, Dario Mager, Daniel Soltman, Steven K. Volkman, Vivek Subramanian, Jan G. Korvinkdf and Ulrich S. Schubert, Printed electronics: the challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials, *Journal of Material Chemistry* 20 (2010) 8446–8453.
- [19] Madhusudan Singh, Hanna M. Haverinen, Parul Dhagat, and Ghassan E. Jabbour, Inkjet printing—process and Its applications, *Advanced Materials* 22 (2010) 673–685.
- [20] J. Perelaer, P. J. Smith, E. van den Bosch, S. S. C. van Grootel, P. H. J. M. Ketelaars, U. S. Schubert, Droplet tailoring using evaporative inkjet printing, *Macromol. Chem. Phys.* 210 (2009) 495.

- [21] Dan Soltman and Vivek Subramanian, Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect, *Langmuir* 24 (2008) 2224-2231.
- [22] Sunho Jeong, Hae Chun Song, Won Woo Lee, Sun Sook Lee, Youngmin Choi, Wonil Son, Eui Duk Kim, Choon Hoon Paik, Seok Heon Oh, and Beyong-Hwan Ryu, Stable aqueous based Cu nanoparticle ink for printing well-defined highly conductive features on a plastic substrate, *Langmuir* 27 (2011) 3144–3149.
- [23] M.I. Pech-Canul, R.N. Katz, And M.M. Makhlof. Optimum parameters for wetting silicon carbide by aluminum alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 31^a (2000) 565–572.
- [24] Garcia-Cebadera A.R. Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales. (Tesis licenciatura inédita). Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química. Universidad Carlos III de Madrid (2010).
- [25] Oliver Morton. Solar energy: A new day dawning?: Silicon Valley sunrise., *Nature* 443 (2006) 19-22.
- [26] Madigan, C. F.; Hebner, T. R.; Sturm, J. C.; Register, R. A.; Troian, S. Lateral dye distribution whit ink-jet dye doping of polymer organic light emitting diodes. *Materials Research Society: Warrendale, MRS Symp. Proc* 624 (2000) 123.
- [27] D. Cohen. Earth's natural wealth: an audit, *New Sci.* 2605 (2007) 34-41.
- [28] Singh V.; Chauhan P. Synthesis and structural properties of wurtzite type CdS nanoparticles, *Chalcogenide. Lett.* 6 (2009) 421–426.
- [29] Srinivasa-Rao B.; Rajesh-Kumar B.; Rajagopal-Reddy V.; Subba-Rao T. Preparation and Characterization of CdS nanoparticles by chemical co-precipitation technique, *Chalcogenide. Lett.* 8 (2011) 177–185.
- [30] Junkermeier C. E.; Lewis J. P.; Bryant G. W. Amorphous nature of small CdS nanoparticles: molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 125323-1- 125323-8.
- [31] Frenzel, J. Structural, electronic and optical properties of cadmium sulfide nanoparticles (Tesis Doctoral inédita). Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften. Institut für Physikalische Chemie. (2007).

- [32] Mazumder S.; Dey R.; Mitra M. K.; Mukherjee S.; Das G. C. Review: biofunctionalized quantum dots in biology and medicine, *J. Nanomaterials*, 815734 (2009) 1-17.
- [33] M. A. Mahdi, Z. Hassan, S. S. Ng, J. J. Hassan, and S. K. Mohd Bakhori, Structural and optical properties of nanocrystalline CdS thin films prepared by microwave-assisted chemical bath deposition, *Solid Thin Films*, 520 (2012) 3477–3484.
- [34] Abdilahzadeh A.; Ghodsi F. E. Growth, characterization, and studying of sol-gel derived CdS nanocrystalline thin films incorporated in polyethyleneglycol: effect of post-heat treatment, *Sol. Ener. Mat. Sol. C.* (2012) 249–262.
- [35] Kalasad M. N.; Rabinal M. K.; B. G. Mulimani. Facile synthesis of bioconjugated fluorescent CdS nanoparticles of tunable light emission, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43 (2010) 305301–305308.
- [36] Niithyaja B., Vishnu K., Mathew S., Radhakrishnan P, and Nampoori P.N., Studies on CdS nanoparticles prepared in DNA and bovine serum albumin based biotemplates, *J, Appl. Phys.*, 112 (2012) 064704-1-064704-6.
- [37] Rakesh K. Singhal, Mary E. Anderson, and Alton Meister., Glutathione, a first line of defense against cadmium toxicity, *FASEB J.* 1 (1987) 220-223.
- [38] Federal Research in Progress (FEDRIP), Cadmium: 3- Health effects, 2012
- [39] K.G. Li, J.T. Chen, S.S. Bai, X. Wen, S.Y. Song, Q. Yu, J. Li, Y.Q. Wang, Intracellular oxidative stress and cadmium ions release induce cytotoxicity of unmodified cadmium sulfide quantum dots. *Toxicology in Vitro* 23 (2009) 1007–1013.
- [40] Yen HJ, Hsu SH, Tsai CL., Cytotoxicity and immunological response of gold and silver nanoparticles of different sizes. *Small* 5 (2009) 1553–1561.
- [41] Yin Y.; Xu X.; Ge X.; Xia C.; Zhang Z. Synthesis of cadmium sulfide nanoparticles in situ using γ -radiation, *Chemical Communication*, 16 (1998) 1641-1642.
- [42] Chen Li, Zengtao Liu and Yong Yang. The selective synthesis of single-crystalline CdS nanobelts and nanowires by thermal evaporation at lower temperature. *Nanotechnology* 17 (2006) 1851-1857.

- [43] Amir Abbas Rafatia, Ahmad Reza Afraz Borujenia, Mojgan Najafib, Ahmad Bagheria. Ultrasonic/surfactant assisted of CdS nano hollow sphere synthesis and characterization. *Materials characterization*, 62 (2011) 94-98.
- [44] Kaur, M. Synthesis and characterization of CdS/Sio₂ Core/shell nanoparticles doped whit silver (Tesis Maestría inédita). School of Physics and Material Science. Thapar University. (2009).
- [45] Shancheng Yan, Yi Shi, Bin Zhao, Tao Lu, Dong Hu, Xin Xu, Jiansheng Wu, Jingsong Chen. Hydrothermal synthesis of CdS/functionalized graphene sheets nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds* 570 (2013) 65–69.
- [46] Nagarajan R.; Hatton T. A. *Nanoparticles:synthesis, stabiulization, passivation and functionalization*, American chemical society, Washington, U. S. A., 2008.
- [47] A. L. Leal-Cruz, A. Vera-Marquina, D. Berman-Mendoza, C. Villa Velazquez-Mendoza, I. E. Zaldívar-Huerta, L. A. García-Delgado, A. García-Juárez, R. Gómez-Fuentes, and A. G. Rojas-Hernández, Microstructural and optical characterization of highly stable nanospheres of crystalline CdS via selective approach, *Optical Material Express*, 4 (2014) 129-141.
- [48] Bora Yoon, Hyora Shin, Eun-Mi Kang, Dae Won Cho, Kayeong Shin, Hoeil Chung, Chan Woo Lee, and Jong-Man Kim. Inkjet-Compatible Single-Component Polydiacetylene Precursors for Thermochromic Paper Sensors. *Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 4527–4535.
- [49] Cuadros-Moreno A., Casañas Pimentel R., San Martín-Martínez E., Yañes Fernandez J. Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas. *Lat. Am. J. Phys. Educ.* 8 (2014) 4314(1)–4314(5).
- [50] Cabrera Aguilar R. Obtención y caracterización de recubrimientos de sialon mediante RF sputtering. (Tesis licenciatura inédita). Departamento de Materiales y Metalurgia. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. (2007).
- [51] G. Ledoux, J. Gong, and F. Huisken. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement. *Applied Physics Letters* 80 (2002) 25 4834 – 4836.

[52] Maxim A. Nasalevich, Ekaterina A. Kozlova, Tatyana P. Lyubina and Alexander V. Vorontsov. Photocatalytic oxidation of ethanol and isopropanol vapors on cadmium sulfide. *Journal of Catalysis* 287 (2012) 138–148.