

Proceso de Impresión por Inyección Piezoeléctrica de Tintas de Ag y MoO₃, Enfocado a su Aplicación en Celdas Solares Orgánicas

Piezoelectric Inkjet Printing Process of Ag and MoO₃ Inks, Focused on Its Application in Organic Solar Cells

S. I. Garduño^{a,*}, C. Santos Hernández^b, F. C. Sánchez Vargas^b, M. I. Reyes Valderrama^b
V. Rodríguez Lugo^b, M. Estrada^c

^a Investigador por México CONAHCYT-UAEH, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^b Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^c Sección de Electrónica del Estado Sólido, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, 07360, Ciudad de México, México.

Resumen

Recientemente, la tecnología de impresión ha ofrecido una herramienta fundamental para el desarrollo de celdas solares fabricadas con materiales sustentables y sobre sustratos flexibles. Sin embargo, persisten diferentes retos por superar para mejorar el desempeño de estos dispositivos optoelectrónicos, como el control en la uniformidad del área impresa mediante los diferentes factores que influyen en el proceso. Por tales motivos, en este trabajo se estableció un proceso básico para la impresión por goteo sobre demanda (DoD) de tintas comerciales de plata (Ag) y de trióxido de molibdeno (MoO₃), formando directamente patrones con diferentes resoluciones. Esto se consiguió al aplicar una configuración del equipo de impresión que permite un modo DoD continuo, uniforme y repetible, además de las condiciones apropiadas durante el proceso y posterior a este, y las caracterizaciones de algunas de sus propiedades. Derivado de este estudio, se dispone de una secuencia tecnológica general para mejorar los patrones impresos de Ag y MoO₃ y su potencial aplicación en celdas solares orgánicas.

Palabras Clave:

Impresión por inyección piezoeléctrica de tinta, Goteo sobre demanda, Imprimibilidad, Plata impresa, Trióxido de molibdeno impreso.

Abstract

Recently, printing technology has offered a fundamental tool for the development of solar cells fabricated with sustainable materials and on flexible substrates. However, different remaining challenges must be overcome to improve the performance of these optoelectronic devices, such as controlling the uniformity of printed area through the different factors that influence the process. For these reasons, in this work a basic procedure was established for drop on demand (DoD) printing of commercial silver (Ag) and molybdenum trioxide (MoO₃) inks, directly forming patterns with different resolutions. This was achieved by applying a printing equipment configuration that allows a continuous, uniform and repeatable DoD mode, in addition to the appropriate in-process and post-process conditions, and characterizations of some properties. As a result of this study, a general technological sequence is available to improve the printed patterns of Ag and MoO₃ and their potential application in organic solar cells.

Keywords:

Piezoelectric inkjet printing, Drop-On-Demand, Printability, Printed silver, Printed molybdenum trioxide.

1. Introducción

Diferentes grupos de investigación han dirigido esfuerzos importantes al estudio de la técnica de impresión por inyección de tinta (IJP), esto debido a las ventajas que ofrece en cuanto a la fabricación de dispositivos semiconductores de película delgada a baja temperatura (<200° C), con secuencias de fabricación sustentables, menores costos y escalabilidad de producción a través de la definición directa de materiales en diseños predefinidos; es decir, sin la necesidad de aplicar procesos de fotolitografía o el uso de mascarillas mecánicas, como en aquellos métodos que requieren condiciones de depósito en alto vacío (Park *et al.*, 2019). Estas

ventajas hacen que la técnica de impresión sea altamente compatible con el desarrollo de electrónica flexible y transparente. Al respecto, para la fabricación de celdas solares flexibles se requieren materiales flexibles y de película delgada (≤ 100 nm), resultando en dispositivos optoelectrónicos cuyo espesor total es significativamente menor que el de su contraparte rígida, esto se logra usando sustratos flexibles y técnicas de recubrimiento en solución, como la técnica de IJP (Saravanapavanantham *et al.*, 2023). Aunque las celdas solares flexibles han alcanzado una eficiencia récord del 21.4%, esta aún es menor a la que presentan los paneles convencionales de silicio cristalino (NREL, 2024). En este sentido, su mayor ventaja consiste en la adaptabilidad a casi cualquier

*Autor para la correspondencia: salvador_garduno@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: salvador_garduno@uaeh.edu.mx (Salvador Ivan Garduño), sa472622@uaeh.edu.mx (Cecilio Santos), sa415853@uaeh.edu.mx (Flor Cecilia Sánchez), profe_5490@uaeh.edu.mx (María Isabel Reyes), venturar@uaeh.edu.mx (Ventura Rodríguez), mecuetto@yahoo.com (Magali Estrada).

superficie de forma ligera y portable, lo que representa una fuente de energía potencial para diversas aplicaciones donde las celdas solares rígidas son imprácticas (Hashemi *et al.*, 2020). De esta forma, el escalamiento de las celdas solares flexibles, que han sido fabricadas mediante la técnica de IJP, hasta el área máxima permitida por este mismo método ($21 \times 29.7 \text{ cm}^2$), dependerá de la configuración del proceso para controlar la morfología, el espesor y la uniformidad de los materiales impresos, lo cual influya en la capa activa para alcanzar su capacidad máxima de generar una fotocorriente, la reducción de las resistencias asociadas a los electrodos de contacto y, por lo tanto, un incremento en el desempeño del dispositivo fotovoltaico (Chen *et al.*, 2023). En el caso específico de las celdas solares con capa activa de materiales orgánicos (OSCs) que han sido parcialmente fabricadas al ambiente, se han reportado periodos mínimos de exposición de la capa activa de 10 min (Sacramento *et al.*, 2020), por lo que la implementación de la técnica de IJP permitiría la reducción sustancial de este tiempo de exposición al ambiente, dependiendo de la resolución, área impresa y complejidad del patrón. A pesar de las ventajas de la técnica de IJP, aún existen diferentes retos que superar en cuanto a la fabricación de dispositivos semiconductores de película delgada completamente impresos (Chen *et al.*, 2023). Uno de los más relevantes está relacionado con la descripción detallada de la secuencia tecnológica de impresión y los resultados que esta genera en cuanto a la morfología, espesor del material impreso, uniformidad sobre el área de impresión y la adherencia con el sustrato utilizado. De manera general, tales variaciones no son reportadas, aunque estas permitirían mejorar el desempeño de tales dispositivos. En este sentido, para evaluar la pertinencia de un material procesado en solución, o tinta, para su uso en impresoras de goteo sobre demanda (DoD) y el comportamiento que una gota de fluido presenta al contacto con una superficie sólida, se ha propuesto el cálculo de números adimensionales que dependen de las propiedades reológicas de la tinta (Martin *et al.*, 2008), (Fromm, 1984). Tales cantidades han incluido el número de Reynolds ($Re = v\rho a/\eta$), el número de Weber ($We = v^2\rho a/\gamma$), el número de Ohnesorge ($Oh = \sqrt{We}/Re$) y el número $Z = 1/Oh$. Estos números se determinan en función de la densidad de la tinta (ρ), su viscosidad (η) y la tensión superficial (γ), así como de la velocidad de caída (v) que adquiere una gota de fluido desde que es expulsada a partir de un inyector de tamaño definido (a).

Por otra parte, existe una gran cantidad de trabajos científicos que reportan el uso de tintas que contienen nanopartículas dispersadas de plata (Ag) como electrodos para dispositivos de película delgada y como líneas de interconexión en circuitos electrónicos (Ning *et al.*, 2017), (Salmeron *et al.*, 2014). Recientemente, se ha reportado la impresión completa de celdas solares con capa activa orgánica (OSCs), usando una tinta de nanopartículas de Ag como electrodo de contacto, por medio de impresión por inyección de tinta sobre una estructura 3D en cuatro diferentes ángulos y alcanzando una eficiencia de conversión de energía (PCE) del 2.5% (Steinberger *et al.*, 2024). Sin embargo, Steinberger *et al.* refieren que una limitante en el desempeño de las OSCs impresas es la rugosidad que presentan los electrodos de contacto impresos con la tinta de Ag, pero asocian esta magnitud únicamente con la resolución del patrón y una temperatura de secado de la tinta entre la temperatura ambiente y 90° C .

El trióxido de molibdeno (MoO_3) ha sido uno de los óxidos metálicos de transición de gran interés debido a que sus propiedades ópticas y electrónicas pueden ajustarse en función de su estequiometría (Balendhran *et al.*, 2013), (Meyer *et al.*, 2012). Se ha reportado el uso del MoO_3 como capa transportadora de huecos (HTL) en celdas solares poliméricas de estructura invertida, que también actúa como un espaciador óptico a través del mejoramiento de la absorción de fotones, alcanzando una PCE de $\sim 10\%$ con una fabricación parcial al medio ambiente (Sacramento *et al.*,

2021). A pesar de las ventajas que ofrece este material al aplicarse en dispositivos optoelectrónicos, también se ha reportado que algunos de los factores que afectan la uniformidad de patrones impresos de MoO_3 se atribuyen a la preparación previa de los materiales a utilizar, los parámetros de configuración del equipo de impresión, las condiciones aplicadas durante el proceso, las características de los tratamientos posteriores a la impresión, entre otros (Ganesan *et al.*, 2019).

En los diferentes estudios donde se han implementado patrones impresos de Ag como electrodo de contacto y/o de MoO_3 como HTL en la estructura de las OSCs, los investigadores coinciden en la importancia de caracterizar a detalle y comprender las condiciones que producen diferentes morfologías, espesores y uniformidad de los patrones impresos para optimizarlos y, en consecuencia, mejorar el desempeño del dispositivo optoelectrónico. En este sentido, se analizan los resultados sobre la rugosidad superficial, el comportamiento del espesor y la uniformidad del área impresa mediante un equipo DoD, usando tintas comerciales con nanopartículas dispersadas de Ag y MoO_3 . Esto se realizó a través del control en la preparación previa de las tintas y el equipo utilizado; además, de la configuración pertinente de la impresora, tal como la forma de onda del pulso de voltaje aplicado al cabezal de impresión, la variación del espaciamiento entre gotas (distancia entre el centro de una gota impresa y otra) o el tratamiento térmico aplicado durante o posteriormente al proceso de impresión. Como resultado de este estudio, se establece una secuencia tecnológica general que permita optimizar la impresión de los patrones de Ag y MoO_3 para su potencial implementación en celdas solares orgánicas, como electrodo de contacto (en el caso de la Ag), como HTL (en el caso del MoO_3), o como la estructura del cátodo en la OSC, en el caso de imprimirse ambos materiales.

2. Procedimiento experimental

2.1. Materiales procesados en solución

Para este estudio, se adquirieron tintas con un contenido sólido del 20% en peso de plata (Ag) y del $2.5 \pm 0.2\%$ en peso de trióxido de molibdeno (MoO_3) en forma de partículas, las cuales fueron dispersadas en una mezcla de alcano/alcohol y en etanol, respectivamente. La tinta de Ag fue adquirida de Genes Ink, mientras que la de MoO_3 de Avantama Ltd. En este último caso, el fabricante reporta que el tamaño de partícula fue medido en un rango de 10 a 40 nm. Además, las propiedades reológicas de las tintas utilizadas fueron optimizadas para su impresión por inyección piezoeléctrica, donde los fabricantes facilitan valores para la viscosidad entre 1 y 16 mPa·s, una tensión superficial de 26×10^{-3} a $36 \times 10^{-3} \text{ N/m}$, y una densidad en un rango de 0.8 a 1.07 g/cm^3 .

2.2. Configuración, proceso de impresión y tratamiento térmico

Previo a la impresión y acorde a los procesos sugeridos por (Sigma Aldrich, 2024), (Sigma Aldrich, 2021), (Li *et al.*, 2019), las tintas fueron agitadas durante 10 min a una frecuencia de 42 kHz para reducir la cantidad de partículas aglomeradas que se hubiesen formado, y fueron filtradas a través de membranas de politetrafluoroetileno de 0.2 y $0.45 \mu\text{m}$, en el caso del MoO_3 y de la Ag, respectivamente. El filtrado se realizó para evitar la obstrucción de los cartuchos cuya capacidad de expulsión de gotas es de 1 pL, como en el caso del MoO_3 , o de 10 pL, para la tinta de Ag. Además, como soporte mecánico se usaron sustratos tanto de silicio como de vidrio con un área de 6.25 cm^2 , los cuales se limpiaron previamente mediante un proceso estándar tipo RCA (Kern, 1993), generando las condiciones superficiales que favore-

cen su humectación con las tintas.

Utilizando un equipo de impresión DIMATIX (modelo DMP-2800) que opera por goteo sobre demanda (DoD), se imprimieron patrones cuadrados de 1 cm² para la Ag y de 0.25 cm² para el MoO₃. Durante este proceso se configuró una diferencia de temperatura entre el soporte de la impresora y el cartucho (ΔT) de 2° C para la tinta de MoO₃, mientras que para la Ag se estableció una diferencia de 15°, 20° y 25° C. Con una altura fija de 1 mm entre la superficie del sustrato y el inyector del cartucho, se imprimió sólo una capa de ambos materiales para diferentes valores de la distancia entre el centro de una gota impresa y el centro de la gota aledaña o espaciamento entre gotas (DS). Así, al configurar un DS con valores entre 15 y 100 μm , se obtuvieron diferentes resoluciones en los patrones impresos para cada tinta utilizada.

Acorde a la configuración del equipo descrita en (Garduño *et al.*, 2021), para lograr una expulsión de gotas de tinta de manera continua, uniforme y repetible se eligió un solo inyector de los 16 disponibles del cartucho; además, se eliminaron los ciclos de limpieza para reducir la probabilidad de obstrucción de los inyectores debido a distintos mecanismos (Dressaire and Sauret, 2017) y mejorar los patrones impresos en cuanto a su uniformidad, rugosidad superficial y homogeneidad del espesor sobre el área impresa. Finalmente, los patrones impresos de MoO₃ fueron tratados térmicamente a 90 \pm 1° C por 10 min en un horno convencional de convección Stabli-Therm, modelo OV-8A, en un ambiente de nitrógeno. Mientras que, para los patrones impresos de Ag, el recocido se realizó en una parrilla eléctrica IKA, modelo RET control-visc, a una temperatura de 150 \pm 1° C durante 45 min. Este incremento en temperatura y tiempo para los patrones de Ag se debe al uso de sustratos de vidrio donde se imprimió la tinta, y a un proceso de sinterización que permita tanto la reducción de residuos orgánicos asociados a la mezcla de alcano/alcohol, como al incremento de su conductividad (Ning *et al.*, 2017).

2.3. Caracterización de los patrones impresos

Mediante un microscopio óptico compuesto Velaquin, modelo VE-146, y una retícula ocular milimétrica, se midió el área cuadrada de los patrones impresos con las tintas de Ag y MoO₃. El espesor promedio para cada condición de DS configurada fue obtenido con un elipsómetro de ángulo variable, modelo L116S300, midiendo su valor en tres puntos diferentes del patrón, bajo dos diferentes longitudes de onda (λ), una de 632 nm y la otra de 824 nm. Además, para obtener la rugosidad superficial que producen las diferentes condiciones de DS, se usó un microscopio de fuerza atómica (AFM) Pico+, modelo SPM II, en el modo de semicontacto, a una frecuencia de barrido del visualizador molecular de 0.9 \pm 0.1 Hz y manteniendo los patrones impresos en una atmósfera al aire. De esta forma, las micrográficas correspondientes fueron adquiridas con puntas de prueba convencionales de silicio, cuya constante de elasticidad tiene un valor entre 1 \times 10⁻⁹ y 5 \times 10⁻⁹ N/m y una frecuencia de resonancia de 75 kHz.

3. Análisis y discusión de los resultados obtenidos

La Figura 1a describe algunos de los mecanismos físicos que afectan el comportamiento de una gota que impacta la superficie del sustrato donde ha sido impresa, indicando que las propiedades reológicas de las tintas usadas cubren aquellos criterios relacionados a esta interacción y que han sido propuestos en (Shiaffino and Sonin, 1997). Como se puede observar en este esquema, la posición tanto de la tinta de Ag como de MoO₃ indican que tanto la dispersión de las gotas de tinta sobre la superficie del sustrato, como la resistencia a esta, solo se debe a la inercia de caída y su velocidad al momento del impacto. La diferencia de viscosidad de

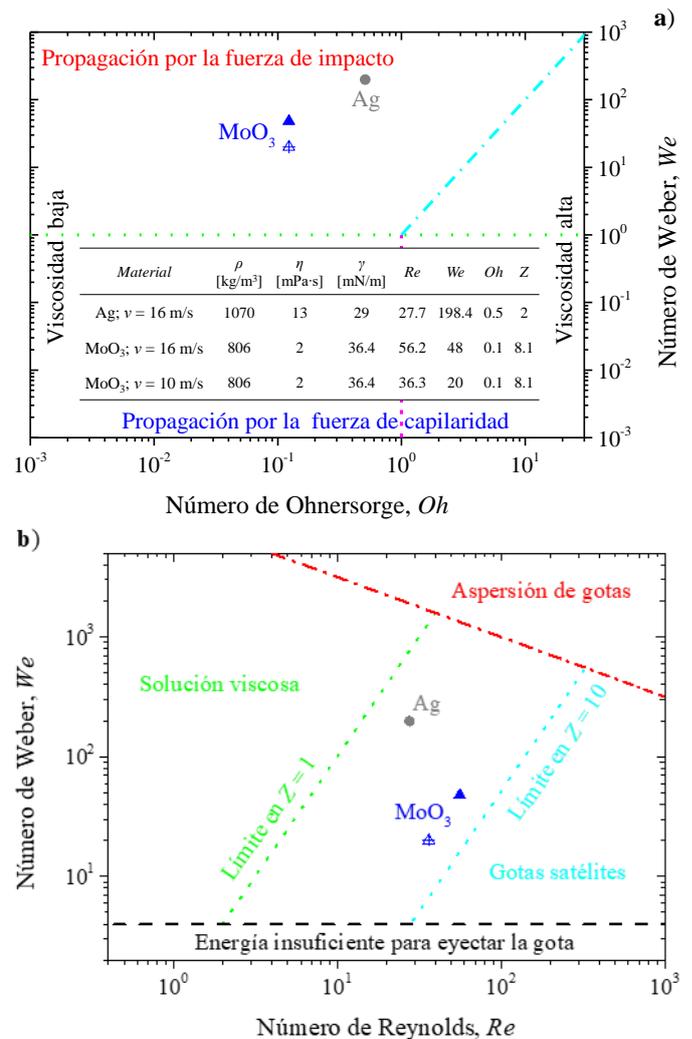


Figura 1: a) Esquema que representa las interacciones de una gota que impacta sobre una superficie sólida, en función de las propiedades reológicas de la tinta, exhibiendo que la propagación de las gotas de Ag y MoO₃ es dominada por la fuerza de impacto. b) Mapa de imprimibilidad con las posiciones de las tintas usadas, que representa una predicción sobre el mecanismo de formación y expulsión de las gotas mediante un equipo de impresión por DoD.

ambas tintas también influye significativamente en la propagación de las gotas sobre la superficie, esto debido a que un menor número de Weber (We) para el MoO₃ indica un mayor efecto de la capilaridad, en comparación con la tinta de Ag. La Tabla insertada en la Figura 1a enlista tanto las propiedades reológicas de las tintas usadas, como los números adimensionales correspondientes; es decir, el número de Reynolds (Re), el número We y el número de Ohnesorge (Oh), los cuales posicionan al material en el esquema de interacción entre la gota y el sustrato (Shiaffino and Sonin, 1997) y en el mapa de imprimibilidad (Derby and Reis, 2003). La Figura 1b representa la imprimibilidad de una tinta, donde se observa que los materiales empleados se ubican en la región central, indicando que sus propiedades reológicas cumplen con los criterios físicos de expulsión de gotas propuestos en (Derby and Reis, 2003); es decir, que el valor del número adimensional $Z = 1/Oh$ está en el rango entre $1 < Z < 10$. En este sentido, esta proyección sugiere que la magnitud de la fuerza inercial puede superar la relación entre la viscosidad y la tensión superficial del fluido en el inyector para ser expulsado ($Z > 1$), además de prevenir algunos efectos secundarios en el proceso de impresión, como la formación de gotas de menor volumen que siguen a la gota principal expulsada (gotas satélites, cuando $Z > 10$), o la aspersión de la

tinta en la superficie del sustrato debida al impacto ($\sqrt{We}^4 \sqrt{Re} = 100$). Además, cabe resaltar la relevancia de la viscosidad de una tinta para su imprimibilidad debido a que los números adimensionales correspondientes a ambas tintas las posicionan en los límites opuestos de la región de imprimibilidad; es decir, la tinta de Ag está cerca del límite donde $Z = 1$ y también se aumenta la probabilidad de presentar salpicaduras, mientras que el MoO₃ se aproxima a la condición de $Z = 10$, haciendo más probable la presencia de gotas satélite. Por último, en ambos gráficos de la Figura 1 también se muestran los resultados correspondientes a la tinta comercial de MoO₃ correspondientes a valores de velocidad de caída de la gota (v) de 10 y 16 m/s, cuyas posiciones no modifican su imprimibilidad, pero podrían generarse diferencias en la interacción entre el fluido que impacta la superficie sólida.

La membrana piezoeléctrica en los cartuchos es la principal responsable de la expulsión de gotas desde el inyector y esta es estimulada a partir de una señal eléctrica, la cual se denomina forma de onda (WF). En este sentido, dependiendo de las propiedades reológicas de la tinta a imprimir, se debe configurar una WF que optimice el desempeño de la formación y expulsión de gotas, permitiendo así, controlar la magnitud de v (Garduño *et al.*, 2021). Considerando las propiedades reológicas de las tintas y su posición en los mapas de imprimibilidad y de interacción al impactar con la superficie del sustrato, se establecieron las WF como se muestra en la Figura 2. Dichas señales fueron diseñadas para la formación y expulsión continua, repetible y uniforme de las gotas de las tintas comerciales de Ag (Figura 2a), produciendo una v de 16 m/s, y de MoO₃ con una v de 16 m/s (Figura 2b) y 10 m/s (Figura 2c). Las características generales de las WF consistieron en una amplitud máxima entre 14 y 34 V, un periodo de duración de $10.9 \pm 0.9 \mu\text{s}$ y una frecuencia de expulsión de 5 kHz para la tinta de Ag y de 1 kHz para el MoO₃. Para este último caso, a consecuencia de un valor menor de η , se requirió una menor frecuencia

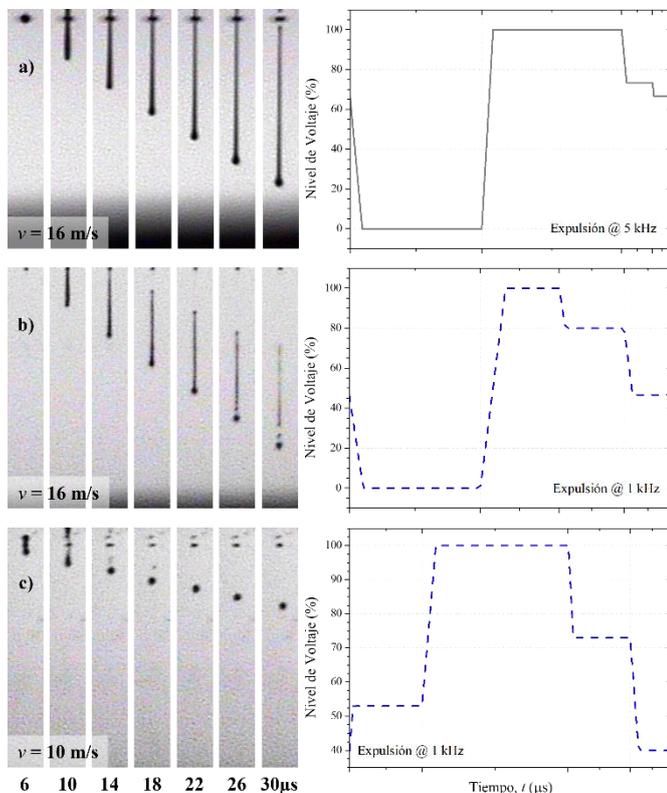


Figura 2: Procesos de formación y expulsión de gotas de tinta, descritos por fotogramas adquiridos por el equipo de impresión hasta 30 μs (izquierda) y las WF diseñadas para tal efecto (derecha), que corresponden a la tinta de: a) Ag con una $v = 16 \text{ m/s}$, b) MoO₃ con una $v = 16 \text{ m/s}$ y c) MoO₃ con una $v = 10 \text{ m/s}$.

de expulsión para prevenir el efecto de capilaridad por los microcanales del cartucho y evitar la ausencia del fluido en el inyector (Fujifilm Dimatix Inc., 2016). Adicionalmente, en la Figura 2 se exhiben las capturas de imagen de las gotas que produjeron las WF empleadas, obtenidas a través del visualizador de gotas de la impresora en un rango de 6 a 30 μs con intervalos de 4 μs . En la Figura 2a, se puede observar la formación de un filamento o columna, en conjunto con una gota principal en la parte baja del fluido que se precipita. Dicho filamento se alarga y adelgaza con el aumento de su trayectoria, hasta que este se separa del inyector en 30 μs . Además, es notable un mayor volumen de las gotas de Ag, en comparación a los casos del MoO₃, lo cual se debe al uso del cartucho con capacidad de expulsión de gotas de 10 pL.

En el caso de la Figura 2b, para la formación y expulsión de gotas de MoO₃ con una $v = 16 \text{ m/s}$, se observó un comportamiento similar a la Ag, pero en 30 μs existe una separación mayor entre la columna del fluido y el inyector; además, se identificó una gota satélite entre el filamento y la gota principal. Este tipo de comportamiento también ha sido reportado por (Notz y Basaran, 2004), donde el modelado de un fluido que fue expulsado a través de un inyector y con una $Z > 10$ presentaba gotas satélites y el respectivo adelgazamiento de la columna del fluido expulsado. Por último, en el caso del MoO₃ se presentó un menor volumen del fluido debido al uso de cartuchos con capacidad de 1 pL.

Al modificar la WF y reducir la v a 10 m/s para la formación y expulsión de gotas con la tinta de MoO₃, fue posible optimizar estos procesos y obtener gotas esféricas sin gotas satélite, como describen los fotogramas en la Figura 2c. Este resultado coincide con la posición de la tinta de MoO₃ dentro del mapa de imprimibilidad, considerando las condiciones mencionadas, y los criterios establecidos para un equipo DoD. Esto confirma que no solo las propiedades reológicas influyen en la formación y expulsión de gotas de una tinta en el proceso de impresión, también se debe configurar apropiadamente la WF para mejorar su desempeño, como ya se ha reportado en estudios previos con otros materiales procesados en solución (Garduño *et al.*, 2021). Aunque eliminar las gotas satélites permite controlar el desempeño del proceso de impresión, esto no previene la obstrucción de los inyectores y es necesario incluir ciclos de limpieza, comprometiendo el control tanto de la morfología, como del espesor y de la uniformidad de los patrones impresos. Por lo anteriormente descrito, sólo se eligió aquella configuración y diseño de WF como en la Figura 2a y 2b para la impresión de patrones, lo cual permitió la expulsión de gotas de forma continua, uniforme y repetible, manteniendo los inyectores sin obstrucción y sin requerir ciclos de limpieza.

La resolución de los patrones impresos influye tanto en su morfología superficial, como en el espesor resultante (Garduño *et al.*, 2023), y esta es determinada por el DS y por el ángulo del cartucho, en dirección horizontal y vertical, respectivamente (Fujifilm Dimatix Inc., 2016). En la Figura 3 se muestran las micrografías ópticas obtenidas de los patrones impresos para diferentes valores de DS, considerando las condiciones de procesamiento antes mencionadas. Una vez que se logran la formación y expulsión de gotas de forma continua, uniforme y repetible, entonces se restringe la dependencia de la morfología del patrón impreso sustancialmente al DS. Esto resultó en una impresión formada por gotas individuales y alineadas en ambas direcciones, las cuales están separadas por una distancia entre el centro de una gota y otra de 100 μm , generando una matriz de gotas con una resolución de 56 dpi, como se observa en la parte baja de la Figura 3 para el caso de la tinta de Ag; o bien, en un patrón impreso cuya superficie es más homogénea y uniforme al reducir el DS hasta 20 μm . De las micrografías en la parte alta de la Figura 3, en el caso de la tinta de Ag se observa que a partir de un DS=35 μm existe una coalescencia completa entre las gotas, mientras que al reducir el DS hasta 20 μm se produce una superficie más homogénea y bordes laterales

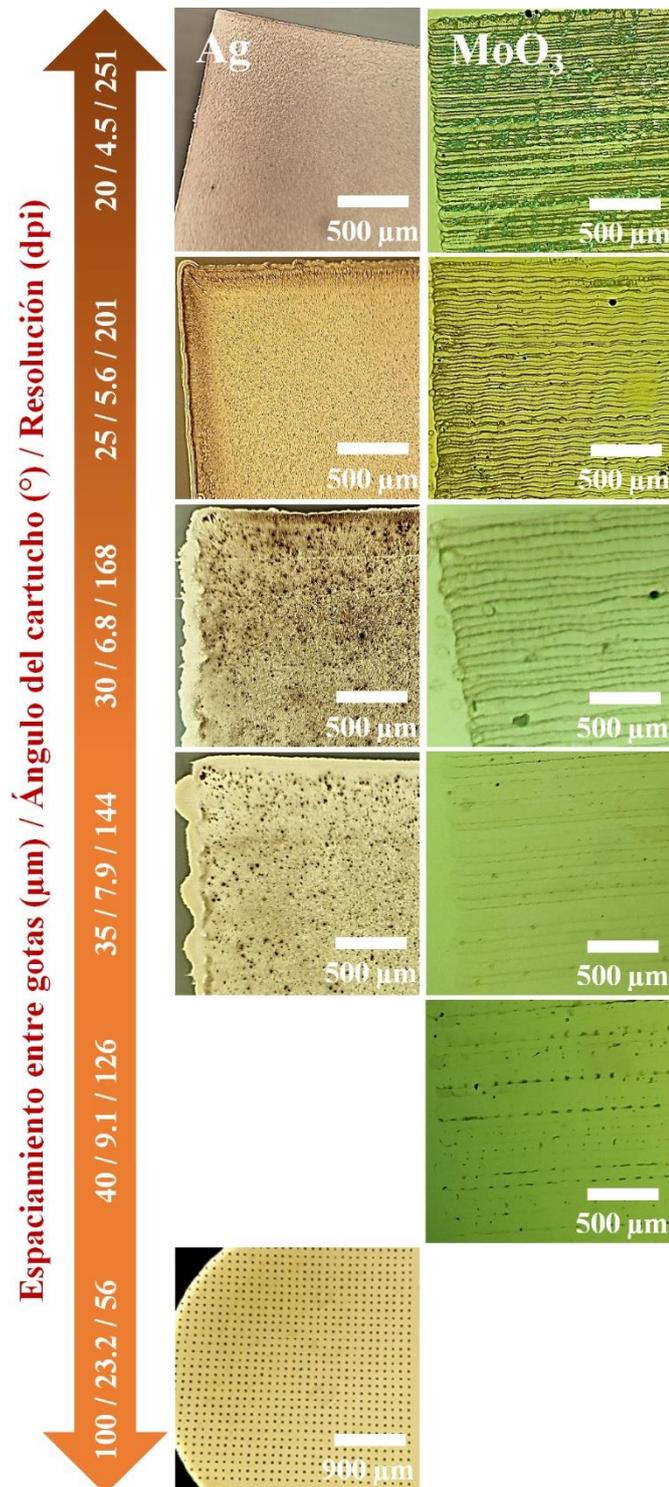


Figura 3: Micrograffías ópticas de los patrones impresos mostrando el desarrollo de su morfología y definición por efecto de su resolución, mediante la variación del DS de 20 a 100 μm para las tintas de Ag y MoO_3 .

más definidos. En el caso de la tinta de MoO_3 , aunque también se alcanzó una expulsión de gotas continua, uniforme y repetible, para todos los valores elegidos de DS se observa un traslape entre las líneas impresas y una ligera desviación en la dirección de caída de las gotas no produce su correcta alineación en ambos grados de libertad. Esto también podría estar relacionado con el bajo punto de ebullición del etanol ($\sim 78^\circ\text{C}$), usado para la dispersión de las partículas de MoO_3 , y al incremento en el ángulo de contacto con el sustrato utilizado, el cual afecta la completa integración entre líneas impresas (Samos-Puerto *et al.*, 2019) y promueve la presen-

cia del efecto conocido como *anillo de café* (CRE) debido al gradiente en la velocidad de evaporación a través de la forma cóncava de la gota, que tiende a incrementar hacia el borde circular, generando un movimiento browniano del soluto hacia dicho extremo (Mampallil and Eral, 2018).

La rugosidad superficial de los electrodos de contacto es determinante para el desempeño de una OSC impresa, esto debido a que una superficie rugosa no solo puede perforar las capas traslapadas e interconectar todo el dispositivo, también produce una reducción de su conductividad, dependiendo de la resolución del patrón impreso (Steinberger *et al.*, 2024). Algunas de las imágenes topográficas adquiridas por AFM se exhiben en la Figura 4, en un área cubierta de $900\ \mu\text{m}^2$ al centro de los patrones impresos con un DS de 20 y 30 μm . En el caso de las Figuras 4a y 4b para la tinta de Ag, se determinó una relación inversa entre la rugosidad superficial de los patrones impresos y el valor configurado del DS. Como resultado se midieron rugosidades con un valor cuadrático medio (RMS) de 24.6 y 78.8 nm; además, una altura pico a valle (PTV) de 274.79 y 743.65 nm, para valores de DS de 35 y 20 μm , respectivamente. Esto se atribuyó a la formación de aglomerados ordenados de las nanopartículas de Ag, como se puede observar a partir de la micrografía por AFM en la Figura 4a, lo cual no sólo se debe a la reducción de la magnitud del DS, sino también como consecuencia del diferencial de temperatura (ΔT) aplicado durante el proceso de impresión, y al posterior tratamiento de sinterizado.

Por otra parte, no solo la baja rugosidad de las películas usadas como capas transportadoras de portadores de carga es requisito para garantizar su implementación efectiva en la estructura de las OSCs, esto con el objetivo de suavizar las superficies de los materiales conductores utilizados como electrodos de contacto para evitar la interconexión focalizada con otros materiales que forman el dispositivo y mejorar la interfaz con la capa activa, también estas películas deben ser densas para evitar la presencia de corrientes de fuga que degradan el desempeño del dispositivo (Li *et al.*, 2017). En este sentido, también se observó una variación en la rugosidad de los patrones impresos con la tinta de MoO_3 sin una clara relación con respecto a la variación del DS. De esta forma, al aplicar un DS entre 20 μm y 40 μm , se obtuvieron valores RMS con un mínimo de 28.9 nm y un máximo de 52.3 nm, mientras que

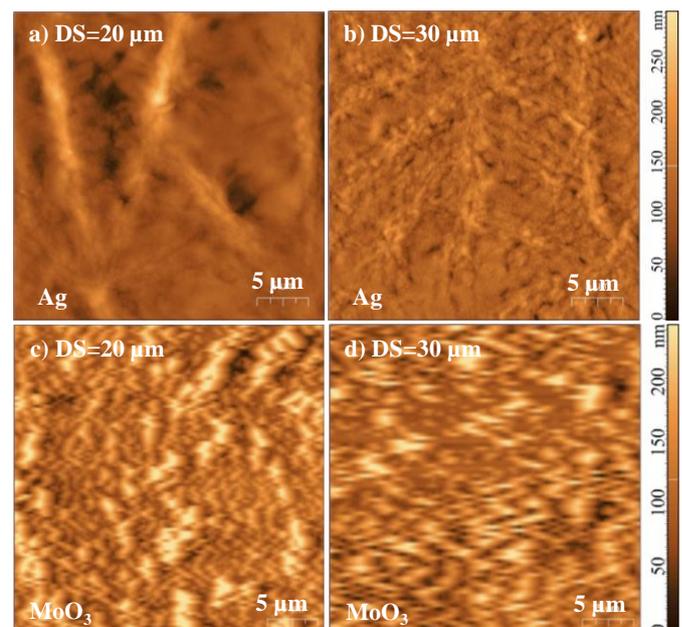


Figura 4: Imágenes de AFM en 2D, usando el modo de semi-contacto sobre un área de $30 \times 30\ \mu\text{m}^2$ al centro del patrón, los cuales fueron impresos con un DS de a) 20 μm y b) 30 μm para la tinta de Ag, y un DS de c) 20 μm y d) 30 μm con el MoO_3 .

la altura PTV se midió entre un valor mínimo de 229.3 nm y un máximo de 407.9 nm. Específicamente, cuando se imprimió con un parámetro de DS=20 μm y 40 μm , las micrografías de AFM exhibieron rugosidades RMS de 45.7 y de 48.8 nm, respectivamente. Estos resultados sugieren que, a pesar de duplicar el DS, sólo se produjo una diferencia mínima en la rugosidad de ~ 3 nm. Sin embargo, al comparar las micrografías ópticas que se muestran en la Figura 3, también se puede observar la diferencia en su morfología, donde una mayor interacción y coalescencia entre las gotas separadas por un DS= 20 μm sobre el sustrato forman un patrón visiblemente consistente y denso, pero de superficie altamente rugosa; mientras que el DS=40 μm produjo un menor traslape e insuficiente para integrar completamente las gotas en ambas direcciones. Esto puede ser atribuido tanto a la desviación en la dirección de caída de las gotas expulsadas, como al ángulo de contacto resultante entre la gota y la superficie, el cual se ha demostrado que influye en la propagación de las gotas sobre la superficie y la forma en que se integran con aquellas circundantes, por lo que se requiere incrementar la resolución (Samos-Puerto *et al.*, 2019). Además, posiblemente no fue adecuado el ΔT configurado; es decir, el etanol de la tinta de MoO₃, no solo tiene un bajo punto de ebullición, sino también un bajo calor de vaporización (~ 42 kJ/mol), por lo tanto, esto pudo haber promovido una mayor velocidad de evaporación del solvente, inducir el CRE (Mampallil and Eral, 2018) y originar la aglomeración de partículas de MoO₃ hacia los bordes de cada línea impresa, como se aprecia de las micrografías en las Figuras 3 y 4.

La Figura 5a describe el espesor medio en función de la resolución de los patrones impresos. En general, el espesor se reduce al incrementar el valor del DS, independientemente de la tinta utilizada. El comportamiento del espesor del material impreso presentó pendientes diferentes, como en el caso de otros materiales procesados en solución (Garduño *et al.*, 2021), (Soltman and Subramanian, 2008), donde el primer cambio de pendiente coincidió con la condición de resolución que produce la incorporación completa de las gotas impresas en el sustrato utilizado, lo cual se puede observar a partir de aquellos patrones con mayor homogeneidad superficial visible. Adicionalmente, la menor pendiente está vinculada al límite del espesor que se puede alcanzar, lo cual resulta del traslape mínimo entre gotas y del tamaño de partícula que reporta el fabricante. Aunque el índice de refracción y el coeficiente de extinción usados para determinar el espesor del patrón impreso coinciden con aquellos valores de la Ag y el MoO₃ reportados en su forma volumétrica (Stanhrenberg *et al.*, 2001), (Vos *et al.*, 2016), las discrepancias entre estos valores pueden ser atribuidas a que la presencia de residuos del solvente en los materiales impresos afecta sus propiedades, como ha sido observado en el caso del carbón en la superficie de las nanopartículas de Ag (Ning *et al.*, 2017).

En el caso del MoO₃, al configurar un DS en el intervalo de 25 $\mu\text{m} \leq \text{DS} \leq 45$ μm , se alcanzaron espesores de la impresión entre 31 nm y 11 nm, respectivamente; mientras que para un DS=20 μm se obtuvo un valor de ~ 68 nm. Estos resultados están vinculados al análisis realizado sobre la morfología; es decir, tanto las propiedades de la tinta como un parámetro de impresión de DS=20 μm , no sólo produjeron un patrón cuadrado de MoO₃ visiblemente más consistente, también promovieron una aglomeración de las nanopartículas que resultó en un mayor incremento del espesor de la impresión, como se ha reportado con otro tipo de tintas comerciales (Garduño *et al.*, 2021).

El mayor espesor obtenido en los patrones impresos corresponde a la tinta de Ag. Una variación del DS en un rango desde 20 hasta 35 μm produjo una variación del espesor con un valor máximo de 120 nm y un valor mínimo de 106 nm, respectivamente, lo cual exhibe una menor dependencia del DS en el control

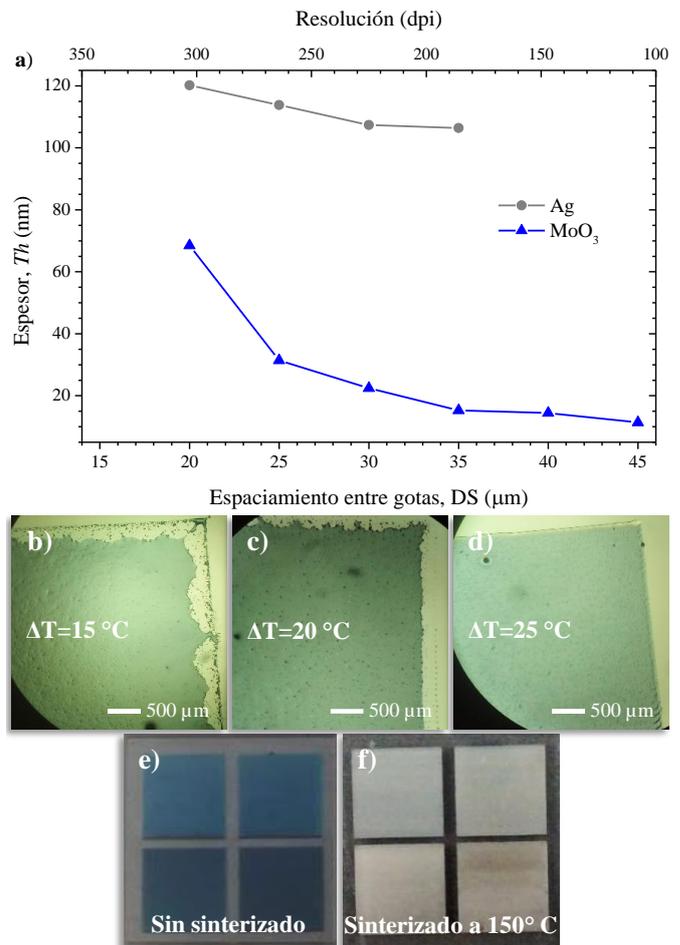


Figura 5: a) Espesor promedio medido en los materiales impresos con las tintas comerciales utilizadas, variando el DS entre 20 y 45 μm . Micrografías ópticas mostrando los bordes de un patrón cuadrado de Ag, impresa con un DS=20 μm y un ΔT de b) 15°C , c) 20°C y d) 25°C . Imágenes comparativas de los patrones impresos con la tinta comercial de Ag sobre sustratos de vidrio e) sin sinterizado y f) sinterizadas a 150°C .

del espesor del patrón de Ag, con respecto al MoO₃ y a otros materiales procesados en solución como el óxido de zinc y el óxido de zinc dopado con aluminio (Garduño *et al.*, 2023). Principalmente, esto se debe al uso del cartucho con una capacidad de expulsión de gotas con un volumen de 10 pL. Adicionalmente, este resultado fue una consecuencia del proceso de sinterización, donde las nanopartículas de Ag se fusionan en aglomerados de mayor tamaño que producen un ligero incremento del espesor medido en función de la reducción del DS, pero también deriva en un aumento en la rugosidad del patrón impreso, como se evidenció en la Figura 4.

Manteniendo constante un DS=20 μm y configurando un ΔT de 15°C , 20°C y 25°C , se obtuvieron los patrones cuadrados que se muestran en las Figuras 5b, 5c y 5d. Como se puede observar, la superficie del sustrato queda hidrofóbica después del proceso de limpieza del sustrato, por lo que la tinta impresa tiende a contraerse hacia el centro del patrón cuando $\Delta T > 25^\circ\text{C}$, como en el caso de las Figuras 5b y 5c. Se ha reportado que la uniformidad de los patrones impresos puede mejorarse en función del incremento en la energía superficial del sustrato (Ning *et al.*, 2017), como consecuencia del aumento en el diámetro de propagación de las gotas que impactan la superficie sólida. Así, al incrementar el valor de ΔT no sólo aumenta la energía superficial del sustrato, también se reducen la tensión superficial y la viscosidad de la tinta, lo que beneficia la propagación de la gota que impacta al sustrato, reduce

su ángulo de contacto, incrementa la humectabilidad sobre la superficie y controla la afectación producida por el CRE (Mampallil and Eral, 2018), (Ning et al., 2017), (Chen et al., 2015) resultando en los patrones impresos de Ag como el mostrado en la Figura 5d.

Por último, en las Figuras 5e y 5f se muestran imágenes desde una perspectiva superior de los patrones cuadrados, impresos bajo las condiciones antes mencionadas, su diferencia consiste en el proceso de sinterizado posterior a la impresión, donde los patrones mostrados a la izquierda (Figura 5e) no fueron sinterizados y muestran una coloración azulada, mientras que aquellos de la Figura 5f fueron sinterizados acorde a la descripción previa. Aunque en ambos casos el proceso de impresión resultó en patrones cuya superficie y área impresa es bastante homogénea, sólo los cuadrados sinterizados presentan la coloración gris brillante y la apariencia reflejante de la Ag. Este cambio visible en el material impreso bajo las mismas condiciones permite inferir que la sinterización de la tinta de Ag es muy importante para evaporar el mayor volumen del solvente y reducir el carbón residual en el patrón impreso, lo cual produce un aumento de su conductividad (Ning et al., 2017), (Shen et al., 2014). En este sentido, se determinó la resistencia de hoja de los patrones de Ag impresos con un DS tanto de 20 μm como de 30 μm y sinterizados a 150° C, obteniéndose valores de 18.1 Ω/sq y de 0.7 Ω/sq , respectivamente. Estos resultados coinciden con lo observado en el análisis de la morfología; es decir, un incremento en la resolución del patrón impreso no sólo genera un aumento en la rugosidad superficial, también en su resistividad debido a la reducción en la movilidad por efecto de la dispersión de los electrones (Faddoul et al., 2013). Adicionalmente, por efecto del proceso de sinterizado, las nanopartículas de Ag se fusionan formando aglomerados, pero también se generan espacios vacíos o huecos de mayor tamaño que inciden en la conductividad del área impresa, como se observa en las micrografías de AFM de la Figura 4a. Steinberger et al. reportaron que patrones de Ag impresos sobre vidrio con una resolución entre 400 dpi y 700 dpi, y un tratamiento térmico final a 160 °C, pueden producir una rugosidad superficial con un valor RMS máximo de 48 nm y un mínimo de 18 nm, resultando en una resistencia de hoja entre 2 Ω/sq y 3 Ω/sq , lo cual consideran suficiente para su aplicación como electrodo en OSCs impresas. Bajo este criterio, los parámetros obtenidos de rugosidad superficial (24.6 nm) y de resistencia de hoja (0.7 Ω/sq) en los patrones de Ag impresos bajo las condiciones analizadas en este estudio, permiten considerar su implementación como electrodos de contacto en OSCs de estructura convencional o invertida; incluso sería posible mejorarlos al optimizar la temperatura de sinterizado.

4. Conclusiones

Las propiedades reológicas de las tintas comerciales de Ag y de MoO₃ utilizadas coinciden con los criterios propuestos de imprimibilidad y de interacción entre una gota expulsada que impacta sobre la superficie del sustrato, lo cual indicó que estas son apropiadas para su uso en un equipo de impresión por goteo sobre demanda. Adicionalmente, para asegurar una expulsión de gotas de forma continua, uniforme y reproducible, así como prevenir la obstrucción de los inyectores del cartucho, fue necesario establecer las condiciones y configuración apropiadas en el proceso de impresión; específicamente en el diseño de la forma de onda aplicada, aunque exista la posibilidad de formar gotas satélites. El análisis realizado con respecto a la morfología de los patrones impresos indicó que su homogeneidad y uniformidad dentro del área de impresión puede ser obtenida al reducir el espaciado entre gotas por debajo de 30 μm , aunque existe un compromiso con la rugosidad y el espesor resultantes. La implementación de tratamientos térmicos durante el proceso de impresión y posterior a

este influyen de forma relevante en la interacción de las gotas del fluido que impactan una superficie sólida, determinando su morfología, uniformidad en el área impresa, y en sus propiedades tanto ópticas como eléctricas. Aunque, aún se deben estudiar a detalle las condiciones que permitan mejorar las características de los patrones impresos de Ag y de MoO₃, el estudio realizado y los resultados presentados en este trabajo proporcionan un procedimiento general para imprimir la estructura del cátodo aplicable a celdas solares orgánicas, el cual consiste de una capa transportadora de huecos (HTL) de MoO₃ y un electrodo de contacto de Ag.

Agradecimientos

Salvador Ivan Garduño agradece especialmente al programa del CONAHCYT “Investigadoras e Investigadores por México” [#CienciaBajoProtesta](#). C. Santos Hernández y F. C. Sánchez Vargas agradecen a CONAHCYT por las becas nacionales 2022-000002-01NACF-01904 y 2022-000018-02NACF-00839, respectivamente, otorgadas a través del programa de Doctorado en Ciencias de los Materiales 004192, en el Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Los autores agradecen el apoyo del Ing. Luis Abad por la preparación y limpieza de los sustratos utilizados, y al M. en C. Josué Fajardo por la impresión de los patrones presentados en este trabajo. De igual manera, un agradecimiento a la M. en C. Georgina Ramírez por la caracterización mediante AFM.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Balendhran, S., Walia, S., Nili, H., Ou, J. Z., Zhuiykov, S., Kaner, R. B., Sriman, S., Bhaskaran, M., Kalantar-zadeh, K., (2013). Two-Dimensional Molybdenum Trioxide and Dichalcogenides. *Advanced Functional Materials* 23, 3952–3970. DOI: 10.1002/adfm.201300125
- Chen, W-Z., Luo, Q., Ma, C-Q., (2023). Inkjet-Printed Organic Solar Cells and Perovskite Solar Cells: Progress, Challenges, and Prospects. *Chinese Journal of Polymer Science* 41, 1169–1197. DOI: 10.1007/s10118-023-2961-z
- Derby, B., Reis, N., (2003). Inkjet Printing of Highly Loaded Particulate Suspensions. *MRS Bulletin: Inkjet Printing of Functional Materials* 28, 815–818. DOI: 10.1557/mrs2003.230
- Dressaire, E., Sauret, A., (2017). Clogging of microfluidic systems. *Soft Matter* 13, 37–48. DOI: 10.1039/C6SM01879C
- Faddoul, R., Reverdy-Bruas, N., Blayo, A., (2013). Printing Force Effect on Conductive Silver Tracks: Geometrical, Surface, and Electrical Properties. *Journal of Materials Engineering and Performance* 22, 640–649. DOI: 10.1007/s11665-012-0245-9
- Fromm, J. E., (1984). Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on-demand jets. *IBM Journal of Research and Development* 28, 322–333. DOI: 10.1147/rd.283.0322
- Ganesan, S., Mehta, S., Gupta, D., (2019). Fully printed organic solar cells – a review of techniques, challenges and solutions. *Opto-Electronics Review* 27, 298–320. DOI: 10.1016/j.opelre.2019.09.002
- Garduño, S. I., Sacramento-Orduño, A., Ramírez-Como, M., Reyes-Valde-rama, M. I., Rodríguez-Lugo, V., Estrada, M., (2023). Development of Drop-On-Demand Inkjet Process for the Fabrication of Thin-Film Printed Devices. 2023 IEEE Latin American Electron Devices Conference (LAEDC), Puebla, Mexico, 2023, 1–5. DOI: 10.1109/LAEDC58183.2023.10208285
- Garduño, S. I., Fajardo, J., Rodríguez-Lugo, V., Estrada, M., (2021). Estudio sobre los parámetros de impresión para mejorar la inyección por goteo-sobre-demanda de ZnO y Al:ZnO. *Pádi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI* 9, 72–81. DOI: 10.29057/icbi.v9iEspecial2.7919

- Hashemi, S. A., Ramakrishna, A., Aberle, A., (2020). Recent Progress in Flexible-Wearable Solar Cells for Self-Powered Electronic Devices. *Energy & Environmental Science* 13, 685–743. DOI: 10.1039/C9EE03046H
- Kern, W., (1993). *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology*. Noyes Publication, Ney Jersey, USA.
- Li, Y., Yu, H., Huang, X., Wu, Z., Chen, M., (2017). A simple synthesis method to prepare a molybdenum oxide hole-transporting layer for efficient polymer solar cells. *RSC Advances* 7, 7890–7900. DOI: 10.1039/c7ra00303j
- Li, Y., Dahhan, O., Filipe, C. D. M., Brennan, J. D., Pelton, R. H., (2019). Deposited Nanoparticles Can Promote Air Clogging of Piezoelectric Inkjet Printhead Nozzles. *Langmuir* 35, 5517–5524. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b04335
- Mampallil, D., Eral, H. B., (2018). A review on suppression and utilization on the coffee-ring effect. *Advances in Colloid and Interface Science* 252, 38–54. DOI: 10.1016/j.cis.2017.12.008
- Martin, G. D., Hoath, S. D., Hutchings, I. M., (2008). Inkjet printing - the physics of manipulating liquid jets and drops. *Journal of Physics: Conference Series* 105, 1–14. DOI: 10.1088/1742-6596/105/1/012001
- Meyer, J., Hamwi, S., Kröger, M., Kowalsky, W., Riedl, T., Kahn, A., (2012). Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications. *Advanced Materials* 24, 5408–5427. DOI: 10.1002/adma.201201630
- Ning, H., Chen, J., Fang, Z., Tao, R., Cai, W., Yao, R., Peng, J., (2017). Direct inkjet printing of silver source/drain electrodes on an amorphous InGaZnO layer for thin-film transistors. *Materials* 10, 1–7. DOI: 10.3390/ma10010051
- Notz, P. K., Basaran, O. A., (2004). Dynamics and breakup of a contracting liquid filament. *Journal of Fluid Mechanics* 512, 223–256. DOI: 10.1017/S0022112004009759
- National Renewable Energy Laboratory (NREL), (2024). Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- Park, J. W., Kang, B. H., Kim, H. J., (2019). A Review of Low-Temperature Solution-Processed Metal Oxide Thin-Films Transistors for Flexible Electronics. *Advanced Functional Materials* 30, 1–40. DOI: 10.1002/adfm.201904632
- Sacramento, A., Ramírez-Como, M., Balderrama, V. S., Garduño, S. I., Estrada, M., Marsal, L. F., (2020). Inverted Polymer Solar Cells Using Inkjet Printed ZnO as Electron Transport Layer: Characterization and Degradation Study. *Journal of Electron Devices Society* 8, 413–420. DOI: 10.1109/JEDS.2020.2968001
- Sacramento, A., Ramírez-Como, M., Balderrama, V. S., Sánchez, J. G., Pallarès, J., Marsal, L. F., Estrada, M., (2021). Comparative degradation analysis of V_2O_5 , MoO_3 and their stacks as hole transport layers in high-efficiency inverted polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry C* 20, 6518–6527. DOI: 10.1039/D1TC00219H
- Salmeron, J. F., Molina-Lopez, F., Briand, D., Ruan, J. J., Rivadeneyra, A., Carvajal, M. A., Palma, A. J., (2014). Properties and printability of inkjet and screen-printed silver patterns for RFID antennas. *Journal of Electronic Materials* 43, 604–617. DOI: 10.1007/s11664-013-2893-4
- Samos-Puerto, A., Rodríguez-Gattorno, G., Ruiz-Gómez, M. A., (2019). Fine tuning of inkjet printability parameters for NiO nanofilms fabrication. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 583, 3172–3187. DOI: 10.1063/1.869434
- Saravanapavanantham, M., Mwaura, J., Bulović, V., (2023). Printed Organic Photovoltaic Modules on Transferable Ultra-thin Substrates as Additive Power Sources. *Small Methods* 7, 1–8. DOI: 10.1002/smdt.202200940
- Schiaffino, S., Sonin, A. A., (1997). Molten droplet deposition and solidification at low Weber numbers. *Physics of Fluids* 9, 3172–3187. DOI: 10.1063/1.869434
- Shen, W., Zhang, X., Huang, Q., Xu, Q., Song W., (2014). Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity. *Nanoscale* 6, 1622–1628. DOI: 10.1039/C3NR05479A
- Sigma-Aldrich, (2024). Silver nanoparticles ink. Ficha de datos de seguridad, disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com>
- Sigma-Aldrich, (2021). Molibdenum oxide ink. Ficha de datos de seguridad, disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com>
- Stahrenberg, K., Herrmann, T., Wilmers, K., Esser, N., Richter, W., Lee, M. J. G., (2001). Optical properties of copper and silver in the energy range 2.5–9.0 eV. *Physics Reviews B* 64, 1–7. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.115111
- Steinberger, M., Distler, A., Hörber, J., Tam, K. C., Brabec, C. J., Egelhaaf, H.-J., (2024). All Inkjet-printed Organic Solar Cells on 3D Objects. *Flexible and Printed Electronics* 64, 1–7. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.115111
- Soltman, D., Subramanian, V., (2008). Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect. *Langmuir* 24, 2224–2231. DOI: 10.1021/la7026847
- Vos, M. F. J., Macco, B., Thissen, N. F. W., Bol, A. A., Kessels, W. M. M., (2016). Atomic layer deposition of molybdenum oxide from $(N^iBu)_2(NMe_2)_2Mo$ and O_2 plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 34, 1–7. DOI: 10.1116/1.4930161