



Universidade de Santiago de Compostela

Instituto de Cerámica de Galicia

Fabricación de cristales fotónicos
para el rango de los terahercios
mediante la técnica de escritura directa con tintas

Memoria presentada para optar al grado de Doctora en Física por:

María del Carmen Rial Tubío

Fdo: M^a del Carmen Rial Tubío Santiago de Compostela, 2013



Universidade de Santiago de Compostela

Instituto de Cerámica de Galicia

Don Francisco Guitián Rivera, director del Instituto de Cerámica de Galicia y profesor titular de la Universidade de Santiago de Compostela, y Don Álvaro Gil González, profesor contratado doctor de la Universidade de Santiago de Compostela

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación titulado “**Fabricación de cristales fotónicos para el rango de los terahercios mediante la técnica de escritura directa con tintas**”, fue realizado, bajo nuestra dirección, por Dña. M^a del Carmen Rial Tubío en el Instituto de Cerámica de Galicia, constituyendo la tesis doctoral de la interesada, por lo que hallándose concluida, autorizamos su presentación a fin de que pueda ser juzgada por el tribunal correspondiente.

Y para que así conste, extendemos y firmamos este certificado.

Santiago de Compostela, 26 de Junio de 2013

Dr. Francisco Guitián

Dr. Álvaro Gil

Agradecimientos

En primer lugar deseo agradecer a mis directores de tesis los doctores Francisco Guitián y Álvaro Gil, por el apoyo incondicional que me han brindado siempre y la confianza que han depositado en mi desde el primer día que comencé a trabajar con ellos.

Asimismo, deseo agradecer de forma muy especial, el apoyo prestado en todo momento por el Dr. Álvaro Gil, como director de esta tesis, por su estimable dedicación e interés en la dirección del presente trabajo.

En estos años de tesis también ha resultado inestimable la ayuda de los compañeros del Instituto de Cerámica, Paula M., Déborah, Carmen C., Mónica, Víctor, Jaime, Miguel, Iria, Alfredo, Rubén, Xocas, Joaquín, Pau, Esther, Bea, Mercedes, Charo y Mar, por el apoyo que siempre me han mostrado, a quienes agradezco su disponibilidad permanente para ayudar, y compañía en todos los momentos buenos y malos, personales y profesionales que han ocurrido a lo largo de esta tesis.

Igualmente quiero agradecer al Dr. José Ramón Salgueiro y a los miembros de su grupo de investigación del departamento de Física Aplicada de la Universidade de Vigo, por su valiosa colaboración.

Este trabajo de tesis ha sido posible gracias a la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto MAT2008-06870-C02-02) y de la Xunta de Galicia (Proyectos PGIDIT06PXIB239155PR y 10PXIB265118PR).

Santiago de Compostela, 26 de Junio del 2013

A mi hermana por ser mi alegría de cada día,
y a mis padres por sus enseñanzas y
su cariño desinteresado

“Todo fluye” (παντα ρει)

Heráclito de Éfeso (535 - 475 a.C.)

Índice:

Lista de símbolos, abreviaturas y siglas	v
Objetivos	1
Capítulo 1 Fundamentos teóricos	5
1.1 Cristales fotónicos	7
1.1.1 Características físicas	7
1.1.2 Aplicaciones de los cristales fotónicos	27
1.2 Métodos de fabricación de cristales fotónicos	30
1.3 Escritura directa con tintas “ <i>Direct ink writing</i> ”	34
1.3.1 Etapas del proceso	39
1.3.2 Descripción del equipo	51
1.3.3 Diseño de estructuras con aplicaciones fotónicas	54
1.4 Propiedades reológicas de las tintas	60
1.4.1 Comportamiento reológico de los materiales	60
1.4.2 Ecuaciones de flujo en un capilar	66
1.4.3 Ensayos reológicos	70
1.4.4 Medidas reológicas	88
1.5 Propiedades ópticas de las estructuras	88
1.5.1 Diagrama de bandas	88
1.5.2 Espectroscopía óptica	90
Referencias	93
Capítulo 2 Síntesis y caracterización de tintas de titanio para la elaboración de cristales fotónicos para la banda del infrarrojo	103
2.1 Introducción	105

2.2	Síntesis de la tinta de titanio	113
2.2.1	Compuestos empleados	115
2.2.2	Preparación de la tinta polimérica de titanio	118
2.3	Caracterización y evaluación de las tintas poliméricas de titanio	120
2.3.1	Evaluación del tamaño de grano	120
2.3.2	Determinación de la composición óptima de la tinta	129
2.3.3	Inyectabilidad de la tinta	132
2.3.4	Evaluación reológica de la tinta para la fabricación de estructuras de TiO ₂ mediante DIW	133
2.3.5	Análisis térmico diferencial y termogravimétrico	136
2.4	Conclusiones	140
	Referencias	141
Capítulo 3 Diseño y fabricación de cristales fotónicos de Al₂O₃ para la banda de los terahercios		145
3.1	Introducción	147
3.2	Síntesis y caracterización de la tinta de Al ₂ O ₃	152
3.2.1	Compuestos empleados	159
3.2.2	Caracterización de Al ₂ O ₃	165
3.2.3	Determinación de la cantidad óptima de dispersante en la tinta	168
3.2.4	Síntesis de la tinta de Al ₂ O ₃	171
3.2.5	Determinación de la composición óptima de la tinta	177
3.2.6	Inyectabilidad de la tinta	183
3.2.7	Evaluación reológica de la tinta para la fabricación de estructuras de Al ₂ O ₃ mediante DIW	185
3.2.8	Análisis térmico ATD/TG	199
3.3	Fabricación de las estructuras de Al ₂ O ₃ mediante DIW	201
3.4	Tratamiento térmico de las estructuras de Al ₂ O ₃	205
3.5	Caracterización estructural y morfológica de las estructuras de	

Al ₂ O ₃	207
3.5.1 Difracción de rayos X	207
3.5.2 Caracterización morfológica de las estructuras de Al ₂ O ₃	208
3.6 Caracterización óptica de las estructuras de Al ₂ O ₃	213
3.7 Conclusiones	215
Referencias	216
Capítulo 4 Diseño y fabricación de cristales fotónicos de ZnO para la banda de los terahercios	223
4.1 Introducción	225
4.2 Síntesis y caracterización de la tinta de ZnO	228
4.2.1 Compuestos empleados	228
4.2.2 Caracterización de ZnO	229
4.2.3 Determinación de la cantidad óptima de dispersante en la tinta	231
4.2.4 Síntesis de la tinta de ZnO	232
4.2.5 Determinación de la composición óptima de la tinta	233
4.2.6 Inyectabilidad de la tinta	236
4.2.7 Evaluación reológica de la tinta para la fabricación de estructuras de ZnO mediante DIW	237
4.2.8 Análisis térmico ATD/TG	249
4.3 Fabricación de las estructuras de ZnO mediante DIW	250
4.4 Tratamiento térmico de las estructuras de ZnO	252
4.5 Caracterización estructural y morfológica de las estructuras de ZnO	254
4.5.1 Difracción de rayos X	254
4.5.2 Caracterización morfológica de las estructuras de ZnO	255
4.6 Caracterización óptica de las estructuras de ZnO	260
4.7 Conclusiones	262
Referencias	264

Conclusiones	267
Anexos	269
Anexo A Difractogramas de muestras de TiO ₂	271
Anexo B Publicaciones y contribuciones a congresos	277

Lista de símbolos

Símbolo	Significado físico	Unidades (S.I)
λ	Longitud de onda	m
f	Frecuencia óptica	s ⁻¹
k	Vector de onda	m ⁻¹
ff	Factor de llenado	Adimensional
a	Constante de red	m
n	Índice de refracción	Adimensional
ε	Constante dieléctrica	Adimensional
w	Frecuencia angular	rad/s
d	Separación entre filamentos	m
w	Diámetro filamento	m
s	Distancia reducida	Adimensional
ρ	Densidad	g/cm ³
Γ	Factor de llenado	Adimensional
$\dot{\gamma}$	Velocidad de deformación o de cizalla	s ⁻¹
σ	Esfuerzo cortante o de cizalla	Pa
η	Viscosidad absoluta	Pa·s
η_{ap}	Viscosidad aparente	Pa·s
η_{∞}	Viscosidad infinita	Pa·s
η^*	Viscosidad compleja	Pa·s
η_{rel}	Viscosidad relativa	Pa·s
k	Índice de consistencia	Pa·s
n	Índice de flujo	Adimensional
σ_y	Umbral de fluencia	Pa
γ	Deformación	Adimensional
δ	Ángulo de desfase	(°)
G'	Módulo elástico o de almacenamiento	Pa
G''	Módulo viscoso o de pérdida	Pa

G^*	Módulo complejo	Pa
G'_0	Módulo elástico instantáneo	Pa
$J(t)$	Fluencia	Pa ⁻¹
De	Número de Déborah	Adimensional
t_r	Tiempo de relajación	s
t_d	Tiempo de deformación	s
ΔP	Variación de presión de extrusión	Pa
L	Longitud del capilar	m
D	Diámetro de la aguja	m
Q	Caudal volumétrico	m ³ /s
L	Tamaño de cristal	m
R	Coefficiente de correlación	Adimensional
R^2	Coefficiente de determinación	Adimensional
ϕ	Fracción volumétrica de sólidos	Adimensional
ϕ_{max}	Carga crítica	Adimensional

Lista de abreviaturas y siglas

DIW	Escritura directa con tintas (<i>direct ink writing</i>)
PBG	<i>Bandgap</i> fotónico (<i>photonic bandgap</i>)
IR	Infrarrojo
THz	Terahercios (<i>terahertz</i>)
sc	Cúbica simple (<i>simple cubic</i>)
bcc	Cúbica centrada en el cuerpo (<i>body centered cubic</i>)
fcc	Cúbica centrada en las caras (<i>face centered cubic</i>)
bct	Tetragonal centrada en el cuerpo (<i>body centered tetragonal</i>)
fct	Tetragonal centrada en las caras (<i>face centered tetragonal</i>)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>scanning electron microscopy</i>)
TG	Análisis termogravimétrico (<i>thermogravimetric analysis</i>)

ATD	Análisis térmico diferencial
DRX	Difracción de rayos X
RVL	Región viscoelástica lineal
CR	Velocidad controlada (<i>controlled rate</i>)
CS	Esfuerzo controlado (<i>controlled stress</i>)
CD	Deformación controlada (<i>controlled strain</i>)
DTA	Diisopropóxido de titanio bis(acetilacetato)
PVP	Polivinilpirrolidona
PEG	Polietilenglicol
PVB	Polivinil butiral
PEI	Polietilenimina
HPMC	(Hidroxipropil) metil celulosa

Objetivos

La investigación básica y aplicada relacionada con la radiación electromagnética en el rango de los terahercios (THz) está prácticamente inexplorada en comparación con otros rangos del espectro electromagnético, como son las microondas y los rangos visible e infrarrojo. Ello se debe principalmente a la inexistencia de fuentes eficientes para este tipo de frecuencias, y al hecho de que este tipo de radiación es fuertemente absorbida por la atmósfera, lo que redundaría en su poca utilidad para las aplicaciones a priori más evidentes (radiocomunicaciones). No obstante, el descubrimiento de nuevas fuentes para generar este tipo de radiación y de detectores apropiados, así como la reciente propuesta de nuevas e interesantes aplicaciones, ha despertado en la actualidad un gran interés por la investigación en este campo, esperándose grandes inversiones y una intensa actividad científica que, de hecho, ya se está produciendo.

Por otra parte, en los últimos años se ha desarrollado una intensa actividad científica en el campo de los cristales fotónicos, un tipo de materiales que presentan una variación periódica de su índice de refracción, y por consiguiente presentan bandgaps o regiones del espectro donde la propagación de la luz está prohibida. Este fenómeno resulta de enorme interés tecnológico, debido a que mediante un diseño apropiado, se pueden controlar las propiedades ópticas del medio y en consecuencia, conseguir el confinamiento, localización en regiones, redirección o distribución de la radiación. Muchas de las propiedades que presentan los cristales fotónicos no son posibles empleando óptica integrada convencional. Aparte de la existencia de frecuencias prohibidas, los fenómenos de reflexión y refracción son diferentes de los convencionales, y eso conlleva a que los dispositivos basados en cristales fotónicos sean mucho más funcionales que los dispositivos clásicos. Las

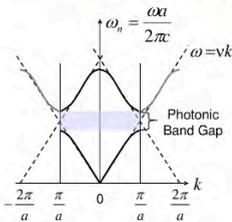
técnicas de fabricación de cristales fotónicos pueden clasificarse en dos grandes tipos: por una parte, las que parten de un bloque material al que se transfiere el patrón periódico predefinido “*top-down*”; por otra, las denominadas de autoensamblaje “*bottom-up*”, que construyen las estructuras pieza a pieza. Las primeras son actualmente más empleadas y se basan en la tecnología existente en la industria microelectrónica, utilizando procesos litográficos como la impresión con cañón de electrones o la litografía de ultravioleta lejano. Las técnicas *top-down* constan principalmente de dos fases: la primera consiste en fabricar un molde con la estructura del cristal fotónico, y la segunda en transferir esa estructura a un material con elevado índice de refracción. Hasta el momento se han empleado distintas técnicas para estructurar materiales utilizando la estrategia *top-down*, que van desde el autoensamblado de nanoesferas coloidales, técnicas holográficas, técnicas de prototipado rápido como la escritura directa con tinta (DIW, *direct ink writing*), etc. Resulta de enorme interés desarrollar técnicas y estrategias, así como nuevos materiales que permitan la fabricación de cristales fotónicos con *bandgap* completo de forma directa, elaborando las estructuras deseadas directamente con el material de elevado índice de refracción, sin necesidad de crear previamente moldes que requieran de posteriores etapas de procesamiento. Mediante DIW es posible el diseño y elaboración de estructuras 3D a escala nanométrica con aplicaciones fotónicas, obteniéndose complejas arquitecturas de forma rápida y relativamente sencilla. Esta técnica se basa en la extrusión de “*tintas*” a través de agujas micrométricas, que proyectan de forma continua filamentos de un material, que se va estructurando capa a capa hasta obtenerse la estructura deseada. Las tintas están formadas por partículas o polímeros dispersos en un medio que favorece su fluidez a través de las agujas.

Por lo tanto, los cristales fotónicos se postulan a priori como un tipo de estructura apropiada para conducir y manipular radiación de THz de manera eficiente, y la técnica de DIW como una tecnología capaz de fabricarlos de forma sencilla, directa, económica y reproducible. Por todo ello, los objetivos del presente trabajo se circunscriben al desarrollo y síntesis de tintas para fabricar cristales fotónicos en el rango de los terahercios y en el visible/infrarrojo mediante *escritura*

directa, así como al diseño, fabricación y caracterización de estructuras periódicas - cristales fotónicos- para guiar y procesar radiación en el rango de frecuencias de los terahercios. Se desarrolla una tecnología de bajo coste y suficiente sencillez técnica, que permita fabricar las estructuras periódicas de forma directa.

Capítulo 1

Fundamentos teóricos



Time-dependent Maxwell's equation in dielectric media:

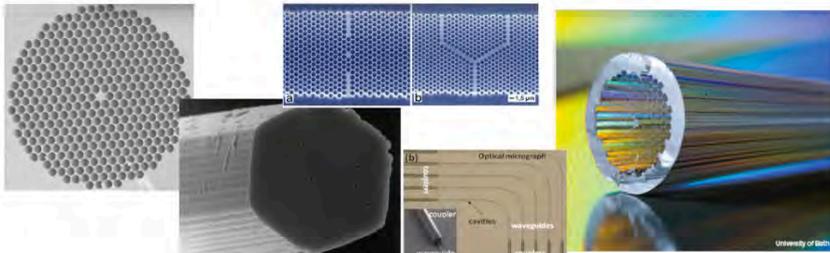
$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= 0 & \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) - \dot{\mathbf{D}}(\mathbf{r}, t) &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= 0 & \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \dot{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) &= 0 \end{aligned}$$

Time harmonic mode (i.e. steady state):

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{H}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \\ \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \end{aligned}$$

Maxwell equation for the steady state:

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) - i\omega(\epsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})) &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) + i\omega(\mu(\mathbf{r})\mathbf{H}(\mathbf{r})) &= 0 \end{aligned}$$



1.1 Cristales fotónicos

Los cristales fotónicos han despertado un gran interés en la comunidad científica debido a sus propiedades electromagnéticas y a sus aplicaciones tecnológicas en los campos de la comunicación óptica y de la optoelectrónica. La relevancia de estos nuevos materiales estriba principalmente de la posibilidad de controlar la propagación de la luz a través de ellos.

En el año 1987, Ely Yablonovitch [1] y Sajeev John [2] propusieron simultáneamente aunque con distintos objetivos, la utilización de unos materiales que prohibieran la propagación de la luz, o permitieran su conducción en unas determinadas direcciones para un cierto rango de frecuencias. Ely Yablonovitch que trabajaba para la compañía Bell Communication Research, propuso la utilización de estos materiales para aumentar la eficiencia de láseres, evitando así las pérdidas que tienen lugar en forma de emisión espontánea. Por otra parte, Sajeev John buscaba diseñar un medio en el cual fuera posible confinar luz.

La investigación relacionada con la obtención y caracterización de cristales fotónicos ha experimentado una rápida progresión en los últimos años, debido al gran interés despertado en diferentes ámbitos de las telecomunicaciones y en las aplicaciones de ingeniería de dispositivos fotónicos [3, 4]. En la actualidad, existe un gran número de grupos de investigación, tanto teóricos como experimentales, que se dedican al análisis, diseño, fabricación y caracterización de cristales fotónicos, convirtiéndose en estos momentos en una de las ramas más estudiadas en el campo de la óptica y los materiales ópticos.

1.1.1 Características físicas

Los parámetros físicos que definen un cristal fotónico y que determinan sus propiedades son:

Constante dieléctrica: en el cristal fotónico la constante dieléctrica varía periódicamente en una, dos o en las tres direcciones del espacio.

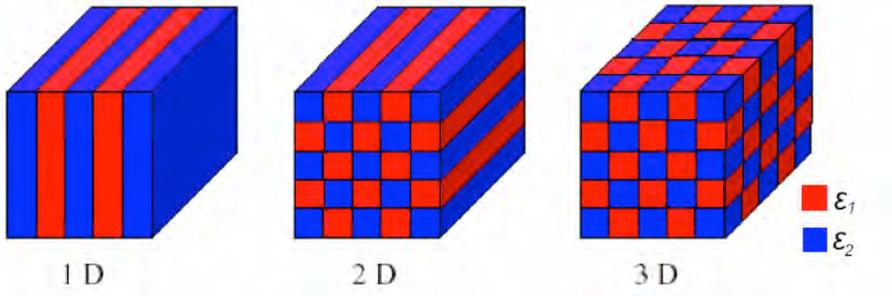


Figura 1.1: Esquema de cristales fotónicos unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D). Las regiones con diferentes colores indican materiales con diferentes constantes dieléctricas.

Contraste dieléctrico: representa la razón entre las constantes dieléctricas mayor (ϵ_1) y menor (ϵ_2) de los materiales que forman el cristal fotónico.

$$\text{Contraste} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \quad (1.1)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica ($n \approx \sqrt{\epsilon}$, expresión que se conoce como relación de Maxwell, donde n es el índice de refracción).

Estructura cristalina: repetición de átomos o iones en una red o distribución periódica de puntos (en el caso de un cristal fotónico, distribución periódica del índice de refracción), que se caracteriza por tener un orden o periodicidad y porque adopta distintas formas geométricas según la dimensionalidad. Existen 14 tipos de redes tridimensionales cristalinas que se conocen con el nombre de redes de Bravais. Por ejemplo, hay tres redes de Bravais en el sistema cúbico. Según la posición de los átomos en la celda unidad, en el sistema cúbico existen: cúbica simple (sc, *simple cubic*), cúbica centrada en el cuerpo (bcc, *body centered cubic*) y la cúbica centrada en las caras (fcc, *face centered cubic*).

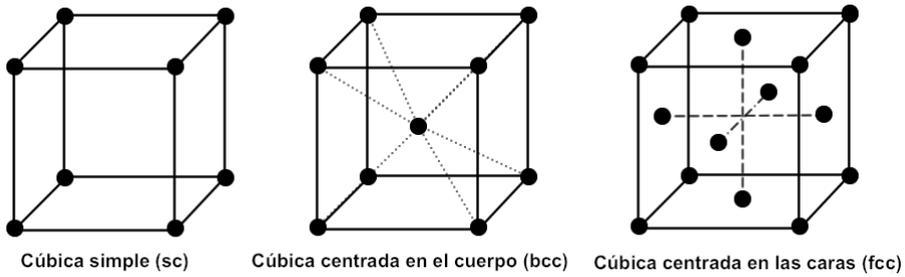


Figura 1.2: Celdas unidad de las tres redes cúbicas de Bravais.

Constante de red (a): representa la longitud de los lados de la celda unidad de una estructura cristalina. Pueden existir una, dos o hasta tres constantes de red distintas dependiendo del tipo de estructura de la que se trate. Este parámetro permite definir la relación entre las propiedades geométricas de una estructura con una de las propiedades físicas que caracterizan al cristal fotónico que es su banda prohibida (*bandgap*).

Periodicidad espacial: el modo más sencillo de comprender el comportamiento de la luz en un cristal fotónico es compararlo con el movimiento de los electrones en un semiconductor. La disposición periódica de la estructura de los cristales fotónicos provoca que el comportamiento de los fotones en el interior del cristal sea similar al de los electrones en la estructura cristalina de un semiconductor (formado por una disposición periódica de átomos). Esto abre la posibilidad de controlar la propagación de la luz en el cristal fotónico, del mismo modo que se controlan las propiedades de los electrones en los semiconductores. La propagación de la luz en un cristal fotónico puede sufrir fenómenos como reflexión, difracción o interferencia para algunas direcciones espaciales, en analogía con la difracción de Bragg de los rayos X en los cristales. El rango de longitudes de onda del *bandgap* fotónico es del orden del doble del tamaño de la constante de red del cristal fotónico:

$$\lambda \approx 2 \cdot a \quad (1.2)$$

Por ejemplo, periodicidades del orden de milímetros dan lugar a bandas prohibidas dentro del espectro de las microondas, mientras que periodicidades del orden de micras dan lugar a bandas prohibidas dentro del infrarrojo.

Factor de llenado (ff): relación entre el volumen ocupado por uno de los materiales que forman la estructura fotónica respecto al volumen total.

Diagrama de bandas: del mismo modo que en los semiconductores la periodicidad atómica origina bandas de energía prohibidas para los electrones, en los cristales fotónicos la estructuración de la constante dieléctrica, puede ocasionar que para un cierto rango de longitudes de onda, la propagación de la luz esté prohibida a través del medio. Cuando la propagación de la luz para ciertos rangos de frecuencia está prohibida en todas las direcciones del espacio, se dice que existe un *bandgap* completo (PBG, *photonic bandgap*). Pero si la posición energética de la banda prohibida depende solamente de alguna de las direcciones de propagación, entonces se dice que la estructura presenta un *pseudogap* [5].

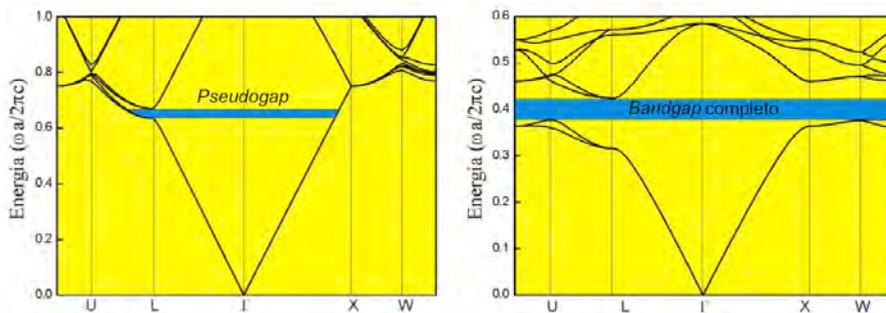


Figura 1.3: Ejemplo de una estructura de bandas con un *pseudogap* (izquierda) y con un *bandgap* completo (derecha).

Aunque se podrían considerar todas las posibles direcciones dentro del cristal fotónico, debido a las simetrías existentes en él, se puede calcular la estructura de bandas para un conjunto restringido de vectores de onda k contenidos en una zona limitada del espacio recíproco conocida como la zona irreducible de Brillouin. Esta zona es la fracción más pequeña de la región de la primera zona de

Brillouin, que se define como la región del espacio recíproco formada por los puntos que están más cerca del origen que de cualquier otro vértice de la red recíproca. Basta con considerar los vectores de onda \mathbf{k} que se encuentran dentro de la primera zona de Brillouin para representar el conjunto completo de curvas de dispersión del cristal fotónico [6]. Por lo tanto, en el cálculo del diagrama de bandas es suficiente con tomar valores de \mathbf{k} a lo largo de los bordes que definen la zona irreducible de Brillouin, ignorando la zona interior, ya que dichos bordes representan ejes de simetría para $\omega(\mathbf{k})$. En la Figura 1.4 se muestran tres ejemplos de cristales fotónicos 1D, 2D y 3D consistentes en redes (cuadrada, triangular con simetría hexagonal y fcc) que están caracterizadas mediante sus constantes de red. A la derecha de la imagen se observan sus correspondientes zona de Brillouin y las líneas rojas que conectan los puntos de simetría determinan la zona irreducible de Brillouin. Estos puntos son diferentes según el tipo de red: cuadrada (Γ , X, M), triangular (Γ , K, M) y fcc (Γ , K, L, U, W, X).

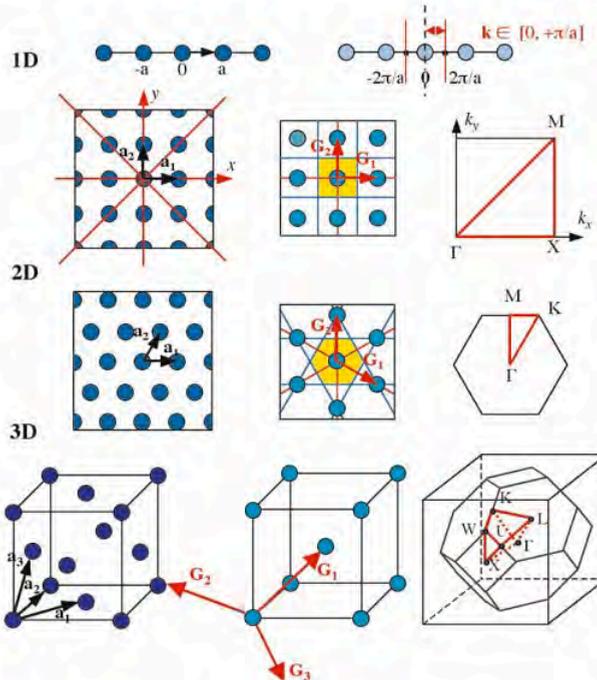


Figura 1.4: Cristales fotónicos 1D, 2D y 3D (izquierda y centro) con sus correspondientes zonas de Brillouin y zonas irreducibles de Brillouin (derecha) [6].

La propagación de la luz en cualquier medio material viene descrita por las ecuaciones de Maxwell. Éstas forman un conjunto de cuatro ecuaciones que con la ecuación de conservación de carga y las ecuaciones constitutivas del material describen un cristal fotónico [7]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho \quad \text{Ley de Gauss eléctrica} \quad (1.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \text{Ley de Gauss magnética} \quad (1.4)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} = 0 \quad \text{Ley de Faraday} \quad (1.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \quad \text{Ley de Ampère-Maxwell} \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad \text{Ec. de conservación de carga} \quad (1.7)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad \text{Ecs. constitutivas (material)} \quad (1.8)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$$

donde \mathbf{E} y \mathbf{H} son las intensidades de los campos eléctrico y magnético, respectivamente; \mathbf{D} y \mathbf{B} son los campos desplazamiento eléctrico e inducción magnética, respectivamente; ρ y \mathbf{J} son las cargas y corrientes libres (las cuales son nulas en el caso particular de los cristales fotónicos, $\rho = \mathbf{J} = 0$), respectivamente; ε es la permitividad eléctrica del medio y μ es la permeabilidad magnética del medio.

Para obtener una solución analítica de este conjunto de ecuaciones hay que tener en cuenta condiciones de frontera y realizar separación de variables. Sin embargo, esto solo es posible para geometrías sencillas, ya que en el resto de los casos, es necesario utilizar métodos computacionales. Existen multitud de técnicas numéricas para resolver las ecuaciones de Maxwell, que utilizan programas de simulación electromagnética. Los más utilizados son el método de las diferencias

finitas en el dominio del tiempo (FDTD, *Finite Difference Time Domain Method*) [8], el método de expansión de ondas planas (PWE, *Plane Wave Expansion Method*) [9] y el método de la matriz de transferencia (TMM, *Transfer-Matrix Method*) [10]. El método PWE propone una solución estacionaria de los campos y por medio de una expansión de Fourier para el campo electromagnético y la función dieléctrica, se encuentran los valores propios de oscilación en el sistema periódico, es decir, la estructura de bandas de energía del sistema. Por su parte, el método TMM propone la solución estacionaria de los campos y por medio de condiciones de frontera, se encuentra tanto la relación de dispersión como la reflexión. Mientras que por el contrario, en el método FDTD, se puede simular la evolución temporal del campo electromagnético en la región electromagnética de interés. Esta técnica está basada en una serie de aproximaciones, que permiten transformar las ecuaciones diferenciales por ecuaciones en diferencias finitas, por lo que se analiza el problema de propagación en pequeñas particiones espaciales.

La escalabilidad de las ecuaciones de Maxwell en todo el espectro electromagnético permite determinar el diagrama de bandas para las estructuras partiendo de la celda unidad. En la Figura 1.5 se observa la celda unidad correspondiente a los tres tipos de cristales fotónicos.

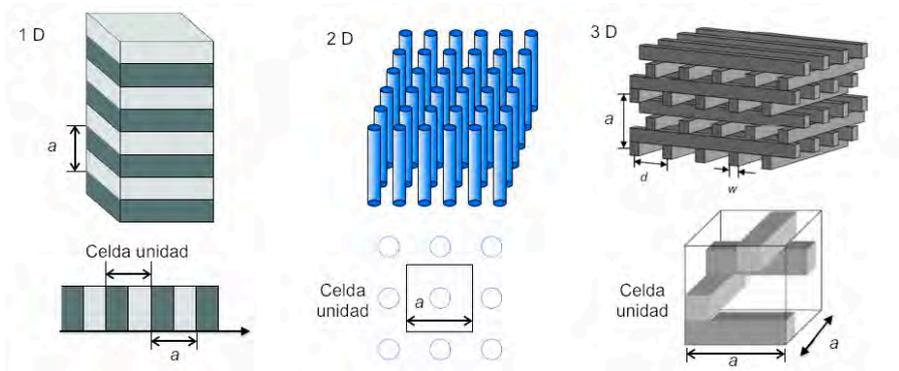


Figura 1.5: Estructuras en 1D, 2D y 3D, con su correspondiente celda unidad, donde a es la constante de red.

Los diagramas de bandas que caracterizan a los cristales fotónicos indican si es posible la propagación de los fotones con una determinada energía, es decir, si presentan *bandgap*, y en este caso, su anchura y posición [11]. La posibilidad de obtener un cristal fotónico con *bandgap* completo en un rango de frecuencias determinado, depende de los parámetros estructurales del cristal fotónico (constante de red a y factor de llenado ff), y de la transparencia y el contraste dieléctrico de los materiales que lo constituyen.

Existe un contraste dieléctrico por debajo del cual no es posible obtener un *bandgap* completo. Este valor depende del tipo de estructura que constituye el cristal fotónico. Por ejemplo, si la estructura es de diamante el contraste requerido es de 1,87, en cambio en una estructura fcc sería de 2,8 [3]. Como consecuencia directa de esta condición, los materiales que pueden utilizarse para fabricar cristales fotónicos con *bandgap* completo en 3D es limitado.

La presencia de un *bandgap* completo en la estructura de bandas de un cristal fotónico guarda una estrecha relación con los espectros de reflectancia y/o transmitancia de dicho cristal. La posición del *bandgap* debe corresponderse con la aparición de un máximo en el espectro de reflectancia, o un mínimo en el espectro de transmitancia. Como ejemplo, en la Figura 1.6 se muestra el diagrama de bandas de un cristal fotónico 2D con su correspondiente espectro de reflectancia [12]. En este diagrama aparecen cuatro *bandgaps* completos (A, B, C y D) con sus correspondientes máximos en el espectro de reflectancia.

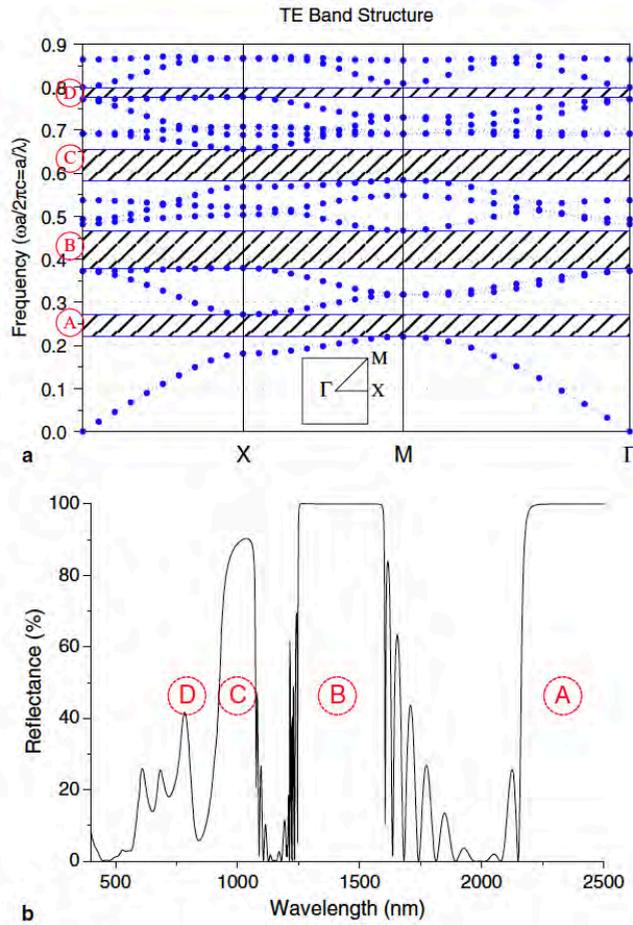


Figura 1.6: (a) Diagrama de bandas de un cristal fotónico 2D constituido por una red cuadrada de cilindros de silicio de 396 nm de diámetro y (b) su correspondiente espectro de reflectancia [12].

Como se observa en la figura anterior, el ancho del *bandgap* fotónico está directamente relacionado con el ancho y la intensidad de los picos de reflexión. De esta manera, los espectros de transmisión o reflexión se emplean como herramienta para comprobar experimentalmente las propiedades ópticas de los cristales fotónicos.

Tipos de estructuras periódicas

El cristal fotónico más simple es el que presenta la periodicidad del índice de refracción una única dimensión (1D). Está formado por la disposición secuencial de láminas de dos materiales con dos índices de refracción diferentes [13, 14]. Los cristales fotónicos en 1D presentan siempre *bandgap*, independientemente de su contraste dieléctrico. Cuanto menor es el contraste, menor es el *bandgap*. El caso más conocido de este tipo de estructuras lo constituyen los reflectores de Bragg. Éstos se obtienen alternando capas de distinta constante dieléctrica pero del mismo espesor óptico y presentan un *bandgap* centrado en una longitud de onda igual a cuatro veces el espesor óptico de las capas individuales.

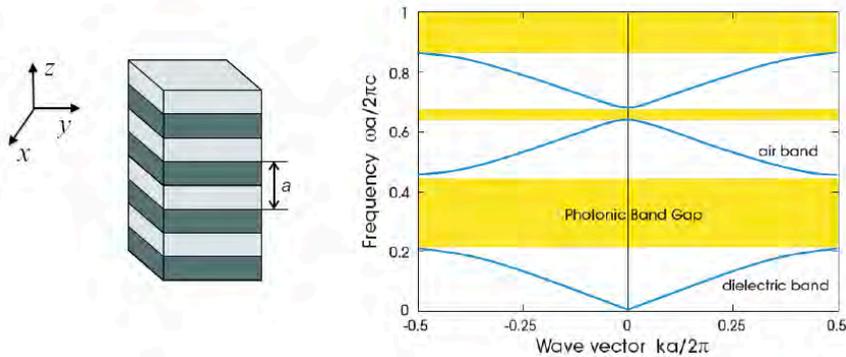


Figura 1.7: Cristal fotónico 1D (izquierda) y diagrama de bandas para una estructura de láminas alternadas de aire ($n_1 = 1$) y GaAs ($n_2 = 3,45$) separadas una distancia $0,5d$ (derecha).

Los cristales fotónicos bidimensionales (2D) tienen periodicidad en dos direcciones y son homogéneos en la tercera dirección [15-17]. Existe un gran número de celdas unitarias que pueden formar un cristal fotónico 2D, como por ejemplo: triangular, hexagonal y cuadrada. Este tipo de estructuras ya tienen importantes aplicaciones prácticas de elevado impacto tecnológico como por ejemplo: fibras de cristal fotónico y láseres. En los cristales fotónicos 2D, el *bandgap* surge en el plano de la periodicidad, y depende no sólo del contraste de la constante dieléctrica de los materiales y de la geometría de la estructura, sino también de la polarización de la luz (modos TE y TM). Un modo TE hace

referencia a la componente del campo eléctrico de la onda que se propaga por el cristal fotónico, y es siempre perpendicular al plano de incidencia de la onda. De forma análoga se define el modo TM para el campo magnético. Los diagramas de bandas para los modos TE y TM pueden ser completamente diferentes: puede existir un *bandgap* para solo una de las dos polarizaciones, y también puede ocurrir para ambas polarizaciones simultáneamente.

En la Figura 1.8 se observa el diagrama de bandas para un cristal fotónico formado por columnas de Al_2O_3 , donde aparecen reflejados los modos TE y TM. Se aprecia un *bandgap* completo para el modo TM (entre la primera y segunda banda), mientras que para el modo TE no presenta *bandgap*.

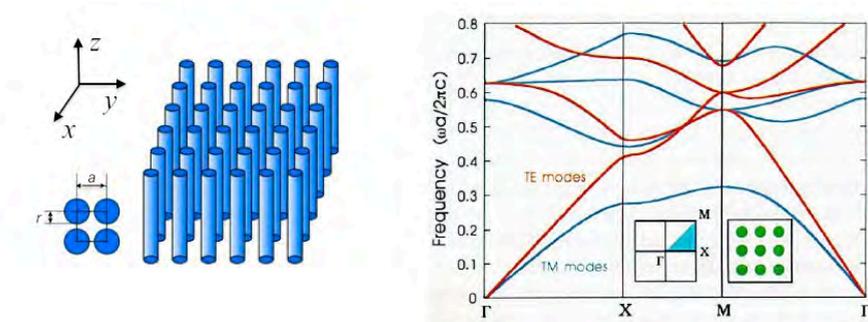


Figura 1.8: Cristal fotónico 2D formado por una red cuadrada de columnas dieléctricas de radio r (izquierda) y diagrama de bandas para una estructura de Al_2O_3 con la relación $r/a = 0,2$ (derecha).

El estudio de los cristales fotónicos tridimensionales (3D) ha evolucionado mucho más despacio que el de los mono y bidimensionales, debido sobre todo a la mayor dificultad para su fabricación. Inicialmente, en 1989 E. Yablonovitch [18] propuso la utilización de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) para obtener un material con *bandgap* completo en 3D, aunque sus intentos resultaron fallidos. En 1990, K. M. Ho *et al.* [19] demostraron teóricamente que la estructura propuesta por E. Yablonovitch no tenía un *bandgap* completo, sino que tan solo poseía un *pseudogap* y que la estructura de diamante sí presentaba un *bandgap* completo para todas las direcciones del espacio. Basándose en estos hechos, en

1991, E. Yablonovitch *et al.* [20] realizaron experimentalmente el primer cristal fotónico con *bandgap* completo, a partir de una variante de la estructura de diamante que se conoce actualmente como yablonovita. Su fabricación se realizó perforando agujeros con un diámetro de un milímetro en un bloque de un material que tenía un índice de refracción de 3,6. Obtuvo un cristal fotónico con *bandgap* completo para frecuencias de microondas.

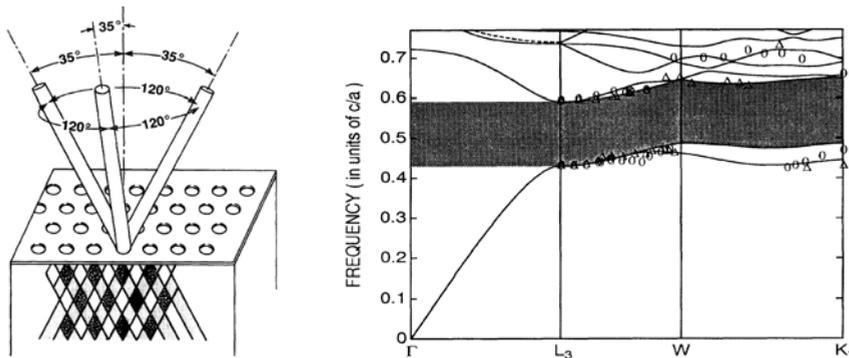


Figura 1.9: Configuración utilizada en la fabricación de la yablonovita (izquierda) y su correspondiente diagrama de bandas con *bandgap* completo (derecha) [20].

En 1994, K. M. Ho *et al.* [21] y H. S. Sözüer *et al.* [22] proponen de forma independiente una segunda estructura con un *bandgap* completo que al igual que la yablonovita es una variante de la estructura de diamante y se denomina estructura *woodpile*. Como se puede observar en la Figura 1.10 esta estructura consiste en un apilamiento de barras o cilindros de un material dieléctrico de forma secuencial capa a capa.

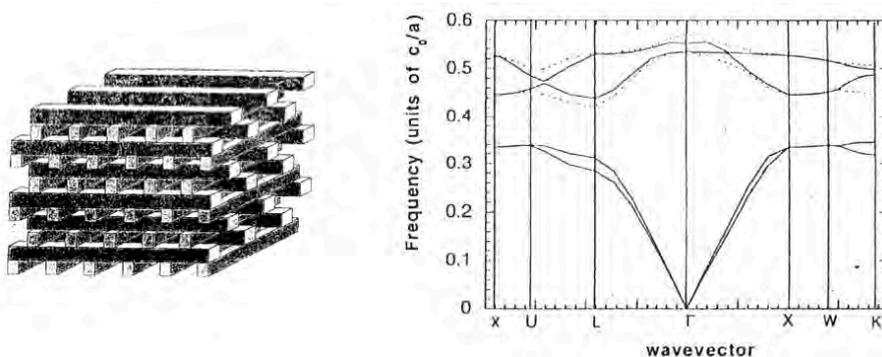


Figura 1.10: Diseño de la estructura *woodpile* (izquierda) y su correspondiente diagrama de bandas para $ff = 26,6\%$ y $n = 3,6$ (derecha) [21].

Desde que en 1992, H. S. Sözüer *et al.* [23] demostraron teóricamente la posibilidad de que la estructura fcc podía presentar un *bandgap*, han aparecido diferentes métodos de fabricación y diseños de esta estructura. En el año 2000, A. Blanco *et al.* [24] mediante la técnica de deposición química en fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*), realizaron la primera estructura de ópalos inversos (fcc) con un *bandgap* completo.

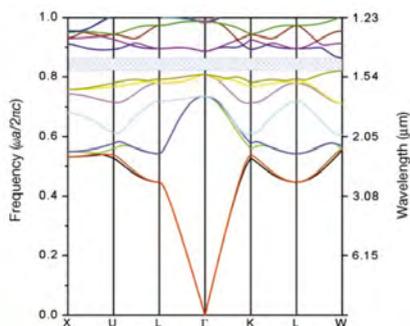
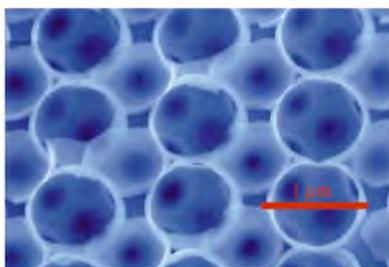


Figura 1.11: Imagen de SEM de la estructura de ópalos inversos de silicio (izquierda) y su correspondiente diagrama de bandas (derecha) [24].

En el 2000, S. G. Johnson *et al.* [25] proponen la formación de una estructura apilando cristales fotónicos 2D para formar una estructura fcc y comprobaron que dicha estructura también presenta un *bandgap* completo.

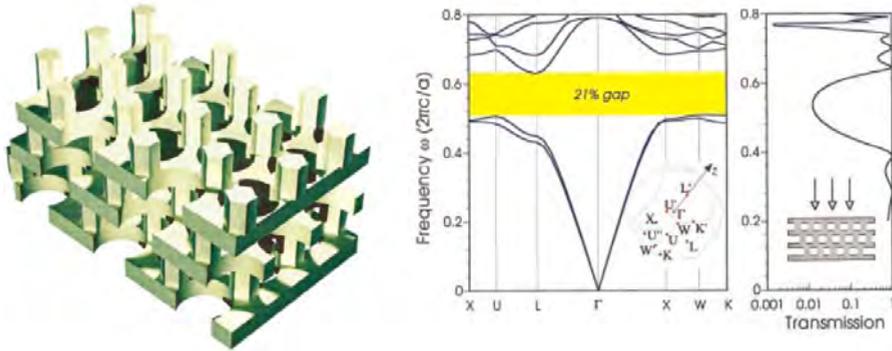


Figura 1.12: Diseño de la estructura fcc con apilamiento de cristales fotónicos 2D (izquierda) y su correspondiente estructura de bandas (derecha) [25].

Un año después, O. Toader *et al.* [26] proponen otra estructura con *bandgap* completo que está constituida por pilares en forma de espiral cuadrada en una red tetragonal.

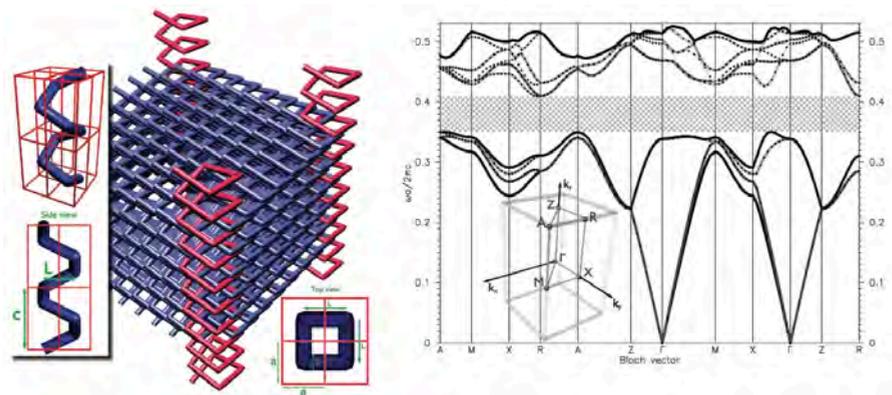


Figura 1.13: Diseño de la red tetragonal formada por pilares en forma de espiral cuadrada (izquierda) y su correspondiente estructura de bandas (derecha) [26].

Cristales fotónicos en el IR cercano y THz

Mediante el control de la periodicidad espacial los cristales fotónicos pueden ser diseñados para funcionar en cualquier rango de frecuencias, desde las microondas/milimétricas hasta frecuencias en el visible o en el infrarrojo. En la

Tabla 1.1 se indican las diferentes regiones del espectro electromagnético, en las que se han realizado cristales fotónicos.

Región del espectro electromagnético	Longitud de onda	Frecuencia
Visible (VIS)	400 - 780 nm	$7,5 \cdot 10^{14}$ - $3,8 \cdot 10^{14}$ Hz
Infrarrojo cercano (NIR)	780 nm - 3 μ m	$3,8 \cdot 10^{14}$ - $1 \cdot 10^{14}$ Hz
Infrarrojo medio (MIR)	3 - 6 μ m	$1 \cdot 10^{14}$ - $0,5 \cdot 10^{14}$ Hz
Infrarrojo lejano (FIR)	6 - 15 μ m	$0,5 \cdot 10^{14}$ - $0,2 \cdot 10^{14}$ Hz
Infrarrojo extremo	15 - 30 μ m	$0,2 \cdot 10^{14}$ - $0,1 \cdot 10^{14}$ Hz
Terahercios (THz)	30 μ m - 3 mm	$10 \cdot 10^{12}$ - $0,1 \cdot 10^{12}$ Hz
Microondas	3 mm - 1 m	$100 \cdot 10^9$ - $0,3 \cdot 10^9$ Hz

Tabla 1.1: Rangos de longitud de onda y de frecuencia para diferentes bandas del espectro electromagnético.

La fabricación de cristales fotónicos con aplicaciones en el rango visible conlleva a trabajar a escala submicrométrica. Durante la última década, se han realizado grandes avances en el desarrollo de técnicas de fabricación, que permiten obtener estructuras en esta escala, como por ejemplo la litografía y el autoensamblado de partículas coloidales. Un problema que presentan la mayoría de estas técnicas, es que en general, sólo pueden aplicarse con materiales de bajo índice de refracción, por lo que es difícil obtener un cristal fotónico con *bandgap* completo.

A diferencia de la banda del visible, la fabricación de cristales fotónicos en el rango del IR cercano es relativamente más sencilla. Ello es debido al tamaño de la constante de red necesaria a esta escala, en la que la longitud de onda es del orden de las micras, por lo que se pueden utilizar técnicas aplicadas en el campo de

la microelectrónica. Como se indica en la clasificación de la Tabla 1.1, por infrarrojo se refiere a aquella región del espectro electromagnético comprendida entre las zonas del visible y de los THz. La radiación infrarroja es emitida por la radiación térmica de los sólidos incluso a temperaturas relativamente bajas. Entre sus características destaca que la radiación IR no pueden atravesar objetos sólidos como paredes u obstáculos, así como que tiene un rango de alcance bastante corto. Esta zona del espectro es la más utilizada en los sistemas de comunicaciones, ya que esta banda ofrece ventajas significativas respecto a otras regiones del espectro. Una de ellas es que los sistemas de comunicaciones de IR cuentan con un ancho de banda muy grande donde no se presentan problemas de interferencias o seguridad. Algunas de las principales aplicaciones de esta banda se resumen en la Tabla 1.2.

Banda	Aplicaciones
Infrarrojo	Alimentación/agricultura: termómetros, lámparas, etc. Polímeros: procesado, calidad, etc. Petróleo: calidad, producción y caracterización. Imagen: cámara térmica, satélites, etc. Cosmética/Farmacia: termoterapia, etc. Medicina: oximetría, termografía, etc. Dispositivos optoelectrónicos: diodos emisores de luz (LED), diodos láser, fotodetectores, etc.

Tabla 1.2: Aplicaciones de la banda del IR.

El principal desafío para fabricar en la banda del IR es encontrar las técnicas de procesado convenientes para fabricar estructuras en la escala micrométrica. A diferencia de la banda del visible, en el IR se pueden utilizar técnicas como la litografía, holografía o la escritura directa, que proporcionan resoluciones del orden micrométrico. Mediante técnicas litográficas se consiguió fabricar por primera vez un cristal fotónico 2D con un *bandgap* completo en el

rango del IR [16].

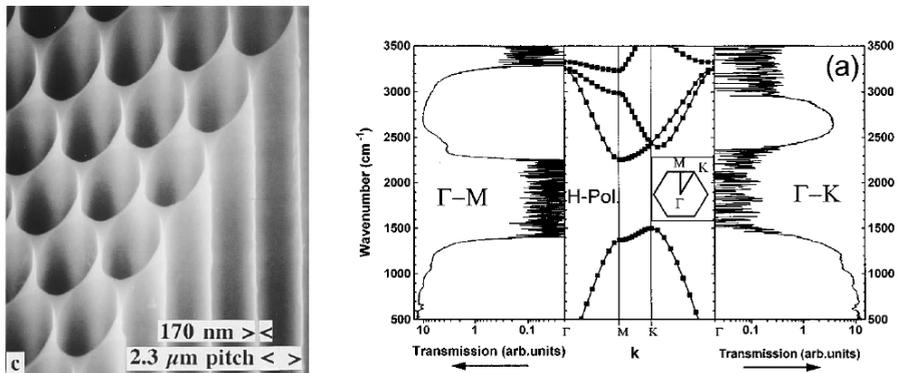


Figura 1.14: Imagen de SEM de una estructura de silicio con simetría triangular (izquierda) y su correspondiente diagrama de bandas con un *bandgap* completo (derecha) [16].

Por otro lado, la banda de los THz ha sido hasta ahora una de las regiones menos exploradas en la fabricación de los cristales fotónicos. La radiación de los THz se refiere a las ondas electromagnéticas que se encuentran entre el IR y las microondas. Es también conocida como radiación submilimétrica ó rayos T. La región comprendida entre los 30 GHz y los 10 THz se divide en 2 partes, las ondas milimétricas (30 - 300 GHz) y la banda de los THz (0,1 - 10 THz), por lo que en el rango de 100 - 300 GHz se superponen las dos bandas. La banda de los THz fue la menos estudiada del espectro electromagnético hasta que en la década de los 60, al descubrirse que los THz podían detectar la presencia de la materia orgánica, se incrementó el desarrollo de emisores y detectores de THz. Hasta ese momento se había utilizado muy poco debido a la práctica inexistencia de fuentes y detectores, ya que hasta los 100 GHz se puede utilizar la electrónica convencional y por encima de los 10 THz se utiliza la generación y detección óptica de señales [27]. Actualmente se han logrado avances en el desarrollo de fuentes y detectores de THz. Uno de los sistemas más utilizado para la generación y detección es la espectroscopía de dominio del tiempo (THz-TDS) en la que se utiliza un láser de femtosegundo (tipo particular de fuente láser que almacena energía durante un tiempo, para emitirla en pulsos de luz extremadamente intensos y cortos) y antenas fotoconductoras [28-31]. El láser de femtosegundo excita una antena

fotoconductor que genera de la radiación de THz. A continuación otra antena mide los pulsos de THz en el dominio del tiempo, y aplicando transformadas de Fourier se obtiene información en frecuencia de la muestra bajo estudio.

Debido al desarrollo de estos nuevos sistemas de medida, están surgiendo nuevas aplicaciones para la banda de los THz. La radiación THz es no ionizante y tiene la capacidad de penetrar en los materiales no conductores, como por ejemplo, la ropa, papel, plástico y los materiales cerámicos. Pero es fuertemente absorbida por las moléculas polares como el agua, y reflejada por los metales. Además, tiene la ventaja de que muchos materiales que son opacos en el espectro visible e infrarrojo son transparentes en esta banda. Por lo tanto, la radiación de THz puede ser empleada en muchas aplicaciones científicas y tecnológicas, como ciencia de materiales, obtención de imágenes médicas [32], detección de explosivos, sistemas de seguridad [32, 33], defensa [33], sensores biológicos [34] y comunicaciones [35]. En la Tabla 1.3 se resumen algunas de las principales aplicaciones en diferentes zonas de la banda de los THz.

Banda	Frecuencia	Aplicaciones
Terahercios	0,1 - 0,5 THz	Seguridad: detección (explosivos), imagen (drogas, escáner aeropuertos) y comunicaciones. Medicina: imagen (detección cáncer, diagnósticos dentales, etc.). Industria: espectroscopía, detección e imagen (procesos de control, ensayos no destructivos y sector agroalimentario). Espacio: espectroscopía, detección e imagen.
Terahercios	> 0,5 THz	Medicina: imagen. Industria: espectroscopía, detección e imagen. Espacio: espectroscopía y detección e imagen.

Tabla 1.3: Aplicaciones de los THz en diferentes rangos de frecuencia.

La fabricación de cristales fotónicos en la banda del IR sufre las imperfecciones y dificultades propias de la escala micrométrica de fabricación. Cuando se trabaja a escalas mayores, como es el caso de los cristales fotónicos en el rango de los THz, se pueden aplicar las mismas técnicas de fabricación que para el IR: litografía, holografía y escritura directa. En este caso por tratarse de una escala mayor (desde las micras a los milímetros), la probabilidad de cometer errores de fabricación es menor en que en el IR. El primer cristal fotónico en tres dimensiones con *bandgap* completo y que operaba en el rango de los THz, se obtuvo en el año 1994 [36]. Estaba formado por un conjunto de columnas dieléctricas, y presentaba un *bandgap* completo desde 370 a 520 GHz.

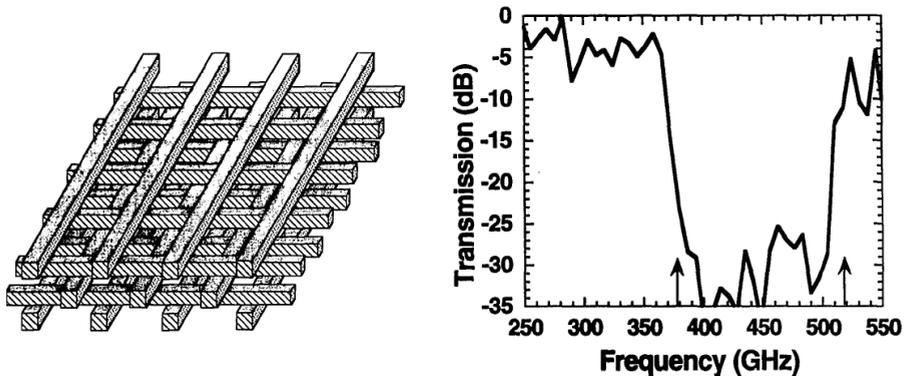


Figura 1.15: Esquema de un cristal fotónico 3D tipo *woodpile* (izquierda) y el espectro de transmisión de una estructura *woodpile* de silicio con filamentos de diámetro 5,1 cm (derecha) [36].

Desde entonces, el interés por estas estructuras ha llevado a numerosos grupos de investigación a estudiar y realizar cristales fotónicos en la banda de los THz. En la actualidad, la búsqueda de nuevos materiales y la caracterización de sus propiedades ópticas en el rango de los THz es una prioridad, ya que las propiedades ópticas de los materiales (metálicos, cerámicos, polímeros, etc.) en la banda de los THz están muy poco estudiadas, al contrario de lo que ocurre con el rango de las microondas, IR y visible.

Defectos

Otra de las características más relevantes de los cristales fotónicos se debe a que en ellos se pueden crear defectos que rompen la simetría de la estructura periódica, generando modos localizados en el *bandgap* fotónico. Cuando se introduce un defecto dentro de un cristal fotónico genera un nivel energético permitido dentro de la banda prohibida para los fotones. Esto permite controlar la propagación de la luz a través de los cristales fotónicos. Como se observa en las siguientes figuras, los defectos pueden ser puntuales (microcavidades), lineales (guías de onda) o planares (espejos).

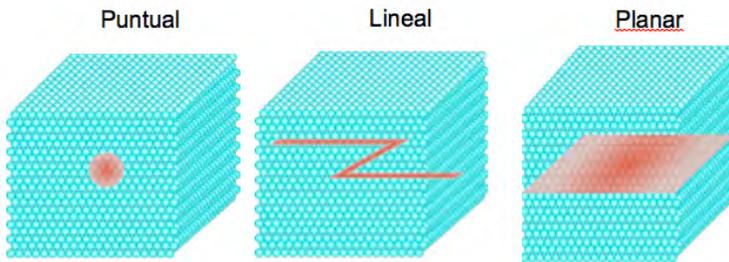


Figura 1.16: Cristal fotónico con un defecto puntual, lineal y planar [37].

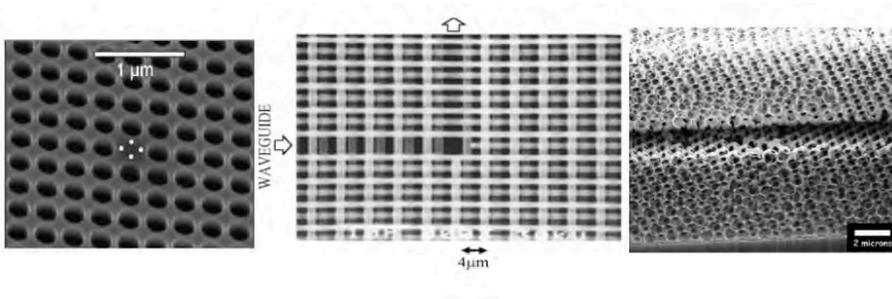


Figura 1.17: Imágenes de SEM de cristales fotónicos con un defecto puntual (izquierda) [38], lineal (medio) [39] y planar (derecha) [40].

La introducción de defectos en los cristales fotónicos proporciona nuevas propiedades de interés para la realización de dispositivos optoelectrónicos, como son el confinamiento y el guiado de luz (guías de onda). El primer experimento de

guiado de luz en un cristal fotónico se realizó en un cristal bidimensional. La inclusión de un defecto lineal en un cristal bidimensional provoca que el rango de frecuencias prohibido para el cristal se propague por esta línea de defectos.

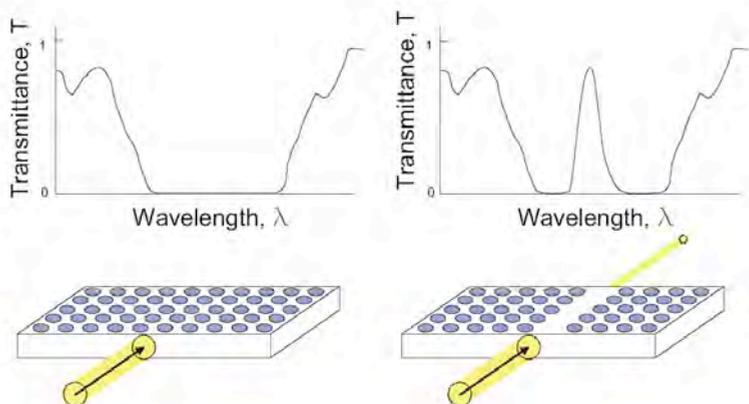


Figura 1.18: Representación de un cristal fotónico sin defectos (izquierda) y con un defecto lineal (derecha), con sus correspondientes gráficas de transmitancia.

1.1.2 Aplicaciones de los cristales fotónicos

Las excepcionales propiedades electromagnéticas que presentan los cristales fotónicos, los convierte en muy buenos candidatos para realizar dispositivos optoelectrónicos y por lo tanto, complementar, combinarse o incluso llegar a sustituir en el futuro a los actuales circuitos microelectrónicos. La periodicidad en la constante dieléctrica de los cristales fotónicos, hace que presenten una estructura de bandas de frecuencias similar a la de los semiconductores para los electrones, y les confiere las propiedades ideales para desarrollar, a partir de ellos, dispositivos con importantes aplicaciones en el campo de la nanotecnología, nanoóptica y optoelectrónica, como por ejemplo, aplicaciones fotovoltaicas y fabricación de guías de onda [41-46], sensores de guía, cavidades y anillos resonantes, diodos láser, diodos LED, memorias ópticas, células solares de alta eficiencia, fotodetectores, espejos dieléctricos (espejos de Bragg), etc.

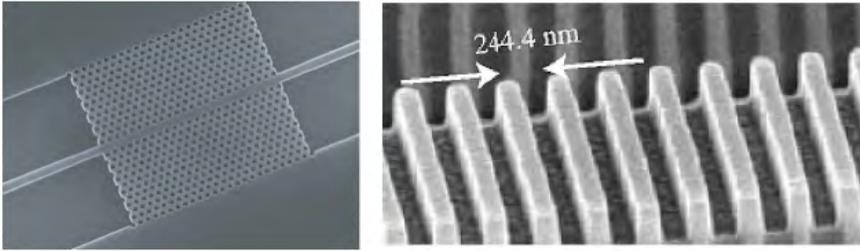


Figura 1.19: Imágenes de SEM de un sensor 2D de una guía de onda realizado con silicio (izquierda) [42] y de un espejo de Bragg 1D (derecha) [47].

La idea de desarrollar *circuitos ópticos* que permitan la conducción de luz y el procesamiento de información ya fue concebida a finales de los años ochenta cuando Ely Yablonovitch y Sajeev John propusieron la posibilidad de desarrollar materiales que permitiesen controlar el flujo de luz. El funcionamiento de estos circuitos se basa en cristales fotónicos con *bandgap* completo en los que se introducen defectos que rompen la geometría del cristal. La presencia de estos defectos posibilita el guiado de luz de forma discrecional lo que permitiría elaborar dispositivos integrados de transmisión, amplificación e incluso la elaboración de un verdadero chip fotónico.

La *fibra de cristal fotónico* forma parte de un grupo conocido como fibras ópticas especiales, porque poseen innovaciones estructurales que las diferencian de las fibras convencionales [48, 49]. La principal diferencia entre la fibra de cristal fotónico y la convencional es que la primera posee un ordenamiento regular de huecos, paralelos al eje de la fibra y que se extiende a lo largo de toda su longitud. La ventaja de estos microorificios consiste en que permite un control del guiado de la luz, lo que hace que se pueda acelerar la transmisión de datos.

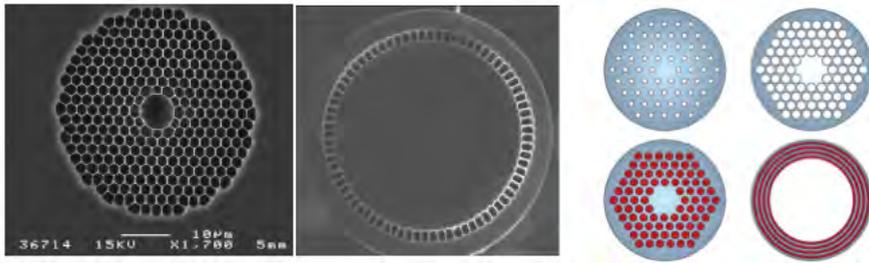


Figura 1.20: Imágenes de SEM de fibras de cristal fotónico de SiO₂ (izquierda) [50] y de silicio (medio) [51], y diferentes diseños de fibra de cristal fotónico (derecha) [49].

Otra aplicación destacable de los cristales fotónicos puede darse en los láseres. Los *láseres de cristal fotónico* de bajo umbral se realizan en nano o microcavidades que se fabrican a partir de defectos en estructuras de cristal fotónico [52]. Estas cavidades permiten aislar o localizar la emisión de la luz para valores determinados de frecuencia. La mayoría de estas estructuras se fabrican con mezclas de semiconductores (GaAs, InP y compuestos complejos).

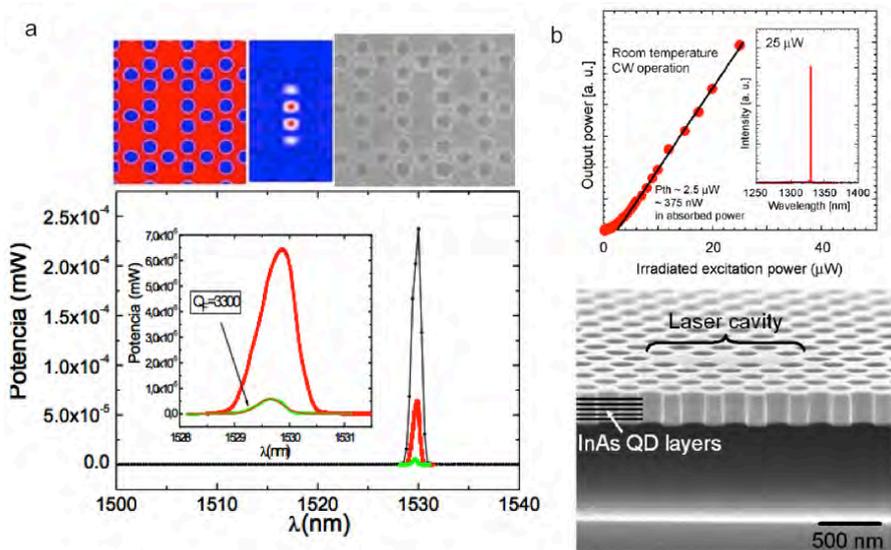


Figura 1.21: Láseres de cristal fotónico: a) Curva de potencia de una microcavidad fotónica. En la parte superior se muestra la microcavidad, el modo de emisión y una imagen de SEM de ésta [53]. b) Imagen de SEM de una nanocavidad fotónica y su correspondiente curva de potencia [54].

1.2 Métodos de fabricación de cristales fotónicos

Existen multitud de técnicas de fabricación de cristales fotónicos cuya metodología depende fundamentalmente de la estructura que se desea construir y del rango de aplicación (espectro electromagnético) sobre el que se va a actuar. Estas técnicas se pueden agrupar en dos tipos: “*top down*” (de arriba hacia abajo) y “*bottom up*” (de abajo hacia arriba). Estas metodologías de fabricación se diferencian principalmente en la perspectiva de desarrollo que utilizan.

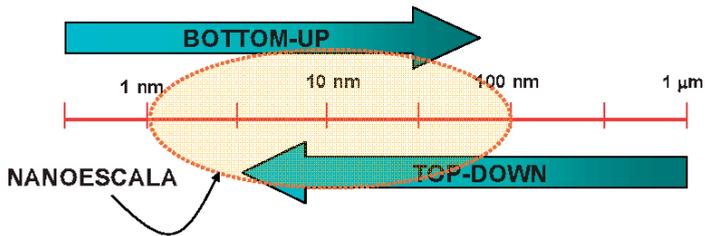


Figura 1.22: Esquema ilustrando el concepto de la nanoescala y el rango de trabajo de los métodos *top-down* y *bottom-up*.

El término *top-down* engloba a los procesos de fabricación que parten de un bloque material al que se transfiere un patrón periódico definido. Estos son actualmente los más utilizados y se basan en la tecnología existente en la industria microelectrónica. Hasta el momento, se han empleado varias técnicas para estructurar materiales mediante *top-down* que van desde las técnicas holográficas [55], litográficas [56, 57], escritura directa con láser [58, 59] hasta la escritura directa con tintas [60, 61].

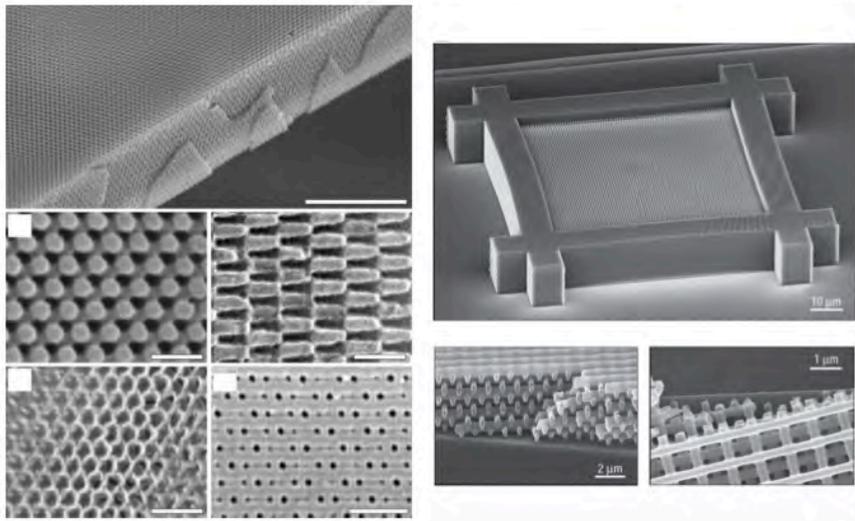


Figura 1.23: Imágenes de SEM de estructuras 3D realizadas aplicando la técnica de litografía holográfica (izquierda) [62] y la técnica de escritura directa con láser (derecha) [63].

Las estructuras fabricadas utilizando estos métodos suelen tener buena calidad y simetría. Sin embargo, presentan problemas debido a los materiales empleados, ya que normalmente se utilizan materiales poliméricos con bajo índice de refracción, por lo que carecen de la condición básica para obtener un cristal fotónico con *bandgap* completo. En consecuencia, las estructuras creadas deben ser procesadas para obtener réplicas como materiales de alto índice de refracción y conseguir así la funcionalidad deseada. Estos procedimientos resultan muy laboriosos y muy complejos, y no es posible aplicarlos con cualquier material entre los posibles de índice de refracción alto, lo que reduce todavía más, la posibilidad de elaborar cristales fotónicos con *bandgap* completo. Por lo tanto, aunque ya se ha demostrado la posibilidad de elaborar cristales fotónicos empleando técnicas litográficas, holográficas o de escritura directa, los procedimientos de fabricación son demasiado complejos, costosos y dificultan elaborar con facilidad estructuras con la perfección adecuada. Por ello resulta de gran interés desarrollar técnicas y buscar nuevos materiales que permitan obtener un cristal fotónico con *bandgap*

completo de forma directa, elaborando las estructuras deseadas directamente con el material de elevado índice de refracción.

La metodología *bottom-up* se basa en la tendencia que presentan en la naturaleza los sistemas a escala microscópica a autoordenarse. Este fenómeno siempre se ha producido en la naturaleza y se observa por ejemplo, en los ópalos naturales que se encuentran en las gemas semipreciosas y en los colores relucientes de las alas de las mariposas, que son estructuras periódicas con propiedades similares a las de los cristales fotónicos.

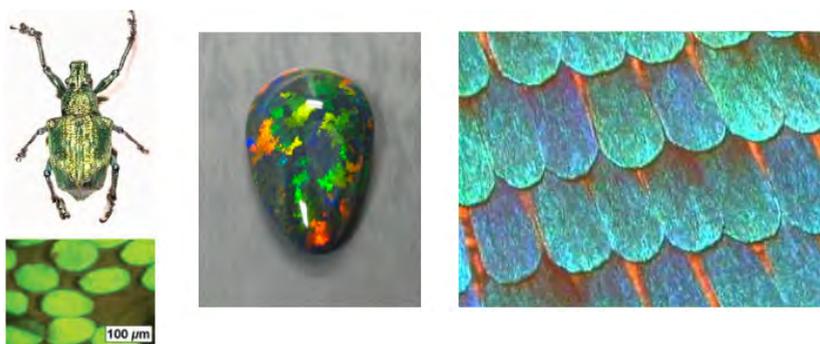


Figura 1.24: Imágenes de un insecto y su caparazón (izquierda), una gema semipreciosa (medio) y las alas de una mariposa (derecha).

Ciertos sistemas coloidales como por ejemplo, nanoesferas de sílice y nanoesferas poliméricas (poliestireno, PMMA, etc.) son susceptibles de ser ordenados con facilidad para elaborar cristales fotónicos, por lo que en la actualidad ocupan un importante lugar en la investigación en este campo. Los métodos más utilizados para la obtención de estas estructuras también conocidas como ópalos (presentan una estructura fcc) son el método de sedimentación y de deposición vertical (Figura 1.25a) [64]. Otros métodos empleados con el mismo propósito implican la aplicación de campos magnéticos y eléctricos o la combinación de ellos, filtración (Figura 1.25b), crecimiento entre dos sustratos plano paralelos (Figura 1.25c), *spin-coating* [65], etc.

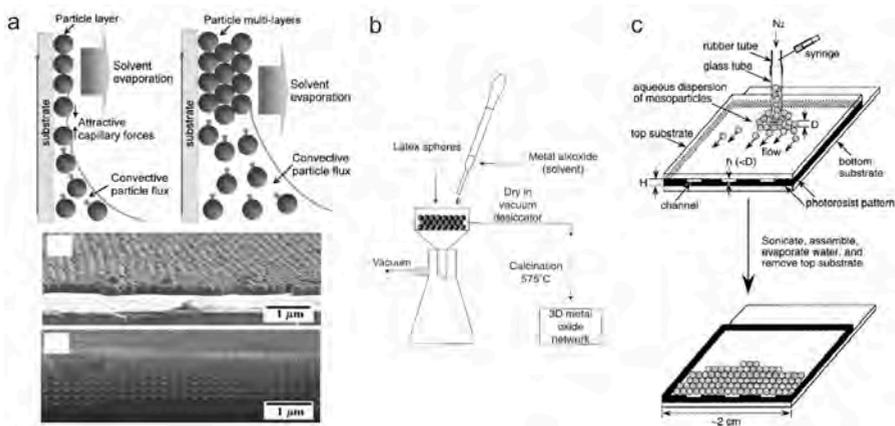


Figura 1.25: a) Método de deposición vertical [66, 67], b) Filtración [68] y c) Crecimiento entre sustratos [69].

Las estructuras realizadas con ópalos, no presentan un *bandgap* completo independientemente de qué índice de refracción posean las esferas que lo forman, por lo que en este caso solamente se puede obtener un *pseudogap*. Para obtener el deseado *bandgap* completo, es necesario infiltrar los ópalos con materiales de alto índice de refracción. Por lo tanto, estos ópalos se utilizan como moldes que al ser infiltrados con materiales de elevado índice de refracción y tras la posterior eliminación del molde forman el inverso del ópalo inicial, pero ahora con un elevado índice de refracción, lo que permite tener un *bandgap* completo.

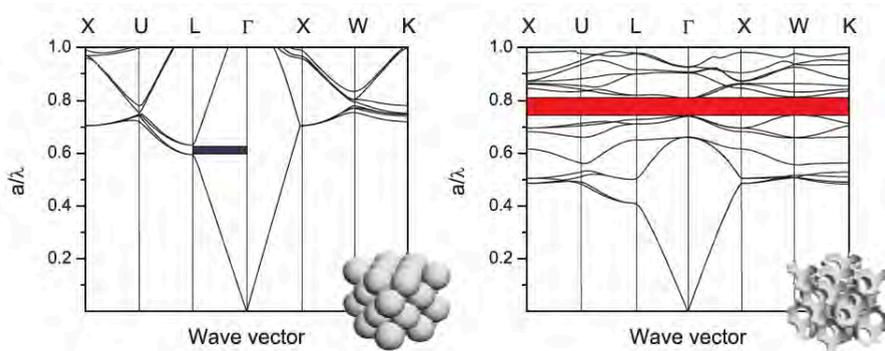


Figura 1.26: Diagrama de bandas para un cristal fotónico 3D formado por esferas ($n = 1,6$) rodeadas de aire (izquierda) y diagrama de bandas para una estructura inversa ($n = 3,45$) (derecha).

Existen numerosos métodos de infiltración según los precursores estén en fase gaseosa, como por ejemplo la técnica de deposición química en fase vapor y la deposición atómica por capas (ALD, *atomic layer deposition*), o en fase líquida como el método sol-gel o técnicas electroquímicas. Sin embargo, los cristales fotónicos así obtenidos suelen poseer defectos estructurales que impiden obtener con ellos la respuesta óptica deseada.

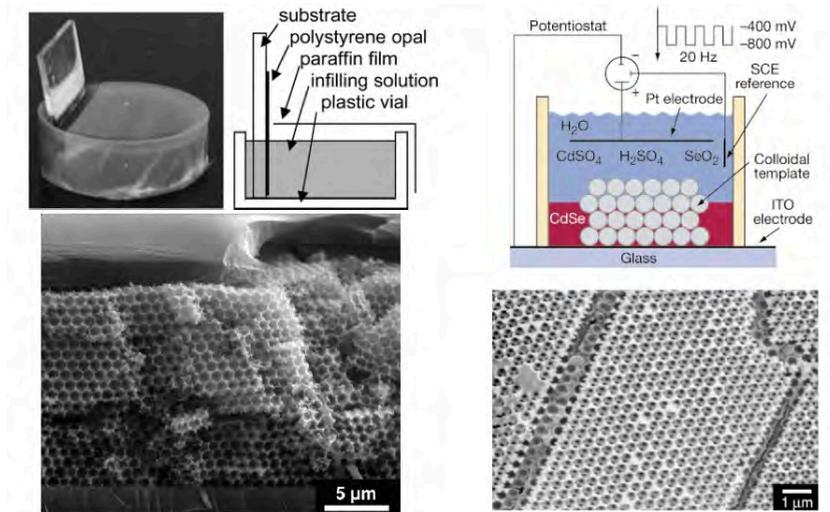


Figura 1.27: Técnica de infiltración sol-gel (izquierda) [70] y electroquímica (derecha) [71].

1.3 Escritura directa con tintas “*Direct ink writing*”

Recientemente, el uso de las técnicas de escritura directa está jugando un papel importante en el desarrollo de nuevos materiales y estructuras con diversas aplicaciones en diversos campos tecnológicos como la fotónica, biocerámicas, ingeniería de tejidos, etc. El término escritura directa (*direct writing*) [72, 73] engloba a una familia de técnicas que se aplican a diferentes escalas, que van desde los nm hasta los mm, y que permiten la fabricación de estructuras 3D con geometrías complejas sobre un sustrato en poco tiempo. Las técnicas más utilizadas son la litografía mediante haz de iones focalizados (FIB, *focused ion*

beam) [74], litográfica de *dip-pen* (DPN, *dip-pen nanolithography*) [75], litografía por haz de electrones (EBL, *electron beam lithography*) [76], *Ink-jet printing* y la deposición de cerámica fundida (FDC, *fused deposition ceramics*). Las principales diferencias que presentan son la tecnología de fabricación (láser, polimerización o inyectores), y los materiales utilizados (macromoléculas, pastas, nanopartículas, resinas fotosensibles, polímeros, metales o semiconductores).

Dentro de las técnicas de escritura directa, se encuentra la de escritura directa con tintas (DIW, *direct ink writing*), conocida también como *robocasting*. Esta técnica permite crear estructuras 3D a partir de modelos CAD, con una geometría controlada, de forma rápida y sencilla [77]. La utilización de sistemas CAD/CAM (diseño y fabricación asistidos por ordenador) permite la transferencia de información desde la etapa de diseño de la estructura a la etapa de fabricación. Una función importante del CAD/CAM es que permite describir la trayectoria de fabricación de la estructura.

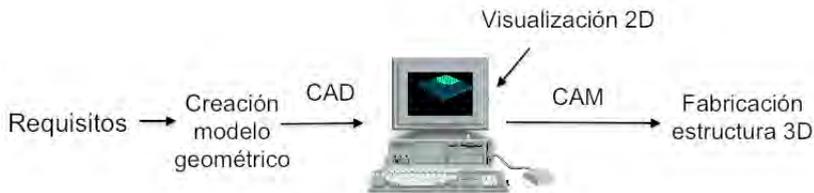


Figura 1.28: Esquema general del sistema CAD/CAM.

La técnica de DIW consiste en extruir una tinta mediante la aplicación de presión, a través de un inyector. La tinta se distribuye como un filamento continuo sobre un sustrato, sobre el que se forma una capa con la geometría deseada. Una vez realizada la primera capa, se van adicionando sucesivamente las siguientes capas hasta completar la estructura con las dimensiones y la geometría deseada. El tiempo necesario para elaborar este tipo de estructuras varía entre unos pocos minutos hasta varias horas, dependiendo del tamaño y de la geometría de la estructura.

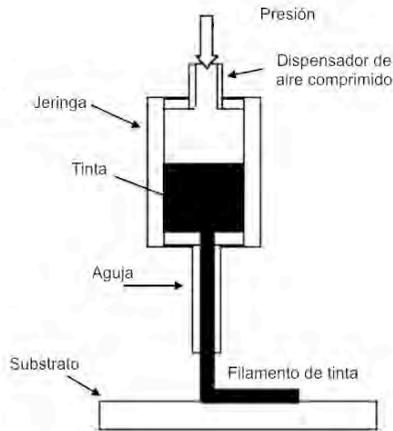


Figura 1.29: Representación de la deposición de un filamento continuo mediante DIW.

Con la técnica de DIW se utilizan tintas en las cuáles las propiedades físico-químicas (solubilidad, concentración y composición) y reológicas son determinantes a la hora de realizar la estructura 3D. Estas tintas pueden ser de diferentes tipos: cerámicas, orgánicas, metálicas, poliméricas, etc. Las aplicaciones de esta técnica están restringidas por las propiedades físicas y químicas de los materiales empleados.

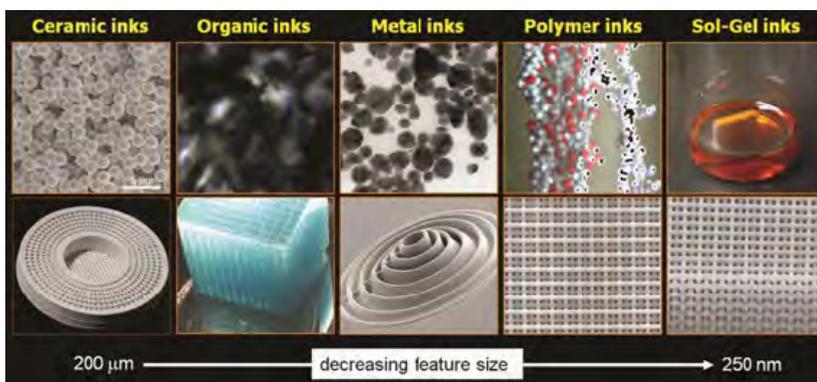


Figura 1.30: Diferentes tipos de tintas con sus respectivas estructuras realizadas mediante DIW [78].

Las principales ventajas de la técnica de escritura directa con tintas son la escala de funcionamiento, ya que se puede disminuir hasta las micras y nanómetros, como se observa en la Figura 1.30 y que se pueden construir estructuras con geometrías complejas de forma rápida y sencilla sin la necesidad de utilizar muchos pasos de procesamiento, técnicas costosas, moldes o máscaras litográficas. Además presenta la ventaja de que se pueden realizar defectos en la estructura, a la vez que se lleva a cabo su fabricación.

Esta tecnología desarrollada en 1998 por J. Cesarano [79], se ha convertido en una importante técnica de fabricación como lo demuestra el gran número de publicaciones científicas y patentes en éste ámbito de trabajo, con gran éxito en múltiples aplicaciones: biomateriales [80], ingeniería de tejidos [81], microelectrodos [82], sensores [83] y cristales fotónicos [60, 61]. En la actualidad, las principales aplicaciones de esta técnica están dirigidas sobre todo a obtener estructuras a escalas cada vez más pequeñas (orden de micras y nanómetros) y con buenas prestaciones tanto físico-químicas como mecánicas.

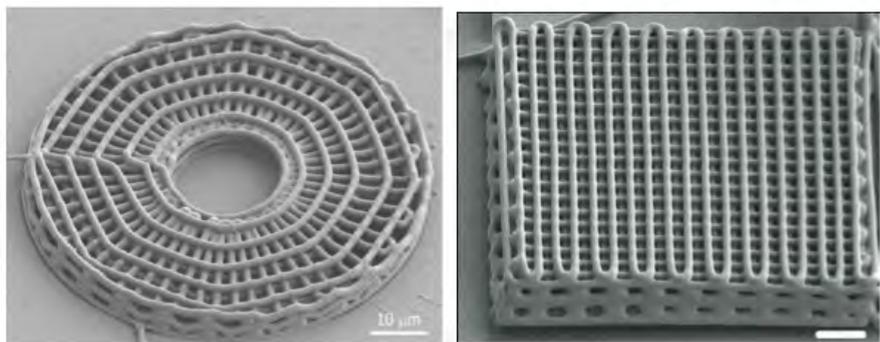


Figura 1.31: Imágenes de SEM de estructuras realizadas con tintas poliméricas con diferentes geometrías: geometría radial (izquierda) y estructura *woodpile* (derecha) [84].

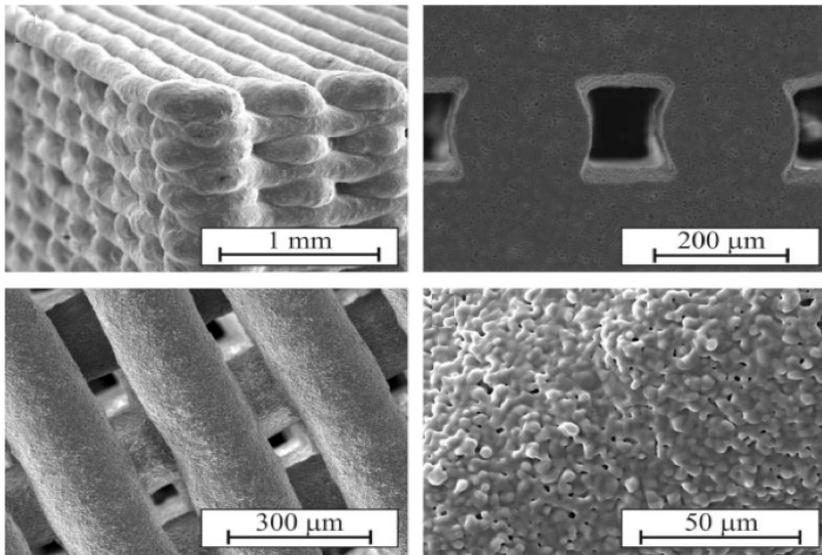


Figura 1.32: Imágenes de SEM con diferentes aumentos de una estructura realizada con un biomaterial (hidroxiapatito) obtenida por DIW utilizando una aguja de 250 μm [80].

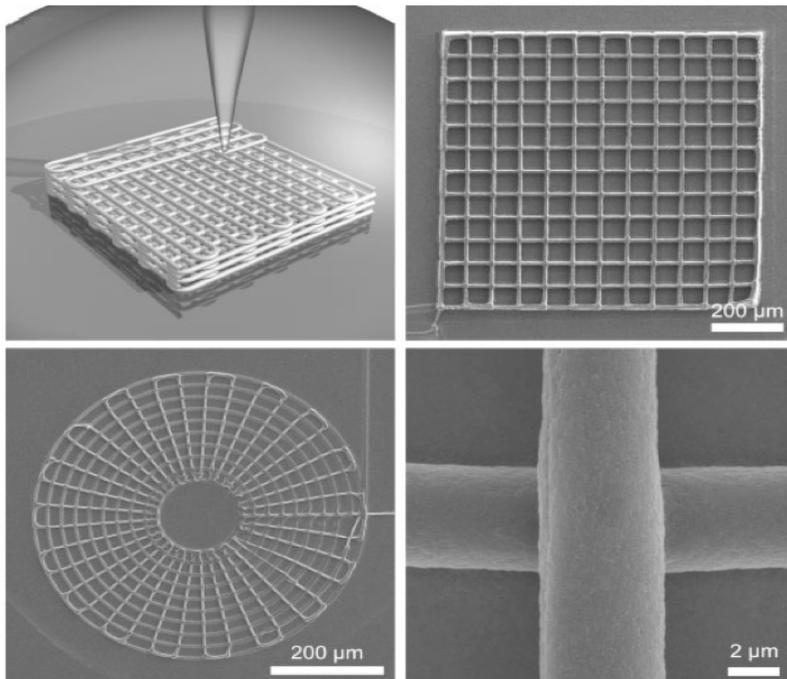


Figura 1.33: Imágenes de SEM de estructuras realizadas con fibra de seda. a) estructura *woodpile*, b) estructura *square lattice*, c) circular y d) filamento de la estructura 3D [81].

La técnica de DIW ofrece múltiples ventajas si se compara con otras técnicas de fabricación. Las principales ventajas e inconvenientes son las siguientes:

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Bajo coste de producción • Homogeneidad de los materiales • Rapidez • Resolución nanométrica • Posibilidad de obtener estructuras con geometría compleja • Versatilidad para la fabricación de una amplia gama de materiales 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere un gran control de la formulación de la tinta para garantizar la estabilidad química de ésta • Necesidad de tener un control estricto de las propiedades reológicas de la tinta • Ajuste de los parámetros de fabricación (velocidad de traslación de la aguja y presión de extrusión) y dependencia con los parámetros reológicos de la tinta • Elección del sustrato adecuado para conseguir buena adherencia con la estructura

Tabla 1.4: Ventajas y desventajas de la técnica de DIW.

1.3.1 Etapas del proceso

Las características estructurales y de composición de las estructuras fabricadas mediante DIW dependen fuertemente de las condiciones en las que se llevan a cabo las diferentes etapas del proceso. Estas etapas son principalmente: síntesis de la tinta, caracterización físico-química de la tinta, diseño de la estructura que se desea fabricar, fabricación de la estructura, tratamiento térmico y caracterización morfológica y óptica.

i) Síntesis de la tinta:

La selección del método más adecuado para la síntesis de la tinta determina el éxito del proceso, ya que este va a influir fuertemente en las características de las estructuras y en las reacciones que ocurren durante el tratamiento térmico que determina la geometría de la estructura final. Esta geometría está directamente relacionada con el tamaño de las agujas que se utilizan y este tamaño está directamente relacionado con las propiedades reológicas de las tintas. Por ejemplo, cuando se utilizan agujas de dimensiones submicrométricas es necesario que las tintas presenten un comportamiento newtoniano (favorece fluidez sin ningún tipo de atasco), mientras que para agujas del orden micrométrico, lo idóneo es que presenten un comportamiento pseudoplástico (la viscosidad muestra una gran dependencia con la velocidad de deformación aplicada).

Para la obtención de tintas estables y homogéneas existen diferentes metodologías de síntesis. Un método ampliamente utilizado para la obtención de materiales cerámicos y semiconductores es el denominado *método sol-gel* [85]. El método sol-gel es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de una manera relativamente sencilla. Este método involucra las siguientes etapas:

- a) Formación de una solución coloidal/sol. La solución inicial denominada *sol* es una suspensión de partículas coloidales/macromoléculas poliméricas en un medio diferente al de las partículas.
- b) Gelificación de la solución coloidal por medio de diferentes procesos (reacciones de condensación, evaporación, hidrólisis) incrementando la concentración para formar un *gel*. El gel constituye una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas, cuya longitud promedio es mayor que un micrómetro. Cuando toda la solución se transforma en gel, se alcanza el punto de gelificación. La gelificación del sol se puede provocar mediante la adición de una sal inorgánica, un cambio de pH o la adición de polielectrolitos.
- c) Secado del gel.
- d) Calcinación del gel.

Existen dos rutas sol-gel, que dependen de los precursores empleados: partículas coloidales (polvos cerámicos) y precursores inorgánicos (sales metálicas) u orgánicos (alcóxidos metálicos).

- Ruta coloidal: se basa en la preparación de una solución de partículas coloidales en un medio líquido.
- Ruta polimérica: consiste en la preparación de soles sometidos a hidrólisis y condensación de derivados metalorgánicos en soluciones alcohólicas.

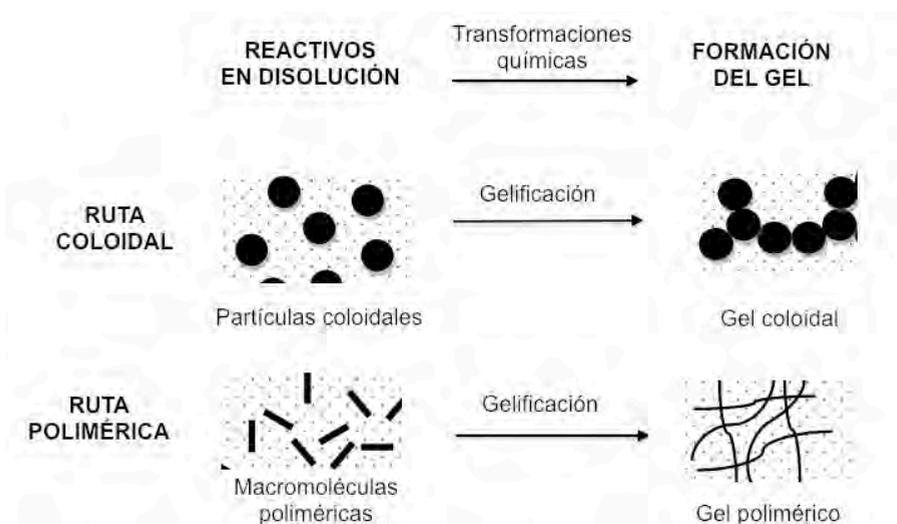


Figura 1.34: Rutas de procesamiento sol-gel: coloidal y polimérica.

Los principales parámetros que afectan al desarrollo de las etapas de hidrólisis y condensación son:

- El tipo de alcóxido: cuanto más largas y ramificadas son las cadenas R, más lenta es la velocidad de la reacción.
- Relación H_2O /alcóxido: el aumento de la cantidad de agua en la reacción favorece la etapa de hidrólisis, mientras que un gran exceso de agua puede perjudicar la polimerización.
- Tipo de catálisis (pH del medio): permite controlar la velocidad de la hidrólisis. A pH bajo, la hidrólisis llega a completarse en pocos minutos y como consecuencia de la gran cantidad de centros de nucleación formados se

genera una gran cantidad de partículas de pequeño tamaño. Para pH básico se disminuye la velocidad de hidrólisis y por lo tanto disminuye la cantidad de centros de nucleación formados.

- Naturaleza del disolvente: en general, el tipo de disolvente utilizado es un alcohol del mismo tipo que el desprendido en la reacción de hidrólisis. El exceso de disolvente siempre conduce a una disminución de la velocidad de hidrólisis y condensación debido a la dilución.

En el presente trabajo se ha elegido el método sol-gel para la elaboración de las tintas debido a las ventajas que presenta.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Alta pureza y gran homogeneidad de los productos obtenidos • Control de la porosidad del material • Bajas temperaturas de procesamiento • Posibilidad de dopaje controlado • Control de las condiciones de reacción, tal como velocidad de hidrólisis, pH, etc. • No se requieren equipos sofisticados para la preparación de las tintas 	<ul style="list-style-type: none"> • Control de la etapa de secado • Lentitud en la etapa de gelificación • Los reactivos de partida suelen ser caros • Formación de grietas en las estructuras

Tabla 1.5: Ventajas y desventajas del proceso sol-gel.

ii) Caracterización de la tinta:

Para fabricar una estructura mediante DIW, es imprescindible disponer de un buen control de las propiedades físico-químicas de la tinta, conociendo detalladamente sus propiedades reológicas y térmicas.

Propiedades reológicas: la formulación y las condiciones de procesado de las tintas deben ser ajustadas y para ello se les realiza un estudio reológico. De esta forma se busca como evitar fenómenos de floculación, separación de fases y atascos cuando la tinta fluye a través del inyector. La tinta debe presentar unas características viscoelásticas determinadas para que fluya hacia el inyector y una vez que salga por la punta de dicho inyector, genere un filamento que mantenga su forma y además se solidifique lo antes posible.

Caracterización térmica: con el análisis térmico (ATD/TG), se determinan los efectos térmicos que sufre la tinta al ser calentada, como son la pérdida de masa y los cambios de fase que se producen con el aumento de temperatura. Este análisis da idea de los cambios térmicos que puede sufrir una estructura realizada por DIW al calcinarla.

iii) Diseño de la estructura:

La geometría de la estructura es uno de los factores más determinantes para obtener un cristal fotónico con *bandgap* completo, por lo que es necesario realizar un diseño adecuado para obtener una estructura con las propiedades, dimensiones y forma apropiadas. Para ello se utiliza el software de diseño CAD que permite diseñar las estructuras en 2D y 3D, mediante el uso de puntos, líneas, arcos y modeladores que añaden superficies. De esta forma se genera el comando que sirve para que el equipo fabrique la estructura. Además este sistema CAD permite realizar visualizaciones de la fabricación de la estructura en tiempo real.

iv) Fabricación de la estructura:

Las propiedades de las estructuras son muy sensibles a los parámetros de fabricación. En la etapa de fabricación se deben realizar ensayos que permitan reducir la posibilidad de cometer errores estructurales (grietas y alta porosidad), de fabricación (atascos) y disminuir costes en la fabricación de la estructura. A

continuación se describen los parámetros más importantes de fabricación y se describe como influyen en la calidad de la estructura.

Naturaleza del substrato: una de las características que debe cumplir el substrato utilizado como soporte es que permita una buena adherencia de la estructura a éste, ya que la presencia de zonas sin adherencia provoca defectos (rugosidad de la superficie, curvaturas y grietas) que influyen directamente en las propiedades mecánicas y ópticas de la estructura. Pero la estructura no debe unirse al substrato, tan sólo adherirse suficientemente, de forma que una vez que la estructura esté seca, su retirada del substrato resulte sencilla.

La adherencia de los filamentos al substrato está sujeta a dos tipos de fuerzas: una que se debe a las tensiones por contracción provocadas por la evaporación del disolvente que causa la contracción total de la estructura, y otra que se debe a la resistencia a la tracción (medida de la resistencia entre el substrato y el material) ejercida por el substrato para oponerse a la contracción en la dirección coaxial al eje de construcción XY [86].

Los substratos que se emplean con esta técnica pueden ser de tipo cerámico, polimérico o metálico. Cuando no existe una buena adhesión entre la estructura y el substrato, una alternativa se basa en la modificación superficial del substrato con un recubrimiento con propiedades hidrófobas/hidrófilas adecuadas a cada tinta. La elaboración de estos substratos modificados químicamente puede llevarse a cabo mediante la técnica de inmersión (*dip-coating*) [87]. Ésta técnica consiste en sumergir el substrato en una disolución polimérica, mantenerlo inmerso durante un tiempo, y a continuación extraerlo verticalmente a una velocidad controlada. El espesor del recubrimiento se puede regular a través del ajuste de variables bien definidas, como la velocidad de retirada del substrato o la viscosidad de la disolución.

Distancia inicial de fabricación: es la distancia de separación entre el substrato y la punta de la aguja. Es un parámetro que afecta a la homogeneidad de los filamentos y a la calidad de las estructuras. En el caso de que la distancia sea insuficiente, no se producirá la total adhesión de los filamentos al substrato, mientras que si la aguja

está posicionada cerca del sustrato puede provocar la obstrucción de la tinta, lo que provocará imperfecciones en la estructura. La obtención de estructuras con alta densidad y calidad depende fuertemente de la primera capa fabricada, por lo que debe ajustarse con gran precisión la altura inicial de separación entre la aguja y el sustrato.

Presión de extrusión: es una de las variables más importantes en la técnica DIW, ya que la aplicación de la presión óptima favorece la homogeneidad y densificación de los filamentos. La tinta se almacena en una jeringa conectada a un inyector de presión, en el que la presión se puede variar con el fin de regular la velocidad de extrusión de la tinta y su flujo o caudal. El control del flujo de la tinta depende de su viscosidad y de las dimensiones de la aguja (diámetro y longitud).

Velocidad de traslación de la aguja: la velocidad de traslación de la aguja determina la velocidad de fabricación de la estructura. Velocidades demasiado elevadas pueden producir la rotura de los filamentos, sin embargo, velocidades demasiado bajas pueden producir una acumulación de tinta en el sustrato que puede dar lugar a estructuras poco homogéneas. La presión de extrusión y la velocidad de traslación de la aguja son los dos parámetros que más impacto tienen en homogeneidad de la estructura, y deben ser controlados de forma simultánea.

Atmósfera de fabricación: la calidad de la estructura depende también de la atmósfera de fabricación, ya que la estabilidad y propiedades mecánicas de la estructura cambian durante la fabricación a causa de la evaporación del disolvente. Cuando tiene lugar una evaporación rápida, se pueden producir defectos estructurales, por lo que el uso de disolventes con velocidades de evaporación lentas es más aconsejable. También se debe tener en cuenta que la velocidad de evaporación depende de la humedad relativa en el momento de la fabricación. Para prevenir o reducir el daño que provoca una evaporación rápida del disolvente se puede fabricar la estructura sumergida en un aceite que no reaccione con la tinta. De esta forma la evaporación está controlada, pero la estructura está sometida a tensiones superficiales por el contacto con el aceite. Por lo tanto, es recomendable

realizar ensayos para determinar las condiciones óptimas para prevenir la formación de grietas.

v) Tratamiento térmico:

Tras la etapa de fabricación se obtiene una estructura formada por una red sólida compuesta por partículas y una fase porosa interconectada. La fuerza y estabilidad de estas estructuras se mejora con un tratamiento térmico. Este tratamiento incluye los pasos de secado, calcinación y sinterización.

Secado: consiste en la eliminación del disolvente contenido en los poros de la estructura, a una temperatura no superior a la temperatura de ebullición de éste. La pérdida de disolvente durante el proceso de secado origina una reducción en el tamaño de la estructura, produciendo su contracción. Si el volumen de reducción es estrictamente proporcional a la pérdida de masa, la contracción se considera como ideal. Si el volumen reducido es menor que el volumen de disolvente evaporado, la operación de secado genera un incremento en la porosidad del material. Si se produce un secado rápido, la superficie de la estructura se seca más rápidamente que el interior, este fenómeno origina tensiones internas que dan como resultado una estructura muy porosa y agrietada en su interior. Si se producen estas estructuras altamente porosas, pueden colapsar fácilmente.

Calcinación: implica un calentamiento de la estructura a temperaturas mayores de las empleadas durante el secado, y es la etapa en la cual se elimina totalmente el ligante (polímeros, catalizadores, etc.). La eliminación del ligante es de suma importancia ya que a medida que se elimina, se obtiene una estructura porosa donde el ligante remanente mantiene las partículas unidas, y retiene la forma de la estructura. Cuando se produce una elevada porosidad tiene lugar la salida de los gases generados en la descomposición del ligante, lo que puede provocar la formación de grietas en la estructura calcinada.

Sinterización: representa la última etapa del tratamiento térmico y es donde se produce la eliminación total o parcial de los poros, que va acompañado por un crecimiento y una fuerte adhesión entre partículas adyacentes a través de cuellos cohesivos. Este tratamiento lleva asociado un aumento de las propiedades mecánicas del material. La sinterización se rige por mecanismos de transporte de masa que pueden producirse a través del volumen (difusión volumétrica, difusión por borde de grano y difusión por flujo) o a través de la superficie (evaporación-condensación, difusión superficial y flujo viscoso) del material.

La sinterización se produce en tres fases que se diferencian según los mecanismos de transporte dominantes. En una primera se forman cuellos entre zonas de contacto entre las partículas (debido a mecanismos de difusión superficial y evaporación-condensación), en una intermedia se produce la mayor parte de la contracción (densificación), que es donde los granos crecen continuamente, y en la fase final la red de poros ha desaparecido y sólo se aprecian poros aislados.

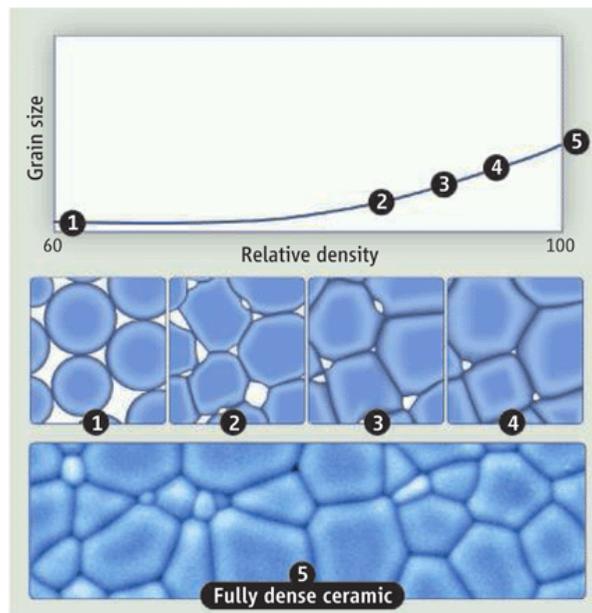


Figura 1.35: Evolución de los mecanismos de transporte de masa que sufren las partículas con la temperatura [88].

En la figura anterior se muestran 5 zonas claramente diferenciables:

- 1) Contacto inicial entre las partículas.
- 2) Crecimiento de cuellos.
- 3) Cierre de los canales y aparición de poros.
- 4) Densificación y contracción de los poros.
- 5) Muestra cerámica totalmente densa.

Como se observa en la figura anterior, una etapa importante que tiene lugar durante la sinterización está relacionada con el crecimiento de grano que modifica la microestructura. Durante esta etapa, el tamaño de grano se incrementa con la temperatura a medida que los granos con dimensiones inferiores son absorbidos por los granos más grandes. Este proceso se conoce como coalescencia. Los granos crecen por movimiento de los bordes de grano, este crecimiento da lugar a una disminución del área total de los bordes, y por lo tanto a una reducción de la energía de borde de grano. Por lo que este crecimiento es un proceso favorable termodinámicamente y siempre ocurre a menos que esté limitado cinéticamente.

Las variables que intervienen en la sinterización pueden ser de dos tipos: relacionadas con el material (forma y tamaño partículas) y las relacionadas con el propio proceso de sinterización (temperatura, tiempo y atmósfera). Las variables relacionadas con el material influyen en la compactación, densificación y crecimiento de grano, mientras que las variables relacionadas con la sinterización son de tipo termodinámico.

La temperatura es la variable más importante en las etapas de calcinación y sinterización pues dota a los átomos de la energía necesaria para que se produzca el transporte de masa. Altas temperaturas aceleran la sinterización aumentando la difusión atómica, lo cual permite reducir el tiempo de calcinación. Sin embargo, un calentamiento excesivo produce un aumento del tamaño de grano y engrosamiento de los poros, con lo que se deterioran las propiedades mecánicas de la estructura.

En cuanto a la velocidad de calentamiento/enfriamiento depende del material a sinterizar. En ciertos materiales un rápido calentamiento mantiene las tensiones inducidas durante la compactación y reduce el crecimiento de grano. Sin

embargo en otros materiales, una excesiva velocidad de calentamiento puede producir hinchamiento de la estructura. Por lo tanto, en general, la velocidad de calentamiento debe ser baja para evitar contracciones no uniformes y minimizar las tensiones internas originadas tanto por los cambios de volumen, como por la dilatación térmica. Mientras que la velocidad de enfriamiento debe ser la que permita retener la fase alcanzada a altas temperaturas en estado metaestable (débilmente estables).

Otro aspecto a tener en cuenta es el tiempo de sinterización ya que está relacionado con la temperatura. En general el tiempo necesario para que se produzca la sinterización disminuye al aumentar la temperatura. Un último factor a tener en cuenta es la atmósfera que interfiere en las reacciones químicas que ocurren en la estructura.

Por todo ello es necesario llevar a cabo un control del tiempo, temperatura, porosidad, velocidad de calentamiento/enfriamiento y de la atmósfera para obtener las estructuras con las propiedades deseadas.

Las consecuencias derivadas del proceso de sinterización son: i) modificación de la naturaleza de las fases presentes, ii) estabilización de las propiedades mecánicas del material, iii) modificación de la superficie que conduce a la disminución o pérdida del volumen de poro, que se debe principalmente a la densificación y iv) contracción del material.

La sinterización de la estructura realizada mediante DIW produce la densificación de ésta mediante la eliminación parcial o completa de la porosidad, lo que provoca una contracción. Para determinar la contracción lineal se aplica la expresión:

$$\Delta r = \frac{(r_o - r_f)}{r_o} \cdot 100 \quad (1.9)$$

donde r_o es la dimensión inicial y r_f la final. Esta contracción puede ser una fuente importante de error, cuando se intenta fabricar un cristal fotónico en donde los parámetros geométricos determinan sus propiedades ópticas. Por lo tanto, el estudio

de la contracción de la estructura realizada mediante DIW resulta imprescindible para obtener las dimensiones precisas.

vi) Caracterización de las estructuras:

La caracterización de los parámetros morfológicos y estructurales de las estructuras realizadas mediante DIW es un aspecto fundamental a la hora de valorar su posible uso como cristal fotónico. Esta caracterización da una idea de la eficiencia de la técnica de fabricación, por lo que en caso de ser necesario se podrían introducir mejoras en el proceso.

Para la caracterización morfológica de la estructura se emplean las técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). Mediante microscopía óptica se obtiene información del aspecto y dimensiones de las estructuras. Mediante SEM se puede observar con mayor detalle las estructuras, debido a la elevada resolución de la técnica. La información obtenida es muy amplia y permite conocer parámetros como sus dimensiones, rugosidad superficial, contracciones, composición química, porosidad del material y defectos.

El tipo de defectos que pueden aparecer en las estructuras procesadas por DIW es muy amplio. Uno de los más comunes, son las burbujas de vapor provocadas por la expansión volumétrica excesiva del sistema ligante cuando es atrapado por los poros que están cercanos a la superficie. También pueden aparecer depresiones superficiales debido a contracciones térmicas durante el enfriamiento de la estructura. Otro tipo de defectos son las roturas y grietas. Éstos pueden aparecer por el movimiento relativo entre las partículas, debido a la falta de fuerzas adhesivas entre los granos que se deberían haber formado en el proceso de sinterización. También pueden aparecer por problemas de homogeneidad en la tinta, que provoca secciones con diferentes cantidades de ligante, por lo que la diferencia de contenidos de ligante resultará en una tensión que llevará a una rotura en ese lugar de unión.

La presencia de porosidad en la estructura realizada mediante DIW influye en sus aplicaciones como cristales fotónicos. Las propiedades ópticas dependen del volumen total de porosidad de la estructura, la cual puede manifestarse en forma de

microporos ($< 1 \mu\text{m}$ de diámetro). La presencia de microporos conduce a un cambio de las propiedades ópticas, de forma que la luz se dispersa. Por lo tanto, es necesario realizar una evaluación de la distribución del tamaño de poro en el material a partir de análisis estructural mediante SEM.

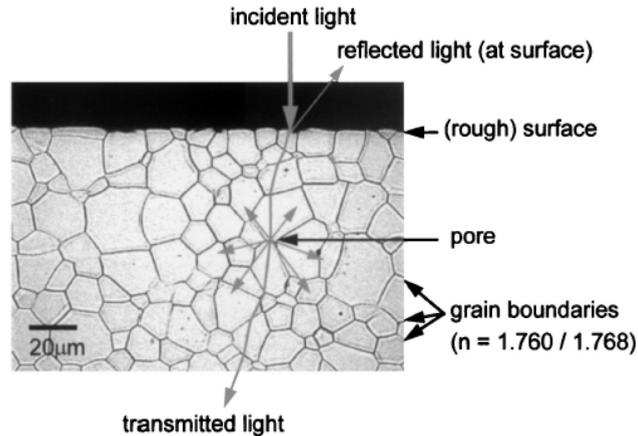


Figura 1.36: Efecto de los microporos en la dispersión de la luz [89].

La caracterización de la naturaleza cristalina del material, se realiza mediante difracción de rayos X (DRX). Con esta técnica se identifican las fases cristalinas presentes en las estructuras realizada mediante DIW y se determina el tamaño de grano, parámetros que pueden afectar a las propiedades ópticas de la estructura realizada.

1.3.2 Descripción del equipo

Los dispositivos acoplados que se emplean para llevar a cabo el proceso de escritura directa con tintas se muestra en la siguiente figura.

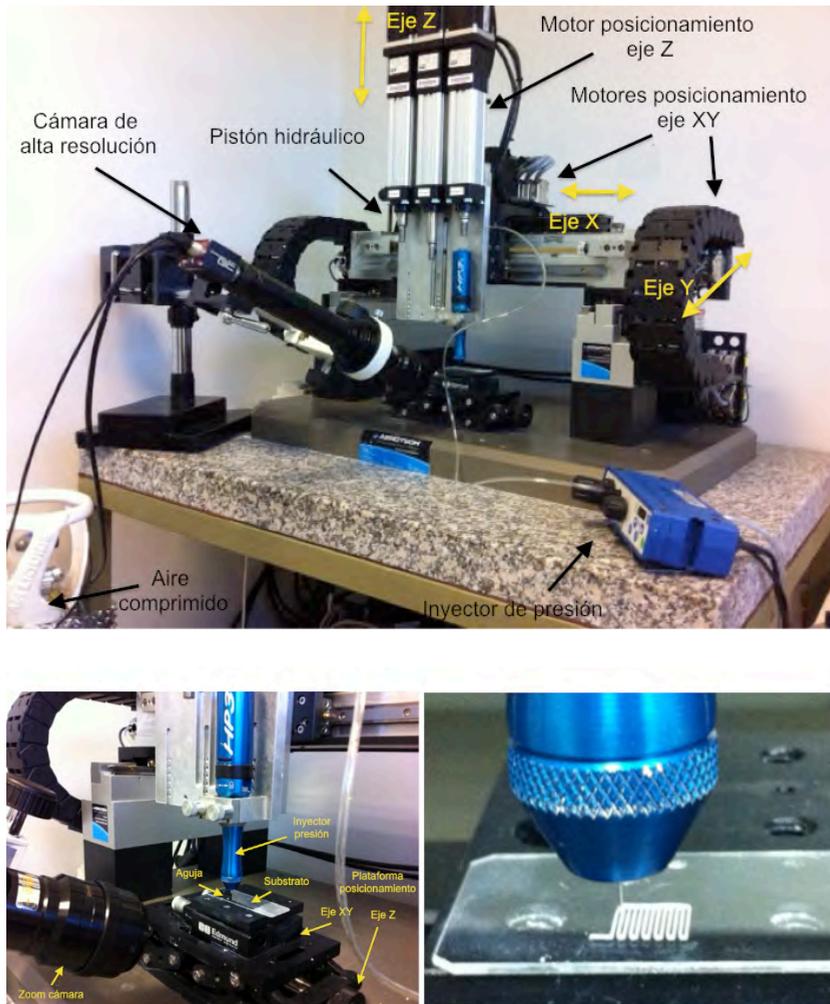


Figura 1.37: Sistema de escritura directa con tintas.

El equipo de escritura directa A3200 (Aerotech Inc., EEUU) consta básicamente de un inyector y un sistema de posicionamiento y movimiento de los ejes XYZ. El sistema de movimiento proporciona una excepcional reproducibilidad y una gran estabilidad para realizar estructuras nanométricas con una gran precisión. Presenta una resolución de 100 nm en el plano XY y de 500 nm en el eje Z. El equipo dispone de tres pistones hidráulicos que se utilizan cuando no es

necesario disponer de un control estricto de la presión. Cuando se desea tener un control preciso de la presión, se utiliza un sistema dosificador que opera con aire comprimido Performus VII (Nordson EFD, East Providence, EEUU), conectado a un dispositivo manual HP7x (Nordson EFD, East Providence, EEUU) que incrementa la presión hasta una presión máxima de 49 bar.

El sistema de movimiento del aparato está controlado por el software Robocad 3.4. Este software controla los parámetros (velocidad de traslación aguja y movimiento de los ejes XYZ) que intervienen en el proceso de fabricación de las estructuras, y además permite que el usuario diseñe y construya estructuras complejas, simplemente realizando previamente diseños en 2D. En la Figura 1.38 se muestra un ejemplo de una estructura 3D realizada mediante el software de diseño CAD.

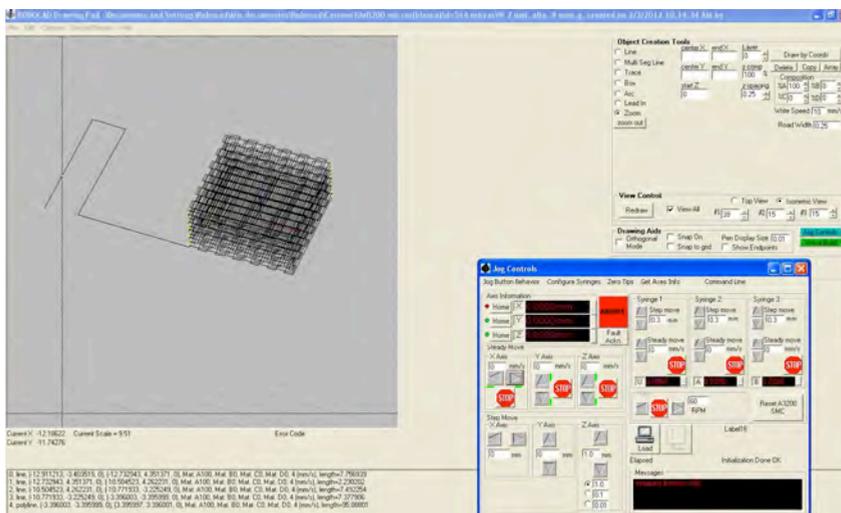


Figura 1.38: Imagen de la pantalla del software utilizado con una estructura 3D realizada mediante CAD.

Adicionalmente, el sistema tiene una cámara de alta resolución CCD Prosilica GC1350 C (Allied Vision Technologies, Washington, EEUU) con una resolución de 1,4 Mpx que permite controlar la fabricación de las estructuras.

La posición de la aguja respecto de la superficie del sustrato, se controla mediante una plataforma que se ajusta en el plano XY y en el eje Z, mediante tres

tornillos micrométricos. En la base de la plataforma se fija el sustrato sobre el que se realiza la estructura.

En este trabajo se utilizan dos tipos de agujas. Para realizar los ensayos para fabricar las estructuras en el rango del IR cercano se utilizan agujas de $1\ \mu\text{m}$ de diámetro (World Precision Instruments, Inc., Sarasota, EEUU), y para fabricar las estructuras en la banda de los THz las agujas son de $200\ \mu\text{m}$ de diámetro (Nordson EFD, East Providence, EEUU). Éstas agujas se unen a una jeringa de 3 mL de volumen y diámetro 11,1 mm (Nordson EFD, East Providence, EEUU). El otro extremo de la jeringa que contiene la tinta se cierra con un pistón Optimun (Nordson EFD, East Providence, EEUU) que se acopla perfectamente a la jeringa, proporcionando un desplazamiento suave y sin obstrucciones.



Figura 1.39: Imagen de la jeringa de $3\ \text{cm}^3$ de volumen, pistón y agujas de diferentes diámetros ($200\ \mu\text{m}$ y $1\ \mu\text{m}$) que se utilizan en DIW.

1.3.3 Diseño de estructuras con aplicaciones fotónicas

Entre todas las posibles estructuras indicadas en el apartado 1.1.1 a partir de las cuales se puede obtener un *bandgap* completo, destaca la estructura *woodpile*. Ésta es una variante de la estructura de diamante, que consiste en un apilamiento de filamentos de diámetro w de forma secuencial capa a capa, de un material dieléctrico. En cada capa, los filamentos están distribuidos con la misma periodicidad d y las capas adyacentes están rotadas 90° .

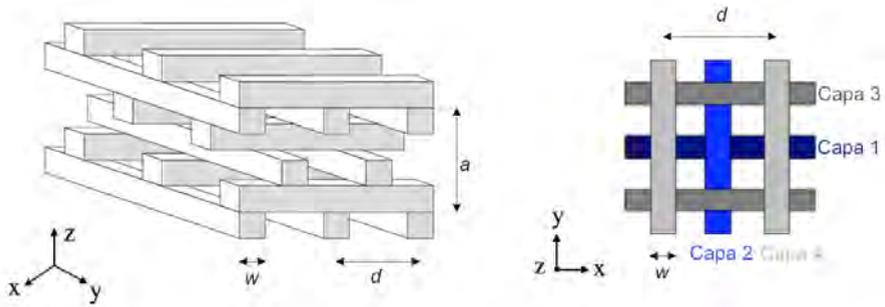


Figura 1.40: Diseño de una estructura *woodpile* 3D (izquierda) y celda unidad de la estructura *woodpile* (derecha).

El apilamiento de cuatro capas se corresponde con una celda unidad con constante de red $a_z = a$. La celda unidad consta de cuatro capas, por lo que la altura de cada capa w está relacionada con la constante de red mediante:

$$a = 4 \cdot w \tag{1.10}$$

Según la posición de los filamentos en el plano XY pueden darse dos tipos de simetría: tetragonal, en donde la constante de red es diferente entre plano XY y Z ($a_x = a_y \neq a_z$), y cúbica donde la constante de red es igual en las tres direcciones del espacio ($a_x = a_y = a_z$).

En el sistema tetragonal, la simetría puede ser centrada en las caras (fct, *face centered tetragonal*), o centrada en el cuerpo (bct, *body centered tetragonal*) si la tercera y la cuarta capa de la estructura *woodpile* se posiciona igual que la primera y segunda capa. En la Figura 1.41 se observan las configuraciones fct y bct, donde la dirección de crecimiento de la estructura es paralela al eje Z.

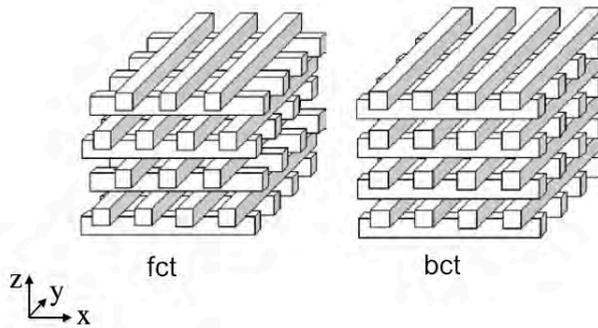


Figura 1.41: Vista transversal de la estructura *woodpile* tetragonal centrada en las caras (izquierda) y centrada en el cuerpo (derecha) [90].

En el sistema cúbico ($a_x = a_y = a_z = a$), según la relación de la constante de red a y la separación entre filamentos d , existen tres tipos de redes: cúbica centrada en el cuerpo (bcc) cuando $a/d = 1$, cúbica centrada en las caras (fcc) cuando $a/d = 1,41$ y cúbica simple (sc) en el resto de casos.

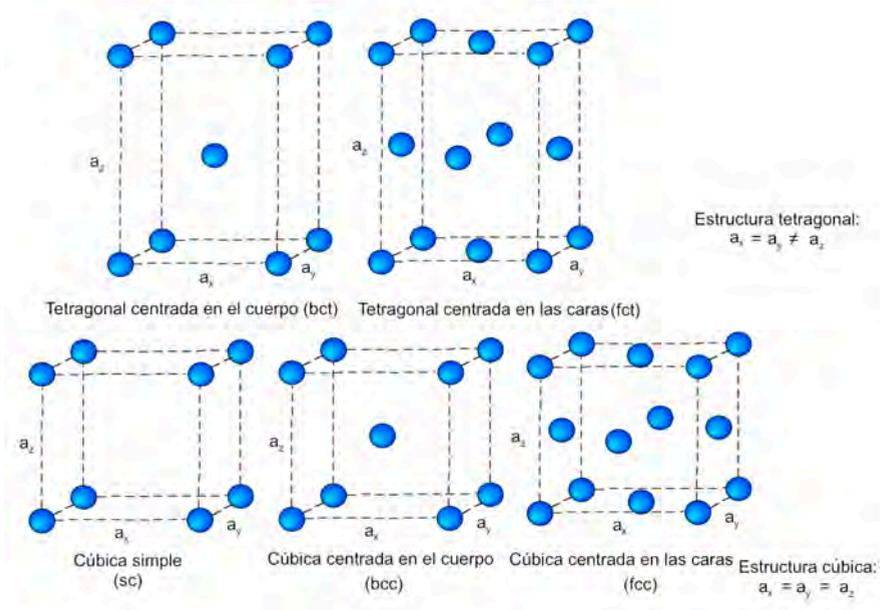


Figura 1.42: Posibles simetrías que puede presentar la estructura *woodpile*.

Desde un punto de vista teórico y experimental, de entre las posibles configuraciones que puede tener la estructura *woodpile*, el mayor ancho de *bandgap* se obtiene cuando la estructura *woodpile* presenta simetría fcc [91]. Por lo tanto, en el presente trabajo se plantea realizar este tipo de estructura, donde los parámetros geométricos que definen a la estructura: w y d , vienen fijados por la constante de red a , que está directamente relacionada con la banda del espectro en la que opera el cristal fotónico que se desea fabricar.

Para que una estructura tipo *woodpile* presente un *bandgap* completo es necesario que el contraste entre los índices de refracción sea como mínimo de 1,9 [21]. En la siguiente figura se muestran dos diagramas de bandas en donde se puede observar como influye el contraste del índice de refracción en el *bandgap*. Cuando no se cumple el requisito de mínimo contraste no existe un *bandgap* completo.

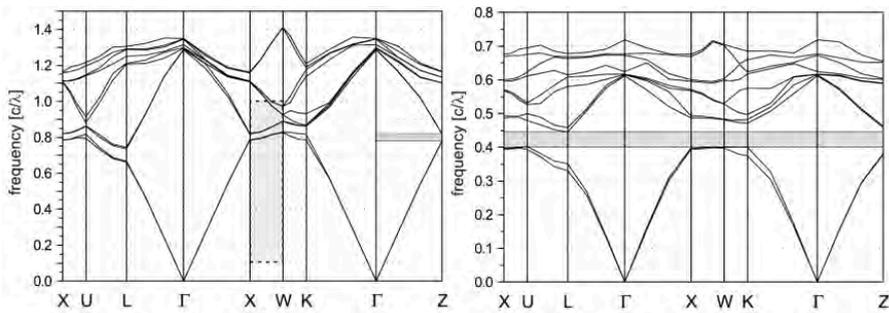


Figura 1.43: Diagrama de bandas de una estructura *woodpile* con un contraste de índice de refracción de 1,56 (izquierda) y de 3,6 (derecha) [92].

El diámetro de los filamentos y el control de su posición son parámetros clave para realizar una estructura *woodpile* a escala micro y submicrométrica. Los métodos más utilizados para fabricar este tipo de estructuras están basados en técnicas litográficas, como por ejemplo, la litografía por haz de electrones [93], holografía con máscara [94], o de escritura directa con láser como la estereolitografía (SLA, *stereolithography*) y la técnica de *two-photon polymerization* [95, 96]. A pesar de que con estos métodos se pueden obtener resoluciones de unos pocos nanómetros, el principal problema que presentan es que sólo se pueden conseguir estructuras con muy pocas capas y que requieren muchos

pasos de procesamiento. Sin embargo, una técnica que permite fabricar este tipo de estructura con precisión nanométrica en un solo paso es la técnica de DIW. Por esta razón, en este trabajo se aplica esta técnica para fabricar cristales fotónicos, ya que permite la fabricación de estructuras 3D a escala micro y submicrométrica con precisión.

Como se menciona en el apartado 1.3.1, en la etapa de sinterización se produce una contracción volumétrica de la estructura realizada mediante DIW. Por lo tanto, la estructura fabricada debe ser caracterizada y medida experimentalmente para comprobar que la respuesta óptica coincide con la del diseño inicial. Para compensar esta contracción, se debe realizar un diseño de la estructura teniendo en cuenta la contracción que sufrirá tras la sinterización.

Las capas de la estructura *woodpile* fabricada mediante DIW, están determinadas por el diámetro de la aguja D y por el movimiento de la aguja en el eje Z (Δz).

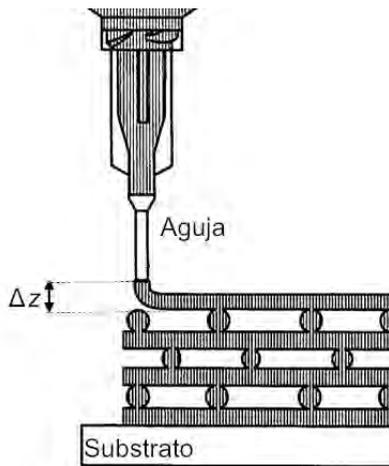


Figura 1.44: Separación entre la aguja y el sustrato [97].

Para facilitar la adhesión entre las capas, esta variación Δz suele tener una longitud 0,8 - 0,9 veces el diámetro de la aguja. La determinación de este incremento se realiza experimentalmente. Esta determinación depende no sólo del diámetro de la aguja, sino también del comportamiento reológico de la tinta, de la

velocidad de fabricación de la estructura y del diseño de la estructura *woodpile*. En la siguiente figura se indican dos ejemplos de las consecuencias de aplicar diferentes Δz .

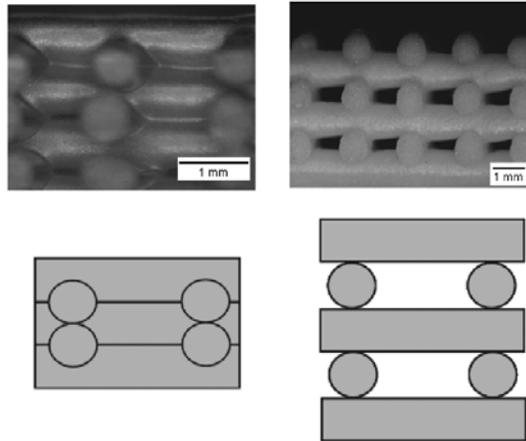


Figura 1.45: Estructuras *woodpile* en donde $\Delta z = 0,5 D$ (izquierda) y $\Delta z = D$ (derecha) [98].

Otra magnitud que define la estructura *woodpile* es la macroporosidad, que representa la fracción de espacios vacíos en el interior de la estructura con respecto al volumen total de ésta. Para determinar la macroporosidad se selecciona aleatoriamente una fracción de la estructura *woodpile* constituida por un retículo cúbico de dimensión lineal d .

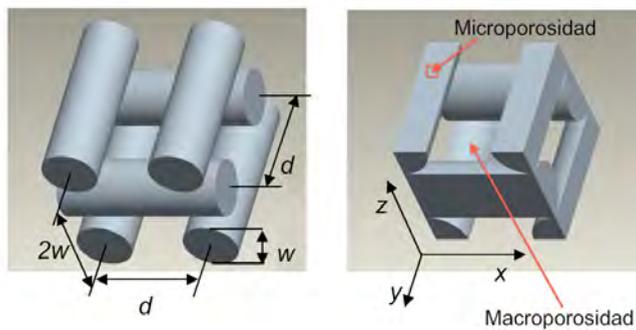


Figura 1.46: Vista transversal de una estructura *woodpile* con 3 capas (izquierda) y su correspondiente retículo cúbico (derecha) [99].

Consecuentemente la macroporosidad de esta fracción de la estructura *woodpile* se calcula aplicando la expresión:

$$P = 1 - \frac{V_{extr}}{V_{cubo}} \quad (1.11)$$

donde V_{extr} es el volumen de la tinta extruida: $V_{extr} = 0,5 \cdot \pi \cdot w^2 \cdot d$ y V_{cubo} el volumen del cubo: $V_{cubo} = 2 \cdot w \cdot d^2$, donde w es el diámetro del filamento y d la separación entre filamentos. Este valor de macroporosidad se extiende a toda la estructura tridimensional, teniendo en cuenta el número de capas y el tamaño total de la estructura *woodpile*.

1.4 Propiedades reológicas de las tintas

Caracterizando reológicamente las tintas se puede obtener información sobre su estructura interna, estudiar como se comportan bajo condiciones similares a las de extrusión y evaluar la estabilidad de las estructuras fabricadas mediante DIW.

1.4.1 Comportamiento reológico de los materiales

La reología se define como la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia sometida a un esfuerzo externo. Si se consideran dos placas separadas una distancia h y se introduce un fluido entre ellas y se aplica una fuerza tangencial o de cizalla por unidad de área (esfuerzo cortante) a la placa superior (móvil), ésta se desliza con respecto a la placa inferior (fija) una distancia δL . Para que la placa superior se mueva con velocidad constante, la fuerza que se le aplica debe oponerse a la fuerza viscosa del fluido, la cuál representa la resistencia del fluido al movimiento.

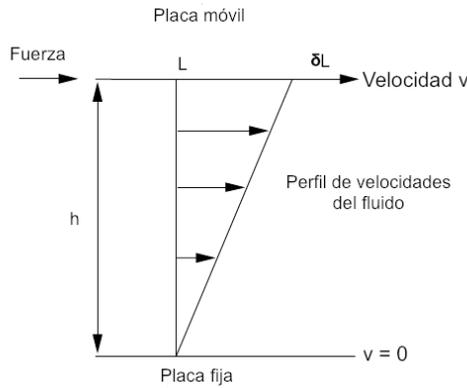


Figura 1.47: Perfil de velocidades entre dos placas, una fija y otra en movimiento.

Se puede definir la velocidad de deformación o de cizalla, como el gradiente de velocidad que se establece en el fluido, como resultado de la aplicación de la fuerza que genera un esfuerzo cortante, y viene definida por:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dv_r}{dr} \quad (1.12)$$

El esfuerzo cortante o de cizalla es la componente vectorial del esfuerzo aplicado tangencialmente al plano en el que actúa la fuerza, por lo que viene definido como la fuerza aplicada por unidad de área:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.13)$$

y puede ser de tipo tensión, compresión o cizalla.

Isaac Newton describió el comportamiento de los fluidos viscosos relacionando el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación [100]. El factor de proporcionalidad que los relaciona es la viscosidad absoluta, que está definida como la fricción interna del fluido o su tendencia a resistir al flujo, y viene definida por la ecuación:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (1.14)$$

Según la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación, los fluidos se pueden clasificar en tres grupos: fluidos newtonianos, no newtonianos y viscoelásticos [101].



Figura 1.48: Esquema de los diferentes comportamientos reológicos de los materiales.

Fluido newtoniano: es aquel fluido que presenta una viscosidad constante independiente de la velocidad de deformación. De acuerdo con la definición de esfuerzo cortante y velocidad de deformación, se obtiene la expresión:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1.15)$$

La constante de proporcionalidad, el denominado coeficiente de viscosidad (viscosidad dinámica) para fluidos newtonianos es un término cuantitativo y constante. Fluidos como los gases, el agua o los disolventes orgánicos, compuestos de moléculas de tamaño relativamente pequeño, son algunos ejemplos de fluidos newtonianos.

Fluido no newtoniano : son los materiales en los que el coeficiente de viscosidad no es constante y es función de la velocidad de deformación del fluido. En estos casos el coeficiente de viscosidad se denomina viscosidad aparente. La expresión que los determina es:

$$\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1.16)$$

donde k representa el índice de consistencia y n el exponente que indica la desviación que existe desde el comportamiento newtoniano. Así para $n = 1$ el fluido es newtoniano, si $n < 1$ el fluido muestra comportamiento pseudoplástico (*shear thinning*) y si $n > 1$ el fluido es dilatante (*shear thickening*).

A diferencia de los fluidos newtonianos, en general el comportamiento no newtoniano está asociado a fluidos de estructura compleja, formados por moléculas de gran tamaño molecular o sistemas que constan de más de una fase. Existen 2 tipos de fluidos no newtonianos según su reacción con el esfuerzo cortante: independientes del tiempo y dependientes del tiempo.

Independientes del tiempo: se caracterizan por que la viscosidad aparente sólo depende de la temperatura, de la composición del fluido y del esfuerzo cortante o gradiente de velocidad aplicado, pero nunca del tiempo de aplicación. Los fluidos independientes del tiempo se clasifican en tres grupos: pseudoplásticos, dilatantes y plásticos.

a) Pseudoplástico: la pseudoplasticidad es un fenómeno ampliamente estudiado, ya que una gran parte de los fluidos de interés industrial, entre los que se encuentran los sistemas dispersos (suspensiones, emulsiones, etc.) presentan este tipo de comportamiento. La viscosidad no es constante, sino que decrece conforme aumenta la velocidad de deformación. Las causas del flujo pseudoplástico, son la ruptura progresiva de la estructura del medio líquido por el aumento de deslizamiento, y la reconstrucción de la estructura por el movimiento browniano. Cuando estos sistemas están en reposo, las fuerzas de cohesión les proporcionan características de sólido, pero si se sobrepasa un límite de fluidez, los enlaces

interatómicos se rompen y pasan a comportarse como líquidos, fluyendo fácilmente. Este esfuerzo se conoce como umbral de fluencia (*yield stress*).

b) Dilatante: son aquellos en los que se produce un aumento de la viscosidad con la velocidad de deformación.

c) Plástico: se presenta cuando al someter el material a esfuerzos inferiores al umbral de fluencia, éste almacena energía.

Para describir el comportamiento de los fluidos se representan dos curvas. La representación gráfica del esfuerzo cortante en función de la velocidad de deformación se denomina *curva de flujo*. Otra forma de representar el comportamiento de los fluidos es mediante la *curva de viscosidad*, en donde se representa la viscosidad en función de la velocidad de deformación. La Figura 1.49 muestra la forma de las curvas de flujo y viscosidad de un líquido newtoniano y de algunos no newtonianos.

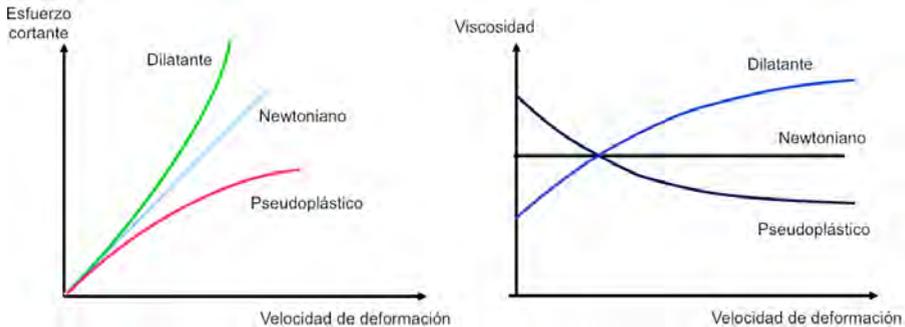


Figura 1.49: Curvas de flujo y de viscosidad para distintos tipos de fluidos.

Existen diferentes modelos matemáticos que pueden describir la curva de flujo y que sirven para explicar el comportamiento de los materiales. Los utilizados con mayor frecuencia son el de Ostwald de Waele (1925), Casson (1959), Herschel-Bulkley (1987), Cross (1965), Carreau (1972), Sisko (1958) y Bingham (1922).

Dependientes del tiempo: en este tipo de fluidos, la viscosidad aparente no sólo depende de la velocidad de deformación, sino también, y de forma simultánea, del tiempo que se mantiene la deformación. Éstos se clasifican en dos grupos: tixotrópico y reopéctico.

a) Tixotrópico: la viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de aplicación del esfuerzo cortante, recuperando su estado inicial después de un reposo prolongado.

b) Reopéctico: en los que su viscosidad aumenta con el tiempo de aplicación de la fuerza y vuelven a su estado anterior tras un tiempo de reposo.

Fluidos viscoelásticos: se caracterizan por poseer simultáneamente propiedades elásticas y viscosas. El comportamiento elástico es propio de los sólidos. La teoría clásica de la elasticidad considera que al aplicar un esfuerzo a un sólido se produce una deformación instantánea proporcional al esfuerzo aplicado, de acuerdo con la teoría de elasticidad de Hooke. El comportamiento viscoso, en cambio, es típico de los fluidos puros. Éstos siguen la ley de Newton, de forma que el esfuerzo aplicado es independiente de la deformación aplicada.



Figura 1.50: Ley de Newton (izquierda) y ley de Hooke (derecha). E = Módulo de elasticidad.

En la práctica, la mayoría de los materiales tienen un comportamiento intermedio entre ambos extremos. Este tipo de comportamiento es típico de los materiales poliméricos, pastas, emulsiones concentradas, etc.

1.4.2 Ecuaciones de flujo en un capilar

Dado que las tintas que se utilizan en este trabajo están sometidas a una presión dentro de un capilar, los parámetros reológicos que definen a estas tintas, se pueden evaluar a partir de las ecuaciones que definen el comportamiento de un fluido sometido a un gradiente de presión [101]. A continuación se realiza un análisis que se restringe a los fluidos independientes del tiempo y al flujo en capilares de sección circular. Para ello se considera un fluido que circula por un capilar de longitud L y radio R , y r' es el radio en un punto cualquiera del eje radial, donde $R > r'$; y P_1 y P_2 son las presiones registradas a la entrada y salida del capilar, respectivamente.

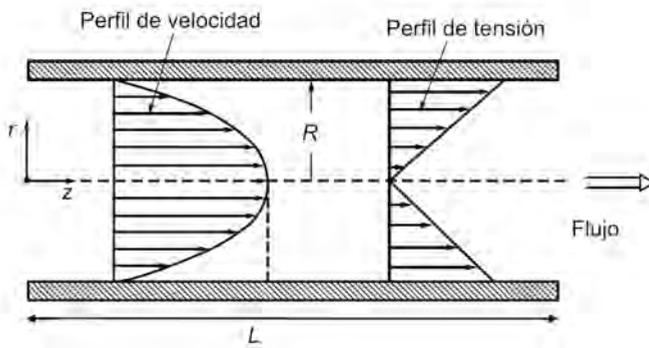


Figura 1.51: Parámetros característicos de un capilar de forma cilíndrica.

Se presupone que el fluido es estacionario, independiente del tiempo, laminar e incompresible. El fluido circula por el capilar bajo la acción de una fuerza debida a la diferencia de presión existente en los extremos del capilar:

$$F = (P_1 - P_2) \cdot \pi \cdot r^2 \quad (1.17)$$

Si se sustituye en las ecuaciones 1.12, 1.13, 1.15 y 1.17 y teniendo en cuenta que A es el área de un cilindro:

$$\frac{(P_1 - P_2)\pi r^2}{2\pi rL} = -\eta \frac{dv_r}{dr} \quad (1.18)$$

El flujo del fluido a través del capilar está frenado por las paredes de este, pero si se supone la condición de no deslizamiento (*no slip*) en las paredes del capilar, se tiene que en el centro ($r' = 0$) la velocidad es máxima, mientras que en la pared ($r' = R$) es cero. Por lo tanto, si se integra la ecuación anterior teniendo en cuenta estos límites se obtiene:

$$v_r = \frac{P_1 - P_2}{4L\eta} (R^2 - r'^2) \quad (1.19)$$

Y la velocidad media es:

$$v_m = \frac{(P_1 - P_2)R^2}{8L\eta} \quad (1.20)$$

Por otra parte, el caudal volumétrico a través del capilar se calcula a partir de la velocidad media del fluido y de las dimensiones del capilar mediante:

$$Q = v_m \cdot \pi \cdot R^2 \quad (1.21)$$

A partir de las ecuaciones 1.20 y 1.21 se obtiene la ecuación de Hagen-Poiseuille [102]:

$$\Delta P = \frac{8L\eta Q}{\pi R^4} \quad (1.22)$$

Esta ecuación resume el comportamiento de un fluido newtoniano que fluye a través de un capilar cilíndrico.

Por otro lado, el perfil del esfuerzo cortante para los fluidos en la pared del capilar:

$$\sigma = \frac{\Delta P \cdot R}{2L} \quad (1.23)$$

Cuando la tinta fluye a través del inyector, existe una diferencia importante entre el diámetro de la jeringa y el diámetro de la aguja. Por lo que para determinar el valor real del esfuerzo cortante se debe aplicar la corrección de Bagley [103]. Esta corrección cuantifica y corrige la sobrepresión que se produce al pasar la tinta de una zona de mayor diámetro a una de diámetro menor. La expresión del esfuerzo cortante aplicando la corrección de Bagley es:

$$\sigma = \frac{\Delta P}{2 \left(\frac{L}{R} + e \right)} \quad (1.24)$$

donde e representa la longitud aparente del capilar medida a una determinada velocidad de deformación. Este valor de e se calcula a partir de representaciones de P frente a la relación L/R .

La velocidad de deformación para un fluido newtoniano viene dada por:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (1.25)$$

donde se observa que el perfil de velocidades de deformación al que está sometido un fluido depende del diámetro de la aguja, la velocidad de extrusión y las propiedades reológicas de la tinta. S. L. Morissette *et al.* [104] estudiaron el comportamiento de un fluido newtoniano ($\eta = 100$ Pa·s) que fluye a través de dos agujas de diferentes diámetros. En la siguiente figura se puede observar el perfil de

velocidades para esta tinta, donde se aprecia la diferencia de valores de velocidad según el diámetro de las agujas.

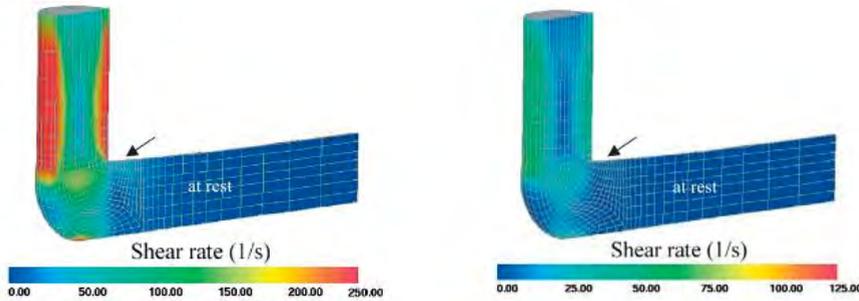


Figura 1.52: Perfil de velocidades de una tinta que fluye hacia una aguja de diámetro 250 µm (izquierda) y 1,37 mm (derecha) [104].

La ecuación anterior es válida para fluidos newtonianos, pero en el caso de los fluidos no newtonianos, es necesario hacer la corrección de Rabinowitsch por lo que la velocidad de deformación queda como [105]:

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (1.26)$$

donde n es el índice de flujo. La corrección de Rabinowitsch es necesaria debido a que el perfil de velocidades en un fluido no newtoniano no es parabólico.

En el caso de fluidos no newtonianos, la variación de presión a lo largo del capilar se obtiene a partir de las ecuaciones 1.13, 1.16, 1.17, 1.21 y 1.26:

$$\Delta P = \frac{4kL}{D} \left(\frac{v}{D/2} \frac{3n+1}{n} \right)^n \quad (1.27)$$

donde D es el diámetro de la aguja, v la velocidad, n el índice de flujo y k el índice

de consistencia [106].

Todas estas ecuaciones proporcionan una estimación muy valiosa sobre las relaciones entre el flujo, la presión de extrusión, la velocidad de traslación de la aguja y la viscosidad de la tinta, que se tienen en cuenta en la etapa de fabricación de las estructuras mediante la técnica de DIW.

1.4.3 Ensayos reológicos

La selección de los ensayos debe basarse en las situaciones de flujo en que se puede encontrar la tinta, y cómo debe comportarse ésta en cada una de ellas. La interpretación de los resultados requiere que se considere la aplicación de la tinta y como debe comportarse antes, durante la extrusión y después. Por lo tanto, teniendo en cuenta la aplicación de la tinta, pueden utilizarse ensayos en estado estacionario, ensayos dinámico/oscilatorios y ensayos de fluencia [107, 108].

A) Ensayos en estado estacionario

Ofrecen información sobre la respuesta de la tinta a un esfuerzo o deformación aplicada y el comportamiento de la tinta según su concentración y composición.

A1) Caracterización del comportamiento de flujo

En este tipo de ensayos se obtienen las curvas de flujo y de viscosidad. De esta manera se puede evaluar la variación del esfuerzo y de la viscosidad con la velocidad de deformación y si la tinta presenta comportamiento fluidificante, newtoniano, plástico, pseudoplástico, etc. Las curvas obtenidas permiten clasificar el comportamiento de los materiales mediante ajustes a diferentes modelos matemáticos. A continuación, en la Tabla 1.6 se muestran algunos de los modelos más utilizados para describir el comportamiento de flujo de los fluidos.

Modelos	Ecuaciones constitutivas	Aplicaciones
Ley de la potencia o de Ostwald-de Waele	$\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n$	Para caracterizar fluidos no newtonianos y newtonianos
Newtoniano	$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$	Se utiliza cuando el comportamiento es newtoniano en todo el rango de velocidad de deformación
Herschel-Bulkey (1926)	$\sigma = \sigma_y + k \cdot \dot{\gamma}^n$	Para caracterizar fluidos no newtonianos
Sisko (1958)	$\eta = \eta_\infty + k_2 \left(\dot{\gamma} \right)^{n-1}$	Es bueno para caracterizar muestras donde la muestra fluye. Generalización del modelo de la ley de la potencia para ajustar la región de velocidades de deformación altas
Cross (1965)	$\eta = \eta_0 + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \left(k \dot{\gamma} \right)^{(1-n)}}$	Caracteriza regiones newtonianas a velocidades de deformación bajas y altas
Moore	$\eta = \eta_0 + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{(1 + k \dot{\gamma})}$	Versión simplificada del modelo de Cross
Bingham (1922)	$\sigma = \sigma_y + \eta_B \cdot \dot{\gamma}$	Describe el comportamiento newtoniano del material una vez superado el umbral de fluencia. Se utiliza para fluidos plásticos ideales en los que una vez superado el umbral de fluencia, el flujo tiene carácter newtoniano
Casson (1959)	$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_y} + \sqrt{k_1 \cdot \dot{\gamma}}$	Para fluidos que tienden a un flujo newtoniano solo para valores de esfuerzo mucho mayores que el umbral de fluencia. Es un caso especial del modelo de Bingham
Ellis	$\dot{\gamma} = \eta_0 \sigma + k \sigma^n$	Para caracterizar emulsiones y polímeros

(*) Esfuerzo cortante (σ), velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$), índice de flujo (n), umbral de fluencia (σ_y), índice de consistencia (k, k_1, k_2), viscosidad aparente (η), viscosidad infinita (η_∞), viscosidad cero (η_0), viscosidad plástica (η_B)

Tabla 1.6: Modelos reológicos para describir comportamientos independientes del tiempo.

Para saber que modelo de los anteriores es el más adecuado, se utiliza el coeficiente de correlación (R) y el coeficiente de determinación (R^2). El coeficiente de correlación indica el grado de asociación entre las variables independiente y dependiente ($-1 \leq R \leq 1$) y el coeficiente de determinación indica el grado de adecuación del modelo, siendo éste mejor cuanto más próximo esté de 1 ($0 \leq R^2 \leq 1$).

En los ensayos en régimen estacionario se somete la tinta a un barrido de velocidad controlada (CR, *Controlled Rate*), donde se impone un gradiente de velocidad a la tinta y se mide el esfuerzo cortante producido. El rango aproximado de estudio de la velocidad de deformación se calcula a partir de la ecuación 1.26, dividiendo la velocidad media de flujo de la tinta por la longitud característica de la geometría por la que está fluyendo. Es necesario que la curva de flujo y viscosidad se estudien en el rango de velocidad de deformación de interés para el proceso de extrusión. Por lo tanto, si las agujas presentan diámetros pequeños se obtienen altas velocidades de deformación, mientras que si los diámetros son mayores la velocidad de deformación disminuye.

A2) Determinación del umbral de fluencia

Este tipo de estudio se lleva a cabo en los fluidos que muestran un comportamiento pseudoplástico. Los fluidos con umbral de fluencia (*yield stress*) se comportan como un sólido hasta que sobrepasan un esfuerzo cortante mínimo y a partir de dicho valor se comportan como un líquido [109]. La razón de este comportamiento se debe a la interacción existente entre las partículas suspendidas en el medio. Las fuerzas que actúan en estas partículas son de tipo electrostático y se originan por el intercambio de iones dentro del fluido, lo que provoca atracciones y repulsiones entre ellos, lo que da lugar a cambios estructurales. Cuando las partículas están sometidas a un esfuerzo, éstas se orientan de manera que la estructura interna del fluido se rompe y el sistema empieza a fluir tal y como se muestra en la siguiente figura.

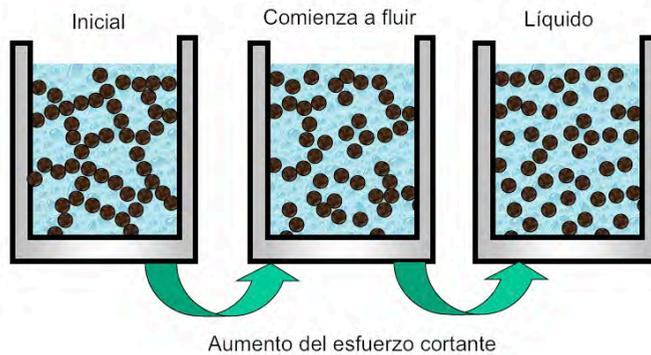


Figura 1.53: Situación que experimenta un sistema a medida que aumenta su esfuerzo cortante.

A bajas velocidades de deformación, los valores de viscosidad son altos, ya que cuando las partículas son muy pequeñas poseen una gran superficie específica, por lo que están rodeadas de una capa de adsorción formada por el resto de aditivos de la tinta. Gracias a esta capa, las partículas se inmovilizan hasta que no se aplica sobre ellas un esfuerzo cortante determinado, momento en el cual tendrá lugar el flujo. El sistema puede volver a recuperar su forma inicial si se deja un tiempo de reposo.

Aún sabiendo que el umbral de fluencia es una idealización sin significado físico real, su medida experimental es útil para el diseño y control reológico de las tintas [110]. En caso de que una tinta tenga un umbral de fluencia alto, esto indica que existe un alto coeficiente de fricción entre las partículas, de manera que se requiere un alto esfuerzo cortante para producir el flujo de la tinta a través de la aguja. Esto puede causar una separación del ligante, si el esfuerzo cortante requerido para hacer fluir la tinta es muy alto, comparado con el necesario para hacer fluir el ligante sólo. Las suspensiones cerámicas formadas por partículas, frecuentemente presentan umbral de fluencia, por lo que resulta de interés disponer de un valor aproximado de dicho parámetro.

De todos los posibles métodos para determinar el umbral de fluencia, se ha elegido la medida en modo esfuerzo controlado (CS, *Controlled Stress*), ya que es el más preciso, debido a que al realizar una medida en modo CS se obtienen

muchos puntos a baja velocidad de deformación, y por tanto una información más exacta del comportamiento reológico de la tinta. En este método, se representan los valores de la viscosidad aparente frente al esfuerzo cortante, y se obtienen dos regiones con distinta pendiente. La región lineal de menor pendiente corresponde a la zona en la que se produce deformación elástica y la segunda región lineal, de mayor pendiente, corresponde al flujo viscoso. Por lo tanto, la intersección entre ambas rectas define el umbral de fluencia. El umbral de fluencia marca la transición de un comportamiento elástico (como un sólido) a un comportamiento viscoso (líquido newtoniano).



Figura 1.54: Curva utilizada en el ensayo para determinar el umbral de fluencia.

Una brusca disminución de la viscosidad una vez superado el punto de umbral de fluencia, es indicativo de una gran uniformidad en la microestructura, por lo que el flujo es uniforme [111]. El valor del umbral de fluencia está directamente relacionado con la formulación de la tinta, de tal manera que cuanto más bajo sea el valor de concentración, más bajo será el valor de dicho umbral y más fácil será la extrusión de la tinta a través de las agujas.

A3) *Proceso de gelificación*

El tiempo de gelificación de las tintas se puede determinar bien en condiciones de estado estacionario o mediante medidas dinámicas/oscilatorias. La aplicación práctica de un ensayo u otro, depende del comportamiento reológico del fluido y de la duración del tiempo de gelificación.

En estado estacionario, el tiempo de gelificación se determina registrando la evolución de la viscosidad con el tiempo. El punto donde se produce un aumento brusco de viscosidad se corresponde con el inicio de la gelificación de la tinta.

B) Ensayos dinámicos u oscilatorios

Las propiedades reológicas de las tintas varían desde que se realiza la síntesis del sol, hasta que se produce la transformación en gel en el punto de gelificación. Por lo que presentan un comportamiento reológico que combina características propias de sólidos elásticos y de líquidos, es decir, de un fluido viscoelástico.

Las propiedades viscoelásticas se ponen de manifiesto cuando se aplican fuerzas externas, que generan deformaciones y relajaciones en un sistema que puede ser un fluido o un sólido [112, 113]. Estas deformaciones y relajaciones son diferentes para ambos sistemas. En el caso de un sólido ideal, toda la energía almacenada durante la aplicación de la fuerza es liberada cuando esta cesa, es decir, el sólido responde de forma *elástica*. Mientras que en el caso del fluido, al aplicar la fuerza éste empieza a fluir, por lo que muestra un comportamiento *viscoso*.

El conocimiento de las propiedades viscoelásticas es muy útil en el diseño y en la predicción de la estabilidad de las tintas. En este tipo de ensayo se mide la respuesta de la tinta a una deformación oscilatoria a baja amplitud, lo que supone una ligera perturbación de la estructura con respecto a la que tenía en reposo, pero no su destrucción. La deformación oscilatoria generada varía sinusoidalmente con el tiempo de acuerdo con la expresión:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \text{sen}(wt) \quad (1.28)$$

donde γ_0 es la deformación máxima, w la velocidad angular y t el tiempo. El esfuerzo que resulta es también oscilatorio y varía con la misma frecuencia w , presentando un desfase δ con respecto a la deformación:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \text{sen}(wt + \delta) \quad (1.29)$$

Según estas ecuaciones, la deformación y el esfuerzo están en fase como se puede observar en la siguiente figura.

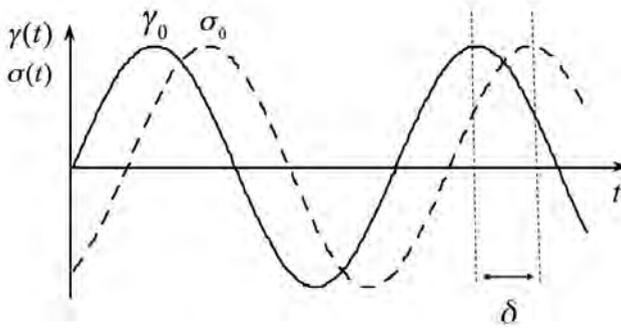


Figura 1.55: Curvas de deformación y de esfuerzo para un material viscoelástico.

A partir del principio de superposición de Boltzman que relaciona el esfuerzo con la deformación, y tras una serie de cálculos:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \quad (1.30)$$

donde G' es el módulo elástico o de almacenamiento y G'' es el módulo viscoso o de pérdida. Por otra parte, el desarrollo de la ecuación 1.29 lleva a:

$$\sigma(t) = \sigma_0 [\cos(\delta) \sin(\omega t) + \sin(\delta) \cos(\omega t)] \quad (1.31)$$

Comparando las ecuaciones anteriores se obtiene que:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (1.32)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (1.33)$$

El módulo elástico G' es una medida del índice del componente elástico y es directamente proporcional a la energía almacenada por el material en un ciclo de deformación. Mientras que el módulo viscoso G'' indica el comportamiento viscoso y es directamente proporcional a la energía disipada por el material en un ciclo de deformación. Por lo que estas variables dan una idea de la respuesta elástica o viscosa de la tinta. En un sólido ideal $G'' = 0$, mientras que en líquidos ideales $G' = 0$. En las muestras viscoelásticas G' y G'' son distintas de cero.

A partir de las ecuaciones anteriores se puede definir la tangente del ángulo de fases llamada tangente de pérdidas:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'} \quad (1.34)$$

donde δ representa el desfase que hay entre el esfuerzo cortante y la deformación. El ángulo de desfase representa el índice de la viscoelasticidad que determina el índice de proporción de componente elástica que tiene el sistema. Estas relaciones son válidas solo en el rango de bajas deformaciones donde el material tiene un comportamiento lineal en la relación deformación-esfuerzo.

La dependencia de los módulos elástico y viscoso con la frecuencia hace que las medidas dinámicas requieran tiempos de ensayos prolongados, frente a los escasos minutos empleados en las medidas estacionarias. Sin embargo, la información que proporcionan las medidas dinámicas es más precisa, ya que los tiempos prolongados de medida hacen posible la evaluación de las tintas, sin cambios bruscos en su microestructura originados por el efecto de cizalla. De todas formas, si los tiempos de medida son demasiado largos, se pueden destruir o reordenar las estructuras.

B1) Barrido de esfuerzo oscilatorio

En primer lugar se hace un barrido de esfuerzos, en el que se determina las zonas donde el módulo elástico G' no sufre grandes cambios, es decir, donde presenta comportamiento constante frente a las variaciones de deformación, lo que asegura

que no existan cambios estructurales durante las mediciones. Este tipo de ensayo se debe a que las ecuaciones utilizadas para evaluar un material viscoelástico toman como base la ley de Newton y la ley de Hooke, por lo que es necesario que el material se comporte de manera lineal. Esta zona lineal se denomina región viscoelástica lineal (RVL) y sirve para establecer parámetros adecuados para el posterior barrido de frecuencias. A partir del tamaño de la RVL se obtiene información sobre la estabilidad de la tinta. Si la región RVL es pequeña la tinta es poco estable, mientras que si es grande es muy estable.

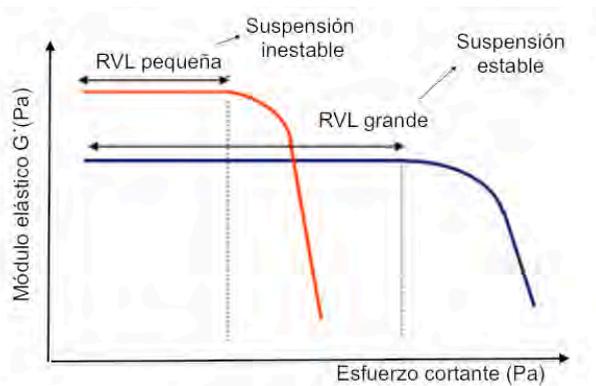


Figura 1.56: Evolución del módulo elástico con el esfuerzo cortante para diferentes tipos de suspensión.

Este tipo de estudio se lleva a cabo en los fluidos que muestran un comportamiento pseudoplástico o plástico, en el caso de los fluidos newtonianos no tiene sentido.

B2) Barrido de frecuencia

La dependencia de la frecuencia de las respuestas elásticas y viscosas de los materiales viscoelásticos, proporciona información acerca de las propiedades estructurales de las tintas. El barrido de frecuencia se realiza dentro de la zona de RVL, para obtener la dependencia de los módulos elástico G' y viscoso G'' , con respecto a la frecuencia. Para operar dentro de la zona de RVL, se selecciona un

esfuerzo cortante dentro de esta región. La respuesta reológica obtenida en la región de RVL, es decir, a deformaciones extremadamente bajas, da una información muy valiosa desde el punto de vista microestructural, puesto que estos ensayos son muy sensibles a cualquier cambio estructural en el sistema. Por lo tanto, estas medidas constituyen una técnica adecuada para estudiar las propiedades estructurales de las suspensiones, e investigar las interacciones entre partículas en las suspensiones concentradas. Están directamente relacionados con factores como por ejemplo el tamaño de las partículas y la concentración de la suspensión.

En la siguiente figura se observa el comportamiento típico de un fluido no newtoniano al realizar un barrido de frecuencias [114]. A bajas frecuencias, existe una región viscosa ($G'' > G'$), seguida de una zona donde la muestra comienza a fluir y se produce un cambio de pendiente del módulo viscoso G'' . A altas frecuencias, predomina el módulo elástico sobre el viscoso ($G' > G''$), hasta llegar a una región vítrea en donde predomina de nuevo el comportamiento viscoso ($G'' > G'$).

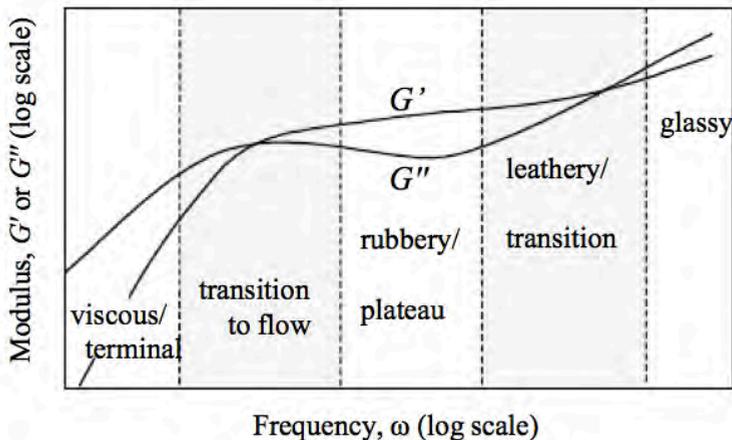


Figura 1.57: Regiones del espectro viscoelástico de un fluido no newtoniano en un barrido de frecuencia [114].

Según H. H. Winter *et al.* [115], los módulos elástico G' y viscoso G'' presentan diferentes comportamientos, según su dependencia con la frecuencia.

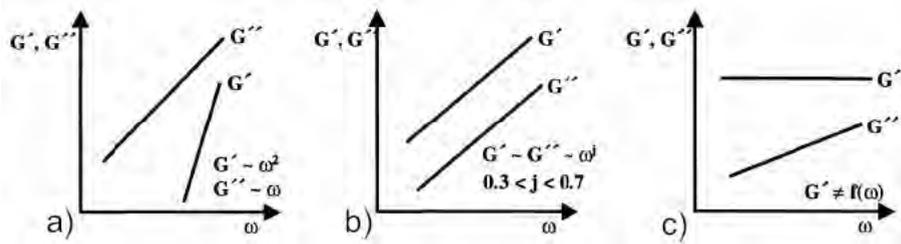


Figura 1.58: Evolución oscilatoria de los módulos elástico G' y viscoso G'' para: a) líquido, b) gel y c) sólido [116].

El comportamiento de los módulos elástico G' y viscoso G'' se puede ajustar a un modelo matemático simple del tipo potencial:

$$G' \sim G'' \sim \omega^j \quad (1.35)$$

donde j es un exponente que indica la evolución de la estructura de la tinta que induce un cambio en el comportamiento viscoelástico de ésta. Este exponente indica la tendencia de las curvas y está asociado al comportamiento elástico o viscoso de la tinta. Desde un punto de vista estructural, el comportamiento de los líquidos se caracterizan por presentar módulos con dependencia frente a la frecuencia de la forma: $G' \sim \omega^2$ y $G'' \sim \omega$ (a bajas frecuencias), los geles tienen un índice $0,3 < j < 0,7$, mientras que los sólidos $G' = \text{cte}$ y $G'' \sim \omega$ en un amplio intervalo de frecuencia.

Según J. F. Steffe [113], una disolución diluida, concentrada o un gel, presentan distinto comportamiento al someterlas a un barrido de frecuencias. Para una disolución diluida $G'' > G'$ en todo el rango de frecuencia, pero pueden interceptarse a frecuencias altas. En una disolución concentrada G' y G'' se interceptan en la mitad del barrido de frecuencia, mostrando una tendencia más sólida a altas frecuencias. Mientras que para un gel $G' \gg G''$ en todo el rango del barrido y además G' es casi independiente de la frecuencia.

Otro parámetro viscoelástico que debe estudiarse es el ángulo de fase que se determina a partir de la tangente de pérdidas y que es función de la frecuencia:

$$\delta = \arctan\left(\frac{G''}{G'}\right) \quad (1.36)$$

Los fluidos viscoelásticos están ubicados en el intervalo de ángulos de fase comprendidos entre 0 y $\pi/2$. Cuando el fluido es newtoniano el esfuerzo y la deformación están en desfase con $\delta = \pi/2$. Si el material es elástico, el esfuerzo y la deformación están en fase, por lo que el desfase es cero. Por ejemplo, la tendencia de una disolución a presentar un comportamiento más concentrado o diluido, o un comportamiento más fluido o sólido, se puede determinar a partir del análisis de dicho ángulo.

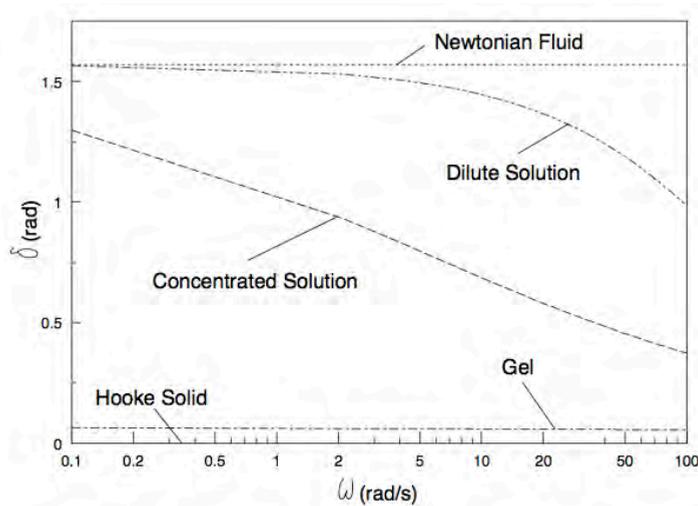


Figura 1.59: Variación del ángulo de fase con la frecuencia para diferentes tipos de fluidos [113].

B3) Barrido de tiempo

Este tipo de ensayos se realiza a una frecuencia de oscilación constante y se hacen para estudiar el proceso de gelificación de las tintas y determinar su estabilidad con el tiempo. La cinética de la gelificación se analiza mediante medidas del módulo

elástico G' y de la viscosidad compleja frente al tiempo. El módulo elástico está relacionado con la estructuración de la tinta y la viscosidad compleja con la cohesividad (estimación de la cantidad de deformación soportada por la tinta antes de la ruptura). En este caso se aplica la definición de viscosidad compleja:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (1.37)$$

donde la parte real representa la componente viscosa en fase entre el esfuerzo y la velocidad de deformación, y la parte imaginaria es la componente elástica o desfasada. Vienen definidas por:

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (1.38)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (1.39)$$

H. H. Winter [117] estudió las propiedades viscoelásticas en las transiciones de tipo sol-gel. En la siguiente figura se observa como la viscosidad del sistema aumenta hacia al infinito con el tiempo en el punto de gelificación. Este fenómeno coincide con la formación de una estructura tridimensional. Pero si el proceso de gelificación está incompleto, se obtiene una solución cuya viscosidad se acerca a un valor constante.

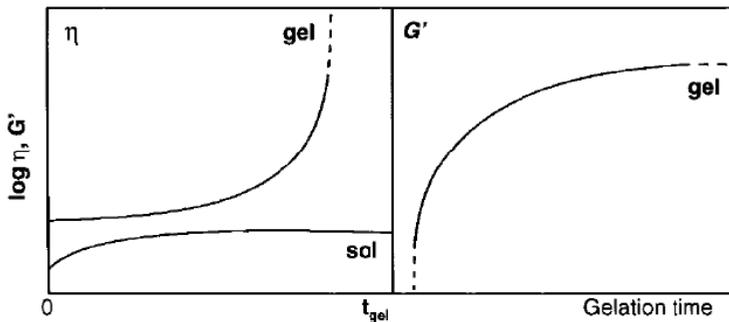


Figura 1.60: Evolución de G' y de la viscosidad con el tiempo [117].

En el caso de las medidas oscilatorias, la determinación del tiempo de gelificación se realiza a partir del punto de corte de los módulos elástico G' y viscoso G'' . La evolución del módulo elástico con el tiempo se puede modelar a partir de una variante de la ecuación sugerida por Rueb y Zukoski [118]:

$$G'(t) = (G'_\infty - G'_0) [1 - \exp(\alpha - t)] + G'_0 \tag{1.40}$$

donde $G'(t)$ representa la variación del módulo elástico con el tiempo, G'_0 el módulo elástico a $t = 0$, G'_∞ el módulo elástico a $t = \infty$ y α la constante que indica a la velocidad con que se desarrolla la estructura del gel.

La estabilidad física de la estructura 3D se evalúa a partir de la evolución del módulo elástico G' con el tiempo de relajación de la tinta. Para evitar deformaciones en la estructura 3D, el módulo elástico de la tinta debe tener un valor mayor o igual que el determinado por la ecuación [119]:

$$G' \geq 1,4 \cdot \gamma \cdot s^4 \cdot D \tag{1.41}$$

donde γ es el peso específico de la tinta ($\gamma = 0,25 \cdot \rho_{tinta} \cdot g_0$) y s la distancia reducida ($s = d/w$, donde w es el diámetro del filamento y d la distancia de separación entre filamentos).

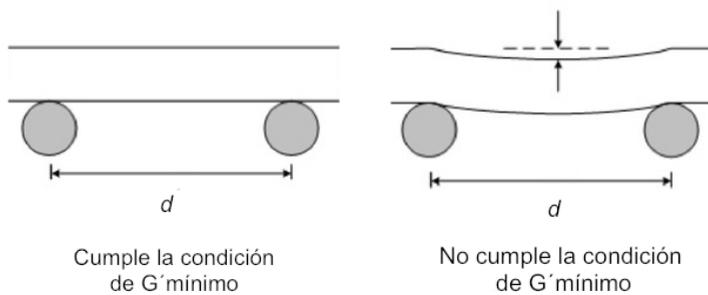


Figura 1.61: Representación esquemática de la deformación que sufriría un filamento realizado con una tinta que no cumple la condición de G' mínimo.

Para controlar esta posible deformación de los filamentos, es necesario aumentar la viscosidad a bajas velocidades de deformación. Pero el proceso de deformación es rápido y por tanto, el tiempo necesario para recuperar la viscosidad después de la fabricación ha de ser muy corto. Por lo tanto, se deben utilizar aditivos que aporten un comportamiento pseudoplástico y que ayuden a gelificar la tinta.

C) Ensayo de fluencia-recuperación

El ensayo de fluencia-recuperación (*Creep-Recovery*) permite estudiar la evolución de las propiedades reológicas de la tinta con el tiempo [120, 121]. Estos ensayos se desarrollan en 2 etapas: fluencia y recuperación. Durante la etapa de fluencia, se somete la tinta a un esfuerzo cortante constante (mucho mayor que el umbral de fluencia) durante un determinado tiempo, y se mide la función fluencia $J(t)$, que es la función que caracteriza el material en este tipo de ensayo y que se define como:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma} \quad (1.42)$$

donde γ es la deformación y σ el esfuerzo cortante. La etapa de recuperación se inicia cuando el esfuerzo desaparece y se mide durante otro período de tiempo.

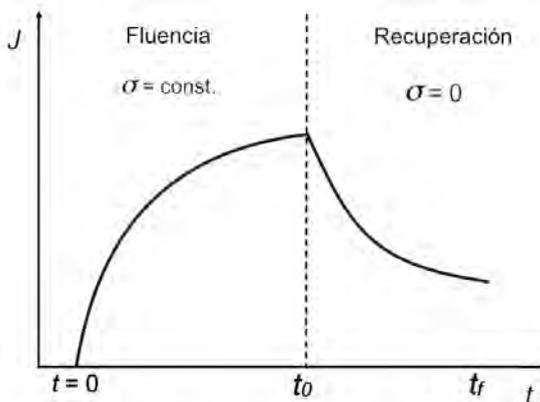


Figura 1.62: Curva de fluencia y recuperación. La línea discontinua indica la transición.

En el caso de un fluido viscoelástico la deformación y la relajación son exponenciales, mientras que si se somete a un fluido viscoso a la misma deformación, la deformación se relaja instantáneamente a cero. En cambio, un sólido elástico no muestra relajación. En la siguiente figura se observan comparativamente las respuestas características de estos materiales.

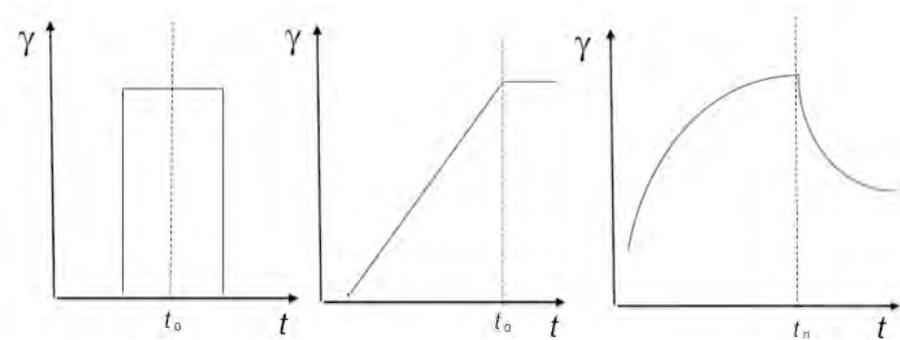


Figura 1.63: Respuesta de la deformación con el tiempo para un sólido elástico (izquierda), fluido viscoso (medio) y fluido viscoelástico (derecha).

El comportamiento reológico de los fluidos viscoelásticos puede modelarse mediante modelos mecánicos. Éstos consisten en la combinación de elementos elásticos y viscosos que están representados por muelles y amortiguadores, respectivamente, que se combinan entre sí para obtener resultados similares a los experimentales [122]. Los modelos mecánicos más utilizados son el modelo de Maxwell, Kelvin-Voight y Burger. El modelo más simple es el modelo de Maxwell, en el que se emplea un muelle (comportamiento elástico) en serie con un amortiguador (comportamiento viscoso). El modelo de Kelvin-Voight se obtiene como combinación en paralelo de un muelle y un amortiguador. Un mayor nivel de complejidad se alcanza utilizando el modelo de Burger. Éste es combinación de los dos anteriores y se representa mediante dos pares de muelle/amortiguador, uno en serie y otro en paralelo. Este modelo describe todas las características básicas de interés en un fluido viscoelástico, aunque se pueden establecer modelos más complejos mediante la combinación de múltiples elementos de Kelvin-Voight y de Maxwell.

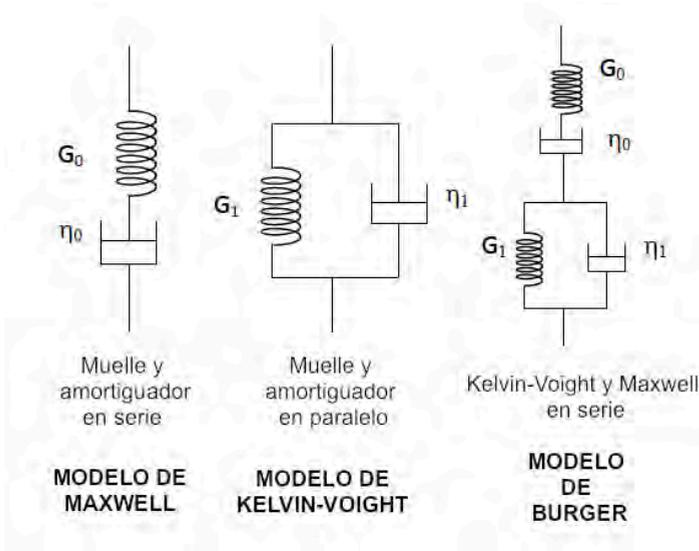


Figura 1.64: Modelo de Maxwell (izquierda), Kelvin-Voight (medio) y Burger (derecha).

Las ecuaciones constitutivas que describen estos modelos son:

$$J(t) = \frac{1}{G_0} + \frac{t}{\eta_0} \quad \text{Modelo de Maxwell} \quad (1.43)$$

$$J(t) = \frac{1}{G_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{G_1}{\eta_1} t\right) \right] \quad \text{Modelo de Kelvin-Voight} \quad (1.44)$$

$$J(t) = \frac{1}{G_0} + \frac{t}{\eta_0} + \frac{1}{G_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{G_1}{\eta_1} t\right) \right] \quad \text{Modelo de Burger} \quad (1.45)$$

donde G_0 representa el módulo elástico del modelo de Maxwell, G_1 el módulo elástico del modelo de Kelvin-Voight y t el tiempo experimental. El primer término de la ecuación de Burger $1/G_0$ representa la deformación instantánea cuando $t = 0$, el segundo término representa el efecto viscoso y el tercer término el efecto viscoelástico donde η_1/G_1 representa el tiempo de relajación.

El porcentaje de recuperación de la tinta δJ indica la recuperación alcanzada por ésta tras eliminar el esfuerzo. Cuanto más elevado sea el valor de δJ , más elástica será la tinta y viceversa, es decir, valores bajos serán indicativos de un carácter viscoso. El porcentaje de recuperación se calcula mediante la ecuación:

$$\delta J = \frac{J(t_0) - J(t_f)}{J(t_0)} \cdot 100 \quad (1.46)$$

donde $J(t_0)$ corresponde a la fluencia cuando cesa el esfuerzo cortante y $J(t_f)$ al final de la medida de recuperación.

Este tipo de ensayos son útiles para conocer el comportamiento de la estructura interna de la tinta una vez que sale por la aguja. Por ejemplo, en el caso de las suspensiones, si éstas son diluidas y están bien dispersadas, no existe una recuperación total del sistema, por lo que el comportamiento predominante será el viscoso. Pero en el caso de suspensiones concentradas o cuando hay una concentración elevada de aditivos en la suspensión, existe una recuperación total o parcial, por lo que comportamiento predominante es elástico.

A partir del tiempo de relajación que se obtiene en los modelos mecánicos, se puede definir el número de Deborah que permite determinar el carácter viscoso, elástico o viscoelástico de la tinta, y que se define como:

$$De = \frac{t_r}{t_d} \quad (1.47)$$

donde t_r representa el tiempo de relajación que es característico de la tinta ($t_r = \eta_1/G_1$) y mide el tiempo que requiere la muestra en adaptarse a la deformación y t_d es un tiempo característico del proceso de deformación al que se ve sometido la tinta. A partir del número de Deborah se identifica el comportamiento tipo viscoso ($De \ll 1$), elástico ($De \gg 1$) y viscoelástico ($De \approx 1$).

1.4.4 Medidas reológicas

Para estudiar el comportamiento reológico de las tintas, se utiliza el reómetro rotacional Kinexus Pro (Malvern Instruments, UK). Este sistema utiliza un dispositivo de sensores (cilíndricos, cono-plato y plato-plato) que aseguran la fiabilidad de las medidas. La elección del sensor dependerá del tipo de tinta y del rango de viscosidad que se pretenda medir. Este tipo de reómetro rotacional es útil para determinar el comportamiento de flujo de líquidos, dispersiones y geles. Se trata de un reómetro de esfuerzo controlado (CS) y de deformación controlada (CD, *Controlled Deformation*). Los reómetros que operan en modo CS poseen mayor sensibilidad a bajas velocidades de deformación, lo que permite extraer datos que en modo CR no se obtienen.

El control de la temperatura de la muestras en el reómetro se lleva a cabo con un sistema Peltier que trabaja en un intervalo de temperaturas variable entre -40 y +200 °C. El reómetro está conectado a un ordenador que recoge y procesa los datos mediante un software de control (rSpace, Malvern, UK) para la adquisición, registro, evaluación y presentación del conjunto de mediciones.

1.5 Propiedades ópticas de las estructuras

Además de estudiar las características físicas de las estructuras, es fundamental conocer sus propiedades ópticas, para poder evaluar su funcionalidad como cristal fotónico. Para ello es necesario la determinación de parámetros como el ancho y posición del *bandgap* y la transmitancia o reflectancia que presenta la estructura.

1.5.1 Diagrama de bandas

Antes de realizar la fabricación del cristal fotónico es necesario realizar un estudio teórico de su diagrama de bandas, para determinar la posible presencia del *bandgap*, su posición y tamaño. De esta forma, mediante simulación teórica es posible ajustar las condiciones experimentales que den como resultado estructuras fotónicas con aplicaciones en la banda electromagnética de interés. Para calcular la

estructura de bandas de las estructuras realizadas en este trabajo, se utiliza el programa de simulación MIT *Photonic Bands* (MPB) que se basa en el método de expansión de ondas planas [123, 124]. Los diagramas de bandas que se obtienen en esta simulación muestran la relación entre la frecuencia (normalizada en unidades de $\omega d/2\pi c$), y el vector de onda (normalizado en unidades de kd/π) de los modos propios del cristal fotónico.

Los diagramas de bandas que se realizan en este trabajo se realizan para una red tetragonal simple, donde la primera zona de Brillouin está delimitada por los puntos de alta simetría (Γ , X, M, Z, R, A) y se muestra en la Figura 1.65. En la Tabla 1.7 se muestran las coordenadas de los puntos de simetría y del vector de onda k .

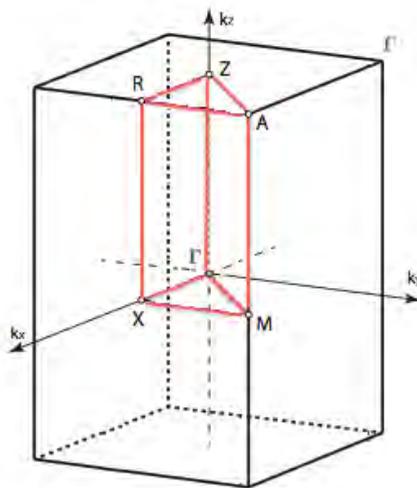


Figura 1.65: Representación de los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin en una red tetragonal simple.

Puntos de simetría	(u, v, w)	(k_x, k_y, k_z)
Γ	$(0, 0, 0)$	$(0, 0, 0)$
X	$(1/2, 0, 0)$	$(\pi/a, 0, 0)$
M	$(1/2, 1/2, 0)$	$(\pi/a, \pi/a, 0)$
Z	$(0, 0, 1/2)$	$(0, 0, \pi/c)$
R	$(1/2, 0, 1/2)$	$(\pi/a, 0, \pi/c)$
A	$(1/2, 1/2, 1/2)$	$(\pi/a, \pi/a, \pi/c)$

Tabla 1.7: Primera zona de Brillouin de la red tetragonal, donde a y c son las constantes de red, $a_x = a_y = a$ y $a_z = c$.

Para cuantificar el tamaño del *bandgap* que se obtiene en el diagrama de bandas, se utiliza el factor Q que se determina a partir del ratio anchura del *bandgap*-frecuencia central del *bandgap*. Este factor es independiente de la escala utilizada y está definido como:

$$Q = \frac{\Delta w}{w_m} \cdot 100 \quad (1.48)$$

donde Δw es la anchura del *bandgap*: $\Delta w = w_{max} - w_{min}$ y w_m es la frecuencia central del *bandgap*: $w_m = (w_{max} + w_{min})/2$. Este factor es una medida de la velocidad de pérdida de energía dentro de una estructura debido a fenómenos de absorción o dispersión.

1.5.2 Espectroscopía óptica

Los diagramas de bandas aportan información sobre las propiedades ópticas de un cristal fotónico periódico y sin imperfecciones. Sin embargo, al fabricar los cristales fotónicos pueden producirse defectos y desviaciones dimensionales de la estructura ideal, por lo que es necesario utilizar la espectroscopía óptica, tanto en

transmisión como en reflexión, para evaluar su calidad óptica y la presencia y posición del *bandgap*.

En este trabajo, la técnica empleada para la caracterización óptica de las estructuras en el rango de los THz es la espectroscopía de terahercios en el dominio del tiempo (THz-TDS, *terahertz time-domain spectroscopy*). En la espectroscopía del dominio del tiempo se relaciona la potencia radiante respecto al tiempo. En esta técnica la generación y detección de los pulsos de THz se basa en la misma metodología. En la Figura 1.66 se muestra un esquema del montaje experimental, cuyos componentes principales son un láser de femtosegundos Ti:Zafiro, dos antenas fotoconductoras y un sistema óptico constituido por lentes colimadoras, láminas retardadoras y espejos.

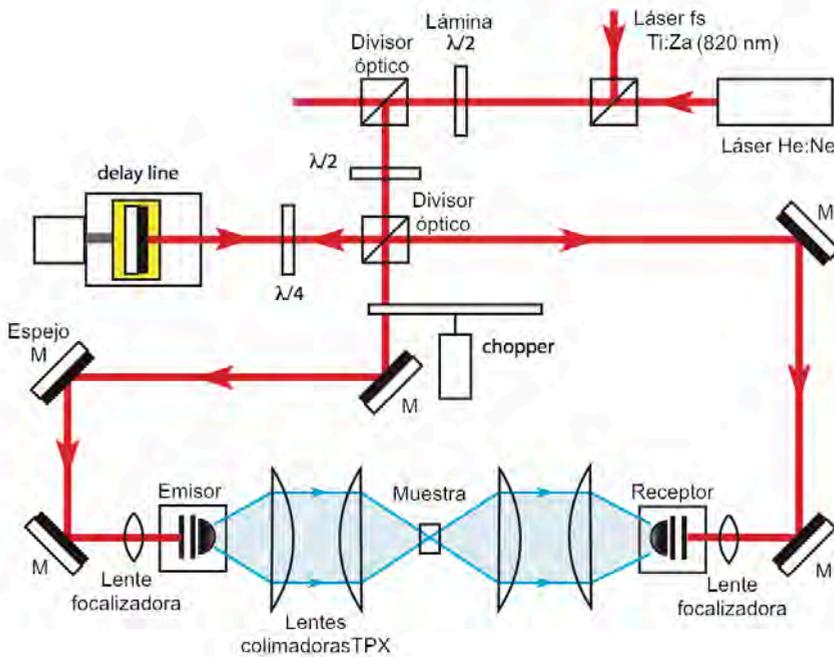


Figura 1.66: Montaje experimental para espectroscopía THz-TDS.

El láser de femtosegundos origina pulsos de duración 75 fs, que se dividen en dos haces mediante un divisor óptico. Uno de ellos se utiliza para la generación de la radiación THz y el otro en la detección de dicha radiación. La radiación de los THz se genera mediante la aceleración de electrones a través de una antena fotoconductor. Gracias a esta antena los pulsos de femtosegundos originan pulsos de THz. El método de detección se basa en el efecto contrario. Otra antena fotoconductor mide los pulsos de THz en el dominio del tiempo. Puesto que la señal se recoge en el dominio del tiempo, mediante transformadas de Fourier se puede obtener información de la respuesta óptica en frecuencia de la muestra.

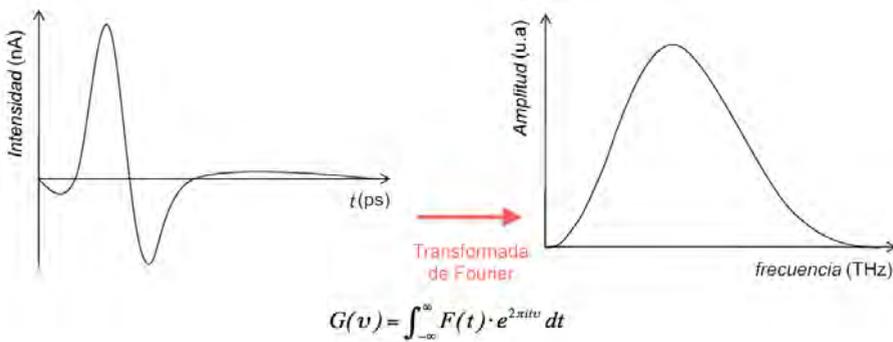


Figura 1.67: Transformada de Fourier.

Para las mediciones de transmitancia o reflectancia se toman datos de la amplitud y la fase del pulso de THz cuando éste interactúa con una muestra, y se compara con los parámetros obtenidos en una medida de referencia (sin muestra). En la siguiente figura se indica un ejemplo de los pulsos de THz transmitidos en una pastilla de nylon de diferentes grosores y su correspondiente espectro en frecuencias.

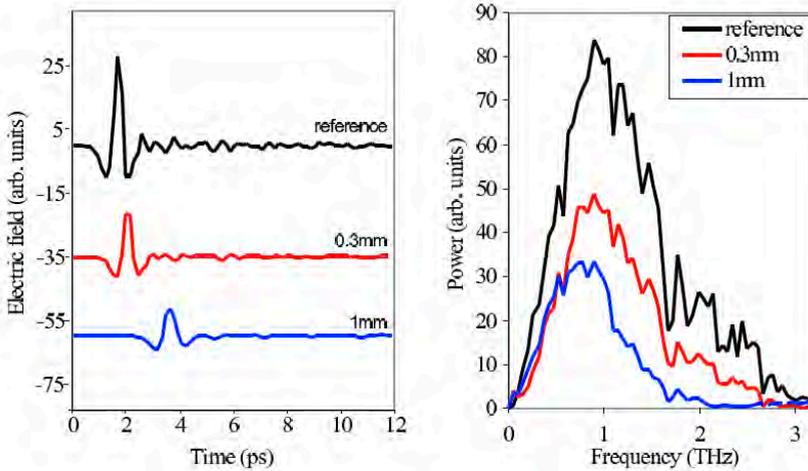


Figura 1.68: Ejemplo de pulsos en el dominio del tiempo (izquierda) y en el frecuencias (derecha).

A partir de esta caracterización óptica en el rango de los THz se puede verificar los resultados de simulación obtenidos mediante el diagrama de bandas, y observar las limitaciones que presentan las estructuras para su utilización como dispositivos fotónicos.

Referencias

1. E. Yablonovitch, *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics*. Phys. Rev. Lett., 1987. **58**(20): p. 2059.
2. J. Sajeev, *Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices*. Phys. Rev. Lett., 1987. **58**(23): p. 2486.
3. K. Busch et al., *Photonic crystals: Advances in design, fabrication and characterization*, ed. Wiley-VCH2004.
4. K. Inoue and K. Ohtaka, *Photonic crystals: physics, fabrication and applications*, ed. Springer2004.
5. Z. Zhang and S. Satpathy, *Electromagnetic wave propagation in periodic structures: Bloch wave solution of Maxwell's equations*. Phys. Rev. Lett., 1990. **65**(21).
6. J. M. Lourtioz, et al., *Photonic crystals. Towards nanoscale photonic devices.*, ed. Springer2008.

7. W. Dorfler, *Photonic crystals: mathematical analysis and numerical approximation*, ed. Birkhäuser2011.
8. D. M. Sullivan, *Electromagnetic simulation using the FDTD method*. IEEE Microwave Theory Tech Soc, 2000.
9. K. Sakoda, *Optical properties of photonic crystals*, ed. Springer-Verlag2001.
10. J. B. Pendry, *Photonic band structures*. J. Mod. Opt., 1994. **41**: p. 209-229.
11. K. Sakoda, *Optical properties of photonic crystals*, ed. Springer Series N. Y. 2005.
12. C. Lin et al., *Optical characterization of two-dimensional photonic crystals based on spectroscopic ellipsometry with rigorous coupled-wave analysis*. Microelec. Engin., 2006. **83**: p. 1798-1804.
13. P. J. Kim, S. Y Park, and Y.H.L. M. D. Huang, Y. P. Lee,, *Fabrication of oxide materials for one-dimensional photonic crystals*. Journal of the Korean Physical Society, 2006. **49**(3): p. 869-872.
14. G. Barillaro, S.M., L. Strambini,, *Optical characterization of alcohol-infiltrated one-dimensional silicon photonic crystals*. Opt. Lett., 2009. **34**(12): p. 1912-1914.
15. Y. Gong and J. Vuckovic, *Photonic crystal cavities in silicon dioxide*. Appl. Phys. Lett., 2012. **96**: p. 031107.
16. U. Grüning, V.L., S. Ottow, K. Bush,, *Macroporous silicon with a complete two-dimensional photonic band gap centers at 5 μm* . Appl. Phys. Lett., 1996. **68**(6): p. 747-749.
17. S. Domínguez, e.a., *Design, optimization and fabrication of 2D photonic crystals for solar cells*. Photonics and Nanostructures-Fundamentals and applications, 2013. **11**(1): p. 29-36.
18. E. Yablonovitch and T. J. Gmitter, *Photonic band structure: the face-centered-cubic case*. Phys. Rev. Lett., 1989. **63**(18): p. 1950-1953.
19. K. M. Ho et al., *Existence of a photonic gap in periodic dielectric structures*. Phys. Rev. Lett., 1990. **65**(25): p. 3152.
20. E. Yablonovitch and T. J. Gmitter, *Photonic band structure: the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms*. Phys. Rev. Lett., 1991. **67**(17): p. 2295.
21. K. M. Ho, et al., *Photonic band gaps in three dimensions: new layer-by-layer periodic structures*. Solid State Commun., 1994. **89**: p. 413.
22. H. S. Sozürer and J. P. Dowling, *Photonic band calculations for woodpile structures*. J. Mod. Optic., 1994. **41**: p. 231.

23. H. S. Sozüer, J. W. Haus, and R. Inguva, *Convergence problems with the plane-wave method*. Phys. Rev B, 1992. **45**(24): p. 13962.
24. A. Blanco et al., *Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres*. Nature, 2000. **405**: p. 437.
25. S. G. Johnson and J. D. Joannopoulos, *Three-dimensionally periodic dielectric layered structure with omnidirectional photonic band gap*. Appl. Phys. Lett., 2000. **77**: p. 3490.
26. O. Toader and J. Sajeev, *Proposed square spiral microfabrication architecture for large three dimensional photonic band gap crystals*. Science, 2001. **292**: p. 1133.
27. A. Mangado del Rincón and J. C. Iriarte Galarregui, *Procesado de imágenes en terahercios en 3D*, 2012, Escuela técnica superior de ingenieros industriales y de telecomunicación: Universidad Pública de Navarra.
28. D. Grischkowsky et al., *Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors*. J. Opt Soc. Am. B, 1990. **7**: p. 2006-2015.
29. P. Bolivar et al., *Measurement of the dielectric constant and loss tangent of high dielectric-constant materials at terahertz frequencies*. IEEE Trans MTT, 2003. **51**: p. 1062-1065.
30. M. Hangyo, M. Tani, and T. Nagashima, *Terahertz time-domain spectroscopy of solids: A review*. Int. J. of Infrared Millimeter, 2005. **26**(12): p. 16661-1690.
31. D. H. Auston and K. P. Cheung, *Coherent time-domain far-infrared spectroscopy*. J. Opt. Soc. Am. B., 1985. **2**: p. 606-612.
32. Y. Lee, *Principles of terahertz science and technology*, ed. Springer2008.
33. D. L. Woolard et al., *Terahertz science and technology for military and security applications*, ed. World Scientific.
34. T. W. Crowe et al., *Terahertz sources and detectors and their application to biological sensing*. Phil Trans. R. Soc. Lond. A. , 2004. **362**: p. 365.
35. M. J. Fitch and R. Osiander, *Terahertz waves for communications and sensing*. Johns Hopkins Apl Technical Digest, 2004. **25**(348-355): p. 365-377.
36. E. Ózbay, et al., *Terahertz spectroscopy of three-dimensional photonic band-gap crystals*. Opt. Lett., 1994. **19**(15): p. 1155-1157.
37. C. Sun and P. Jiang, *Photonic crystals: Acclaimed defects*. Nat. Photonics, 2008. **2**: p. 9-11.

38. K. Hennessy et al., *Positioning photonic crystal cavities to single InAs quantum dots*. Photonics Nanostruct: Fundam. Appl. , 2004. **2**(2): p. 65-72.
39. S. Noda, et al., *Full three-dimensional photonic bandgap crystals at near-infrared wavelengths*. Science, 2000. **289**: p. 604-606.
40. Y. Jun, C. A. Leatherdale, and D. J. Norris, *Tailoring air defects in self-assembled photonic bandgap crystals*. Adv. Mater., 2005. **17**: p. 1908-1911.
41. T. F. Krauss, *Slow light in photonic crystal waveguides*. J. Phys. D- Appl. Phys., 2007. **40**: p. 2666-2670.
42. S.C. Buswell, et al., *Specific detection of proteins using photonic crystal waveguides*. Opt. Express, 2008. **16**(20): p. 15949.
43. M. Y. Mahmoud, et al., *Optical channel drop filters based on photonic crystal ring resonators*. Opt. Comm., 2012. **285**: p. 368-372.
44. J. R. Cao et al., *Nanofabrication of photonic crystal membrane lasers*. J. Vac. Sci. Technol. B., 2002. **20**: p. 618.
45. Rattier et al., *Towards ultrahigh-efficiency aluminium oxide microcavity light emitting diodes: guided mode extraction by photonic crystals*. IEEE Sel. Top. Quantum Electronics, 2002. **8**(2): p. 238-247.
46. J. G. Mutitu, *Thin film silicon solar cell design based on photonic crystals and diffractive grating structures*. Opt. Express, 2008. **16**: p. 19.
47. M. H. Lim and et al., *Fabrication techniques for grating-based optical devices*. J. Vac. Sci Technol. B, 1999. **17**(6): p. 3208.
48. P. Russell, *Photonic crystal fibers: a historical account*. IEEE Leos Newsletter, 2007: p. 11.
49. Knight, J.C., *Photonic crystal fibres*. Nature, 2003. **424**: p. 847.
50. J. C. Knight and D. V. Skryabin, *Nonlinear waveguide optics and photonic crystal fibers*. Opt. Express, 2007. **15**(23): p. 15365-15376.
51. W.J. Wadsworth et al., *Very high numerical aperture fibers*. IEEE Photonics Technology Letters, 2004. **16**(3): p. 843.
52. M. Loncar, e.a., *Low-threshold photonic crystal laser*. Appl. Phys. Lett., 2002. **81**(15): p. 2680-2682.
53. P. A. Postigo, et al., *Fabricación y caracterización de cristales fotónicos bidimensionales para nuevos dispositivos optoelectrónicos*. Opt. Pura Apl., 2006. **39**(2): p. 185-188.
54. M. Nomura, et al., *Ultra-low threshold photonic crystal nanocavity laser*. Physica E, 2008. **40**: p. 1800-1803.

55. D. Gevaus, *Three-dimensional photonic crystals: microscale holography*. Nat. Photonics, 2007. **1**: p. 213.
56. M. Miyake, et al., *Fabrication of three-dimensional photonic crystals using multibeam interference lithography and electrodeposition*. Adv. Mater., 2009. **21**: p. 3012-3015.
57. J. H. Moon et al., *Patterned polymer photonic crystals using soft lithography and holographic lithography*. Synthetic Metals, 2005. **148**: p. 99-102.
58. S. Wong, *Direct laser writing of three-dimensional photonic crystals with a complete photonic bandgap in chalcogenide glasses*. Adv. Mater., 2006. **18**: p. 265-269.
59. M. J. Ventura, C. Bullen, and M. Gu, *Direct laser writing of the three-dimensional photonic crystal lattices within a PbS quantum-dot-doped polymer material*. Opt. Express, 2007. **15**(4): p. 1817-1822.
60. F. Garcia-Santamaria, et al., *A germanium inverse woodpile structure with a large photonic bandgap*. Adv. Mater., 2007. **19**(12): p. 1567-1570.
61. G. M. Gratson, et al., *Direct-write assembly of three-dimensional photonic crystals: conversion of polymer scaffolds to silicon hollow-woodpile structures*. Adv. Mater., 2006. **18**: p. 461-465.
62. M. Campbell et al, *Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography*. Nature, 2000. **404**(2): p. 53-56.
63. M. Deubel et al, *Direct-laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications*. Nat. Mater., 2004. **3**: p. 444-447.
64. P. Jiang, et al., *Single crystal colloidal multilayers of controlled thickness*. Chem. Mat., 1999. **11**: p. 2132-2140.
65. P. Jiang and M. J. McFarland, *Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating*. J. Am. Chem. Soc., 2004. **126**(42).
66. N. V. Dziomkina and G. J. Vancso, *Colloidal crystal assembly on topologically patterned templates*. Soft Matter, 2005. **1**: p. 265-279.
67. J. Li and Y. Han, *Optical intensity gradient by colloidal photonic crystals with a graded thickness distribution*. Langmuir, 2006. **22**: p. 1885-1890.
68. B. T. Holland, C. F. Blanford, and A. Stein, *Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids*. Science, 1999. **281**: p. 538-540.

69. S. H. Park, D. Qin, and Y. Xia, *Crystallization of mesoscale particles over large areas*. *Adv. Mater.*, 1998. **10**(13): p. 1028-1032.
70. R. G. Shimmin, et al., *Room-temperature assembly of germanium photonic crystals through colloidal crystal templating*. *Chem. Mat.*, 2007. **19**: p. 2102-2107.
71. P. V. Braun and P. Wiltzius, *Electrochemically grown photonic crystals*. *Nature*, 1999. **402**: p. 603-604.
72. N. Kim and K. N. Han, *Future direction of direct writing*. *J. Appl. Phys.*, 2010. **108**: p. 102801.
73. K. K. B. Hon, L. Li, and I. M. Hutchings, *Direct writing technology-Advances and developments* Manufacturing Technology, 2008. **57**: p. 601.
74. S. Cabrini et al., *Focused ion beam fabrication of one-dimensional photonic crystals on Si_3N_4/SiO_2 channel waveguides*. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2006. **8**: p. S550.
75. H. Lee et al., *A study on the Dip-pen nanolithography process and fabrication of optical waveguide for the application of biosensor*. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 2008. **9**(4): p. 163-168.
76. C. Wu, et al., *Polymer-based photonic crystals fabricated with single-step electron-beam lithography*. *Adv. Mater.*, 2007. **19**: p. 3052-3056.
77. A. Piqué and D. B. Chrisey, *Direct-write technologies for rapid prototyping applications: sensors, electronics and integrated power sources*, ed. Academic Press 2002.
78. B. Y. Ahn, et al., *Planar and three-dimensional printing of conductive inks*. *J. Vis. Exp.*, 2011. **9**(58): p. 3189.
79. J. Cesarano. *A review of robocasting technology*. in *Symposium V-Solid freeform and additive fabrication*. 1998.
80. P. Miranda et al., *Fracture modes under uniaxial compression in hydroxyapatite scaffolds fabricated by robocasting*. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2008. **83**(3): p. 646-55.
81. S. Ghosh, et al., *Direct-write assembly of microperiodic silk fibroin scaffolds for tissue engineering applications*. *Adv. Funct. Mater.*, 2008. **18**: p. 1-7.
82. B.Y. Ahn, et al., *Omnidirectional printing of flexible, stretchable, and spanning silver microelectrodes*. *Science*, 2009. **323**: p. 1590.
83. M. Hajj-Hassan, et al., *Direct-dispense polymeric waveguides platform for optical chemical sensors*. *Sensors*, 2008. **8**: p. 7636-7648.

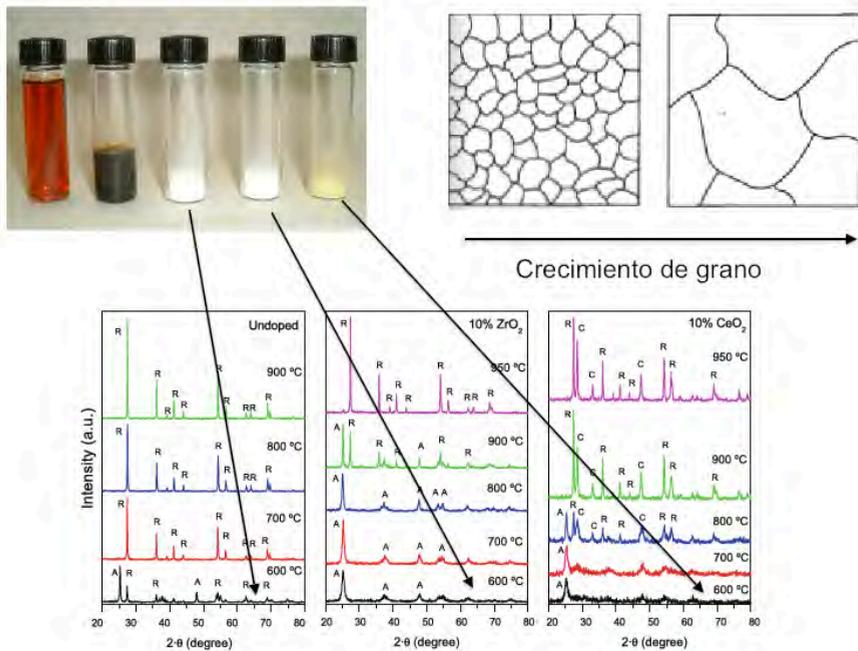
84. G. M. Gratson, M. ZXu, and J. A. Lewis, *Direct writing of three-dimensional webs*. Nature, 2004. **428**: p. 386.
85. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, ed. Academic Press 1990.
86. W. Lan and P. Xiao, *Constrained drying of aqueous yttria-stabilized zirconia slurry on a substrate. I: drying mechanism*. J. Am. Ceram. Soc., 2006. **89**(5): p. 1518-1522.
87. C. J. Brinker and A. J. Hurd, *Fundamentals of sol-gel dip-coating*. J. Phys. III France, 1994. **4**: p. 1231-1242.
88. G. L. Messing and A. J. Stevenson, *Toward pore-free ceramics*. Science, 2008. **322**: p. 383-384.
89. R. Apetz and M. P. B. Van Bruggen, *Transparent Alumina: a light-scattering model*. J. Am. Ceram. Soc., 2003. **86**(3): p. 480-486.
90. P. Kopperschmidt, *Tetragonal photonic woodpile structures*. Appl. Phys. B., 2003. **76**: p. 729-734.
91. S. Y. Lin et al., *A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths*. Nature, 1998. **394**: p. 251-253.
92. Serbin, J., *fabrication of photonic structures by two-photon polymerization*, 2004, Universitat Hannover.
93. L. Wang, et al., *Fabrication of three-dimensional (3D) woodpile structure photonic crystal with layer by layer e-beam lithography*. Appl. Phys. A., 2009. **95**: p. 329-334.
94. W. -M. Jin, J. -H. Kang, and J. H. Moon, *Fabrication of 3D copper oxide structure by holographic lithography of photoelectrochemical electrodes*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. **2**(11): p. 2982-2986.
95. J. Li, et al., *Fabrication of three-dimensional woodpile photonic crystals in a PbSe quantum dot composite material*. Opt. Express, 2006. **14**(22): p. 10740-10745.
96. M. Zhou, et al., *Rapid fabrication of three-dimensional woodpile photonic crystals by means of two-photon photopolymerization*. Chin. Phys. Lett., 2007. **24**(11): p. 3164-3167.
97. D. Therriault, J. A. Lewis, and S. R. White, *Microcapillary networks*, 2010, Board of Trustees of University of Illinois, Urbana, IL, USA.
98. T. Schlordt, et al., *Robocasting of alumina lattice truss structures*. J. Ceram. Sci. Tech., 2012. **3**(2): p. 1-7.
99. Khalil, S.E.D., *Deposition and structural formation of 3D alginate tissue scaffolds*, 2005, Drexel University.
100. J. Lindsay, *Principles of polymer engineering rheology*, ed. White Edition:2 Wiley IEEE 1990.
101. M. T. Shaw, *Introduction to polymer rheology*, ed. Wiley 2012.

102. R. L. Mott and J. Enriquez Brito, *Mecánica de fluidos*, ed. Pearson Educación 2006.
103. E. B. Bagley, *End corrections in the capillary flow of polyethylene*. J. Appl. Phys., 1957. **28**(5): p. 624-627.
104. S. L. Morissette and et al., *Solid freeform fabrication of aqueous alumina-poly(vinyl alcohol) gelcasting suspensions*. J. Am. Ceram. Soc., 2000. **83**(10): p. 2409-2416.
105. Z., T. and G. C.G., *Principles of polymer processing*, ed. Wiley-Interscience 2006.
106. R. P. Chhabra and J. F. Richardson, *Non-Newtonian flow in the process industries*, ed. O. Butterworth-Heinemann 1999.
107. Mezger, T.G., *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers*, ed. Vincentz Network 2006.
108. A. Y. Malkin and A. I. Isayev, *Rheology. Concepts, methods & Applications*, ed. ChemTec Publishing 2006.
109. H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters, *An introduction to rheology*, ed. Elsevier 1989.
110. H. A. Barnes, *The yield stress everything flows?* J. Non-Newton Fluid, 1999. **81**(1-2): p. 133.
111. G. Tabilo-Munizaga and G. V. Barbosa-Canovas, *Rheology for the food industry*. J. Food Eng., 2005. **67**: p. 147-156.
112. G. Schramm, *A practical approach to rheology and rheometry*, ed. Gebrueder Haake 1994.
113. J. F. Steffe, *Rheological methods in food process engineering*, ed. Freeman Press 1996.
114. Barnes, H.A., *A handbook of elementary rheology*, ed. U.o.W.I.o.N.-N.F. Mechanics 2000, Aberystwyth.
115. H. H. Winter and F. Chambon, *Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point*. J. Rheol., 1986. **30**(2): p. 367-382.
116. J. A. Lewis, *Colloidal processing of ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 2000. **10**: p. 2341-59.
117. H. H. Winter, *Polymer gels, materials that combine liquid and solid properties*. MRS Bulletin, 1991. **16**(8): p. 44-48.
118. Rueb C. and Zukoski C., *Viscoelastic properties of colloidal gels*. J. Rheol., 1997. **41**(2): p. 197-218.
119. J. E. Smay, J. Cesarano, and J. A. Lewis, *Colloidal inks for directed assembly of 3-D periodic structures*. Langmuir, 2002. **18**: p. 5429-5437.
120. H. Kraus, *Creep Analysis*. Wiley, New York 1980.
121. R. P. Chhabra and J. F. Richardson, *Non-newtonian flow and applied rheology*, ed. Butterworth-Heinemann 2008.

122. Botella, R.M., *Reología de suspensiones cerámicas*. Biblioteca de ciencias2005.
123. ; Available from: http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/MIT_Phonic_Bands.
124. S. V. Johnson and J. D. Joannopoulos, *Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis*. Opt. Express, 2001. **8**(3): p. 173-190.

Capítulo 2

Síntesis y caracterización de tintas de titanio para la elaboración de cristales fotónicos para la banda del infrarrojo



2.1 Introducción

Para obtener un cristal fotónico con *bandgap* en la zona del espectro del infrarrojo cercano, se debe utilizar un material transparente y con alto índice de refracción en dicha zona del espectro. Este es el caso del óxido de titanio ya que además de presentar un elevado índice de refracción es transparente en la zona del infrarrojo cercano [1, 2].

El óxido de titanio (TiO_2) es uno de los sistemas monocristalinos más investigados durante las últimas décadas. En la naturaleza puede encontrarse en tres formas polimórficas con diferentes propiedades físicas que son: brookita (ortorrómbica), anatasa y rutilo (ambas tetragonales). En cada una de ellas, el ión Ti^{4+} está rodeado por un octaedro irregular de iones O^{2-} , donde el número de aristas compartidas por el octaedro aumenta desde 2 en el rutilo, 3 en la brookita y 4 en la anatasa. En la siguiente figura se muestra la celda unidad de la estructura del TiO_2 en las fases anatasa y rutilo, con las constantes de red (a , b , c) donde $a = b \neq c$ para el sistema tetragonal.

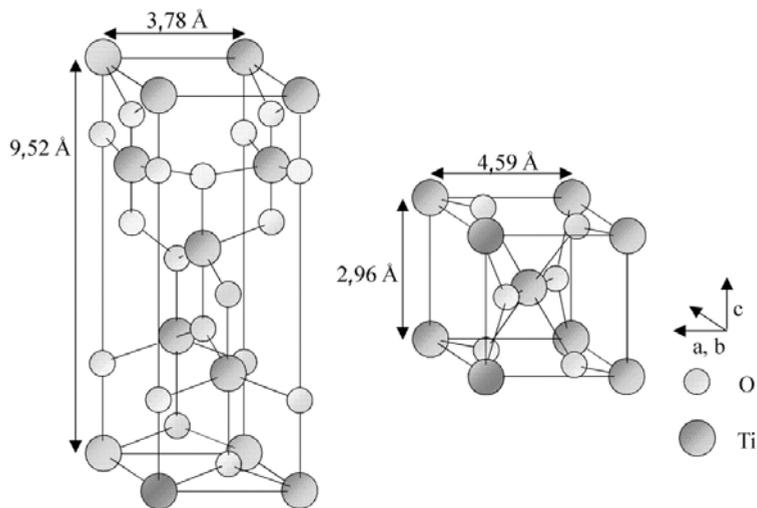


Figura 2.1: Celda unidad de TiO_2 de la estructura anatasa (izquierda) y rutilo (derecha) [3].

Estas fases cristalinas presentan elevada resistividad eléctrica, considerable dureza y son transparentes en el espectro visible e infrarrojo cercano. La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es una fase termodinámicamente muy estable a altas temperaturas. Esta fase se produce desde la anatasa a la brookita por calentamiento, aproximadamente de 700 °C a 800 °C y es una transición exotérmica e irreversible. Dicha transición depende de parámetros como son el tamaño de grano, el contenido de impurezas, la atmósfera de reacción o las condiciones de síntesis. El TiO₂ es anfótero, mostrando un carácter ácido y básico débiles, con punto isoeléctrico a pH = 6,5. Además, destaca por su alta resistencia a la fotocorrosión. Las propiedades más características del TiO₂ (anatasa y rutilo) se resumen en la siguiente tabla.

Propiedad	TiO ₂
Densidad	Anatasa (3,830 g/cm ³)
	Rutilo (4,240 g/cm ³)
Punto de fusión	1840 °C
Punto de ebullición	2500 - 3000 °C
Módulo de Young	280 GPa
Dureza Vickers	36,8 - 40,7 GPa
Resistencia a la flexión	350 MPa
Coef. de expansión térmica	8,8·10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Índice de refracción (UV-Vis-NIR)	Anatasa (2,49)
	Rutilo (2,81)
Transparencia	400 nm - 3 μm

Tabla 2.1: Propiedades más relevantes del TiO₂ (anatasa y rutilo).

Las excepcionales propiedades ópticas, físicas y químicas del TiO_2 , ya mencionadas, han extendido sus aplicaciones a diversos campos tecnológicos. El TiO_2 es un material muy utilizado en fotocatalisis ya que es muy estable químicamente y casi no absorbe en el visible y sí en el ultravioleta, por lo que permite la oxidación de muchos compuestos orgánicos y sólo puede ser excitado con radiación ultravioleta, la cual puede ser aportada por la luz solar [4, 5]. Su elevada constante dieléctrica y transparencia en el visible y el infrarrojo cercano, permiten su uso en la fabricación de guías de onda ópticas [6, 7], capas antirreflectantes [8] y en múltiples dispositivos ópticos. También presenta aplicaciones en diferentes campos como son la microelectrónica [9], medicina [10], energía fotovoltaica, joyería y el uso como sensores [11] y capacitores [12]. El TiO_2 cuando se encuentra en estado amorfo normalmente es utilizado como pigmento para pinturas, barnices, papel, cosméticos y plásticos.

En los últimos años se ha prestado mucha atención al uso del TiO_2 para desarrollar cristales fotónicos en el rango del infrarrojo cercano, debido a sus extraordinarias propiedades ópticas [13-16]. De entre las posibles estructuras para obtener un cristal fotónico con *bandgap* completo está la estructura *woodpile*. Para la fabricación de este tipo de estructura en el IR utilizando TiO_2 , se utilizan métodos que se basan en diferentes técnicas litográficas [15, 17, 18]. Sin embargo, una técnica que no está basada en procesos litográficos, y que también permite fabricar este tipo de estructuras a escala nano y micrométrica es la técnica de DIW. La ventaja de esta técnica se debe a su gran resolución y al alto grado de reproducibilidad de las estructuras obtenidas en comparación con otras técnicas.

Para obtener un cristal fotónico con *bandgap* completo en el IR cercano utilizando una estructura *woodpile* con simetría fcc, el valor de la constante de red a de la estructura viene determinado por el rango de frecuencias del *bandgap*. Los parámetros geométricos que definen la estructura como son el diámetro del filamento w y la separación entre filamentos d , se determinan a partir de las ecuaciones 1.2 y 1.10 y de la condición de fcc ($a/d = 1,41$). En este caso, los rangos para los parámetros calculados a partir de estas ecuaciones son:

- Rango de frecuencias asignado para el IR cercano: $3,8 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \Rightarrow 0,780 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 3 \mu\text{m}$
- Parámetros estructura *woodpile* fcc: $0,39 \mu\text{m} \leq a \leq 1,5 \mu\text{m} \Rightarrow 0,0975 \mu\text{m} \leq w \leq 0,375 \mu\text{m}$

Teniendo en cuenta estos valores, la aguja apropiada para fabricar la estructura *woodpile* mediante DIW presenta un diámetro de $D = 1 \mu\text{m}$. En la siguiente tabla se presentan los parámetros de diseño óptimos para fabricar una estructura *woodpile* con simetría fcc en el IR cercano.

Parámetros geométricos	Valores
Diámetro filamento w	$1 \mu\text{m}$
Separación entre filamentos d	$2,8 \mu\text{m}$
Constante de red a	$4 \mu\text{m}$

Tabla 2.2: Características de la estructura *woodpile* tipo fcc.

Para comprobar la presencia de un posible *bandgap* completo en esta estructura, se calcula el diagrama de bandas utilizando el software MPB, basado en el método de expansión en ondas planas. En la Figura 2.2 se muestra este diagrama para la estructura *woodpile* de TiO_2 ($n = 2,52$). El diagrama presenta un *bandgap* completo con un $\Delta w/w_m = 1,96 \%$ entre la cuarta y quinta banda, para las frecuencias normalizadas entre 0,472 y 0,482, que se corresponde con el rango de frecuencias entre $5,06 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ y $5,16 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$.

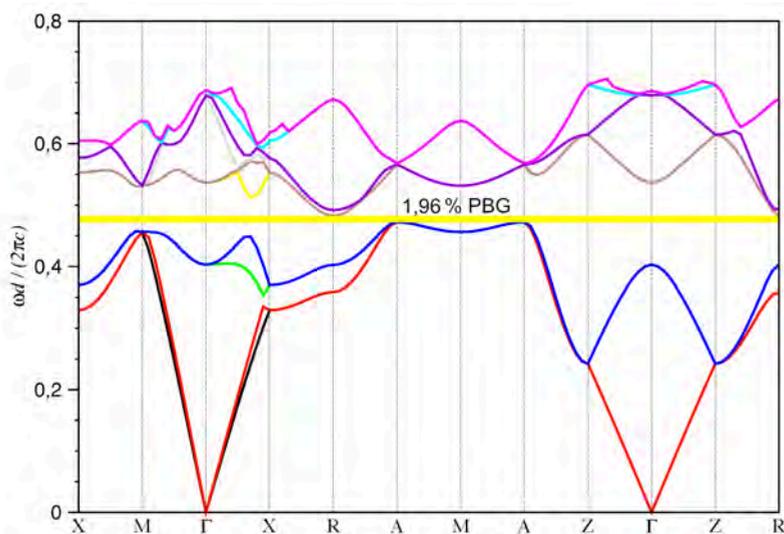


Figura 2.2: Diagrama de bandas de una estructura *woodpile* tipo fcc de TiO_2 . La región sombreada en amarillo representa el *bandgap* de la estructura.

Debido a las dimensiones reducidas de la aguja, es necesario que la tinta tenga un comportamiento newtoniano. Los fluidos newtonianos se deforman continuamente ante la aplicación de una presión, independientemente de la magnitud de ésta, por lo que se puede aplicar valores altos de presión, asegurando que la tinta fluirá por el inyector de escala submicrométrica. En general, este tipo de tintas se obtienen mediante el método sol-gel (vía polimérica) que permite obtener tintas muy homogéneas [19].

Recientemente J. A. Lewis *et al.* [20] realizaron estructuras *woodpile* mediante la técnica de DIW utilizando tintas poliméricas de titanio.

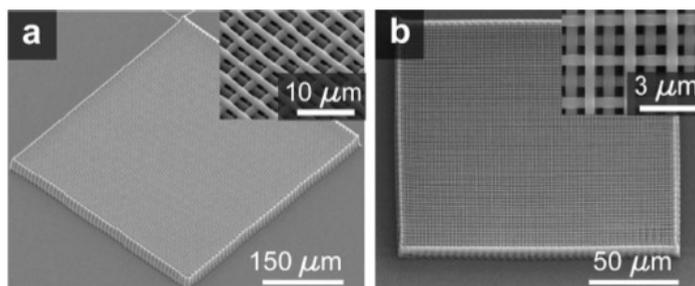


Figura 2.3: Imágenes obtenidas mediante SEM de la estructura *woodpile*: a) sin calcinar con filamentos de diámetro $w = 1,2 \mu\text{m}$ y b) calcificada a $715 \text{ }^\circ\text{C}$ con $w = 0,5 \mu\text{m}$ [20].

Estas estructuras se caracterizaron morfológicamente y estos estudios revelan que al someter la estructura a temperaturas por encima de los 650 °C, se produce un crecimiento considerable del tamaño de grano, lo que conduce a un aumento de la rugosidad en la superficie de los filamentos extruidos, lo que degrada las propiedades ópticas de la estructura. Por otra parte la calcinación a bajas temperaturas conduce a una pobre estabilidad mecánica de la estructura.

A altas temperaturas de calcinación, los mecanismos de transporte que tienen lugar en las estructuras son: difusión superficial, difusión por borde de grano, evaporación/condensación, difusión por flujo y difusión volumétrica. Los mecanismos de difusión superficial y volumétrica y evaporación/condensación favorecen el crecimiento de grano. Por lo tanto, para evitar el crecimiento de grano durante la sinterización es necesario modificar estos mecanismos. El crecimiento del tamaño de grano se puede controlar por diferentes métodos como por ejemplo el uso de dopantes, la sinterización en dos etapas y el empleo de métodos de sinterización no convencionales (por descarga de plasma, a presión y por microondas) [21]. Para solucionar el problema del crecimiento de grano, en este trabajo se propone la incorporación de dopantes de diferentes metales que se incorporan como cationes en la red del TiO₂.

Se propone utilizar como inhibidores de tamaño de grano los cationes metálicos Ce⁴⁺, Zr⁴⁺, Zn²⁺ y Nb⁵⁺ [22-29]. El método sol-gel permite añadir los cationes dopantes desde el inicio de la formación del sol, dando como resultado una buena distribución de los cationes en el medio. Generalmente, estos cationes se incorporan mediante sales, óxidos, o alcóxidos de los metales una vez que el precursor de titanio ya se ha hidrolizado.

La modificación del TiO₂ mediante la incorporación de cationes provoca la aparición de defectos en su red cristalina. Estos defectos pueden ser puntuales o lineales. Los puntuales son a su vez sustitucionales (se sustituye un átomo de la estructura cristalina por otro) e intersticiales (pequeños átomos se alojan en regiones interatómicas). Los lineales se deben a las dislocaciones o deformaciones de la red por la existencia de cationes dopantes con diferente radio iónico. Dependiendo del radio iónico y de la carga del catión dopante, éste puede

introducirse dentro de la red del TiO_2 y colocarse en las posiciones intersticiales, o producir un desajuste de la neutralidad de carga de la red cristalina. Todos estos defectos modifican las propiedades del material y afectan de forma distinta al crecimiento de tamaño de grano en la red del TiO_2 .

En el caso de los cationes utilizados para dopar el TiO_2 , el Ce^{4+} y Zr^{4+} tienen la misma carga que el Ti^{4+} y radios iónicos mayores que el del Ti^{4+} . Mientras que los otros cationes Zn^{2+} y Nb^{5+} tienen diferente carga y radios iónicos menores que el Ti^{4+} . Por lo tanto, esta diferencia de radios iónicos y de cargas entre los cationes dopantes y el Ti^{4+} provocará diferentes cambios en las propiedades estructurales del TiO_2 que afectarán de manera diferente al crecimiento de grano.

Ión	Radio iónico (Å)
O^{2-}	1,40
Ti^{4+}	0,68
Ce^{4+}	0,97
Zr^{4+}	0,78 (Bipiramidal)
	0,84 (Cúbica)
Zn^{2+}	0,60 (Tetraédrica)
	0,74 (Octaédrica)
Nb^{5+}	0,64

Tabla 2.3: Radios iónicos de los cationes dopantes y del TiO_2 .

El uso de cationes como dopantes también afecta a la transición de fase de anatasa a rutilo. Esta transformación de fase, se produce cuando se rompen los enlaces Ti-O, lo que provoca un cambio estructural significativo. La rotura de estos enlaces, se puede acelerar o retrasar con la presencia de imperfecciones en la red cristalina, que pueden ser propiciadas por la incorporación de dopantes, variaciones en la atmósfera de calcinación, etc. [30, 31].

La elección de estos cationes metálicos como dopantes, se debe a que sus correspondientes óxidos son transparentes en el rango del visible e IR y además tienen un elevado índice de refracción, por lo que cumplen los requisitos necesarios para obtener un *bandgap* completo. En la siguiente tabla se muestran las propiedades más características de los dopantes elegidos.

	CeO₂	ZrO₂	ZnO	Nb₂O₅
Densidad (25 °C)	7,2 g/cm ³	5,8 g/cm ³	5,6 g/cm ³	4,4 g/cm ³
Punto de fusión	2400 °C	2715 °C	1975 °C	1520 °C
Punto de ebullición	3500 °C	4300 °C	2360 °C	-
<i>n</i> (UV-Vis-NIR)	2,3 - 2,4	2,1 - 2,2	2,1	2,2 - 2,3
Transp. λ(nm)	400 - 14000	300 - 8000	450 - 4000	450 - 8500

Tabla 2.4: Características de los óxidos metálicos utilizados como dopantes.

El estudio del crecimiento del tamaño de grano se puede realizar por diferentes métodos como la técnica de análisis de imágenes (a partir de micrografías tomadas por SEM) o por difracción de rayos X (DRX). En este trabajo se realiza el estudio del tamaño de grano a partir del análisis de la estructura cristalina mediante DRX. La posición e intensidad relativa de los picos de los espectros obtenidos mediante esta técnica, permite evaluar dicho crecimiento. Se estudia la dependencia del tamaño de grano con parámetros como la concentración y el tipo de dopante. Una vez seleccionados los dopantes idóneos, se realiza un estudio reológico para evaluar las posibilidades de utilizar dichas tintas dopadas para fabricar estructuras con aplicaciones fotónicas mediante DIW.

2.2 Síntesis de la tinta de titanio

La síntesis de la tinta de titanio, se realiza mediante el método sol-gel por vía polimérica. Para ello se utiliza un alcóxido de titanio quelatado que se disuelve en un alcohol. Es necesario que el alcóxido esté quelatado para reducir la velocidad de hidrólisis del alcóxido y evitar la formación de un precipitado en la disolución. La adición de agua a la disolución produce la hidrólisis y condensación, dando lugar mediante un proceso de polimerización, a un gel con una estructura polimérica continua.



Figura 2.4: Proceso sol-gel mediante vía polimérica.

Las reacciones de hidrólisis y condensación se pueden realizar bajo condiciones ácidas o básicas. En el caso de catálisis ácida la reacción de hidrólisis es más rápida que la de condensación, por lo que el alcóxido tiende a formar moléculas lineales que se entrelazan. Estas cadenas lineales de moléculas forman ramificaciones entrelazadas en la posterior etapa de gelificación. Mientras que en condiciones de catálisis básica, la velocidad de hidrólisis es más lenta que la de condensación, por lo que se forman cúmulos de ramificaciones muy rápido y se obtienen agregados (*clusters*).

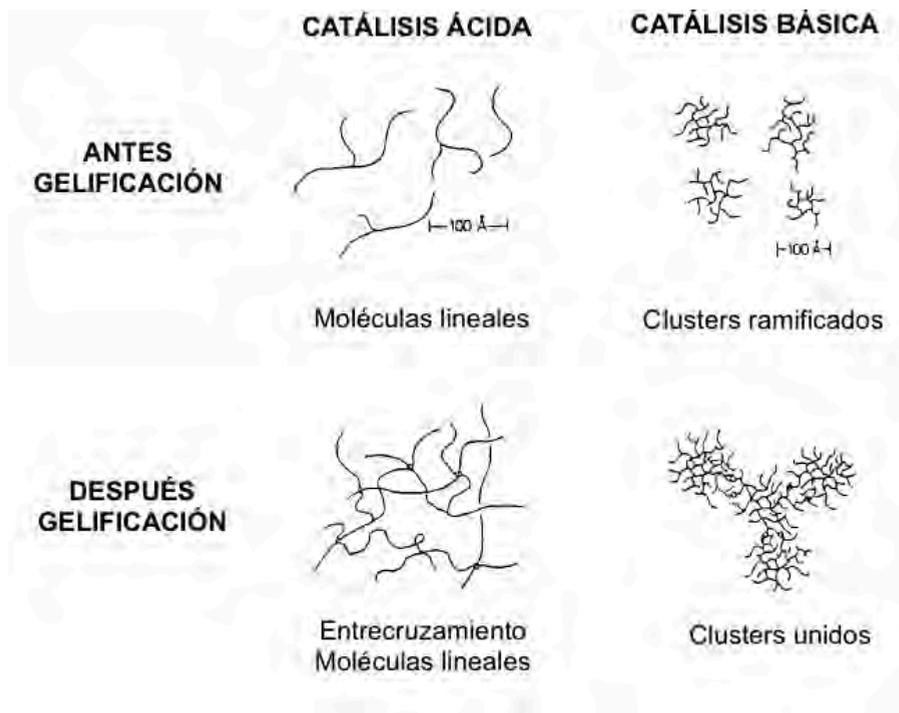


Figura 2.5: Crecimiento de las cadenas hasta llegar a la gelificación para la catálisis ácida (izquierda) y básica (derecha) [32].

En el presente trabajo se aplica la catálisis básica con hidróxido de amonio (NH_4OH), ya que permite obtener polímeros fuertemente ramificados y entrecruzados. En el momento en el que se produce la gelificación, que se corresponde con la transición sol-gel, se produce la formación de *clusters*, que se enlazan hasta formar un único agregado gigante denominado gel. En el momento de formación del gel hay muchos *clusters* en el sol que se unen entre sí para formar una red sólida, responsable de la elasticidad (transformación de un líquido viscoso a un gel elástico). Este proceso de gelificación marca la formación de una red tridimensional entrecruzada que se extiende a través de toda la muestra.

Las etapas de estabilización e hidrólisis del precursor de titanio son las más críticas durante la síntesis de la tinta, por lo que se debe seguir un estricto protocolo (en tiempo y orden), para conseguir la obtención de una disolución estable sin la formación de aglomerados de titanio.

Como agente ligante se utiliza un derivado vinílico: polivinilpirrolidona (PVP). Este es un agente viscosante y plastificante que permite mejorar las propiedades mecánicas de la estructura realizada mediante DIW, ya que reduce la tendencia a la formación de grietas por tensión en la fabricación de la estructura [33, 34].

2.2.1 Compuestos empleados

a) Precursor del TiO_2

Se utiliza un alcóxido de titanio quelatado: diisopropóxido de titanio bis(acetilacetonato) (DTA) (Sigma-Aldrich). Este compuesto, es el resultado de la modificación química del tetraisopropóxido de titanio (IV) con la acetilacetona [35]. Las características más relevantes de este complejo son:

Propiedad	DTA
Apariencia	Líquido naranja
Densidad (20 °C)	1,01 g/cm ³
Peso molecular	364,3 g/mol
Composición	75 % en 2-propanol
Fórmula molecular	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$

Tabla 2.5: Propiedades del DTA comercial empleado.

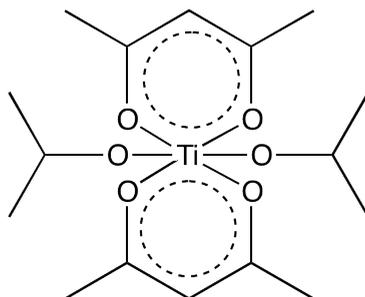


Figura 2.6: Estructura molecular del DTA.

b) Agente estabilizante

La Polivinilpirrolidona (PVP) (Sigma-Aldrich), es un polímero orgánico que se obtiene a partir del monómero N-vinilpirrolidona (poliamida con enlaces amida). Es soluble en agua y en algunos disolventes orgánicos. Se utiliza en muchas aplicaciones como aglutinante en comprimidos farmacéuticos, adhesivo en pegamentos o tintas para impresoras. En el caso de la tinta polimérica de titanio, se utiliza para evitar la formación de posibles grietas en las estructuras realizadas mediante DIW y como agente viscosante, ya que permite controlar la viscosidad de la tinta. Esto se atribuye a la hibridación de los grupos C=O del PVP con los grupos OH de la superficie del gel (enlaces de hidrógeno fuertes).

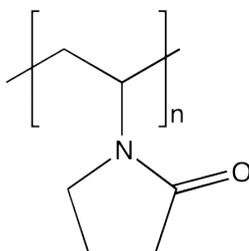


Figura 2.7: Estructura molecular del polímero PVP.

Propiedad	PVP
Apariencia	Polvo blanco
Densidad (25°C)	1,23 - 12,29 g/cm ³
Peso molecular	40000 g/mol
Fórmula molecular	(C ₆ H ₉ NO) _n
pH	5 - 8

Tabla 2.6: Propiedades del PVP comercial empleado.

c) Agente hidrolizante

Se utiliza agua desionizada, destilada y filtrada en un sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EEUU). Está libre de iones y de materia orgánica, con una resistividad de 18,2 MΩcm (valor teórico del agua químicamente pura).

d) Dopantes

Como agentes dopantes de los óxidos metálicos se emplean los siguientes compuestos:

- Nitrato de Cerio (III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich)
- Nitrato de Zirconio hidratado ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich)
- Acetato de Zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich)
- Etóxido de Niobio (V) ($\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5$, Sigma-Aldrich)

Propiedades físico-químicas de los dopantes:

Propiedad	Nitrato de Cerio (III) hexahidratado	Nitrato de Zirconio hidratado	Acetato de Zinc dihidratado	Etóxido de Niobio (V)
Apariencia	Cristal transparente	Polvo blanco	Cristal blanco	Líquido transparente
Densidad (25 °C)	-	-	1,84 g/cm ³	1,27 g/cm ³
Peso molecular	434,22 g/mol	231,23 g/mol	219,51 g/mol	318,21 g/mol

Tabla 2.7: Propiedades de los compuestos comerciales empleados como dopantes.

e) Disolvente

Como disolvente se utiliza etanol absoluto (Merck), al que se le añade hidróxido de amonio: NH_4OH (28 - 30 % en H_2O , Merck), que actúa como catalizador en las etapas de hidrólisis y condensación.

2.2.2 Preparación de la tinta polimérica de titanio

Las tintas poliméricas de titanio se preparan por catálisis básica en una sola etapa [20]:

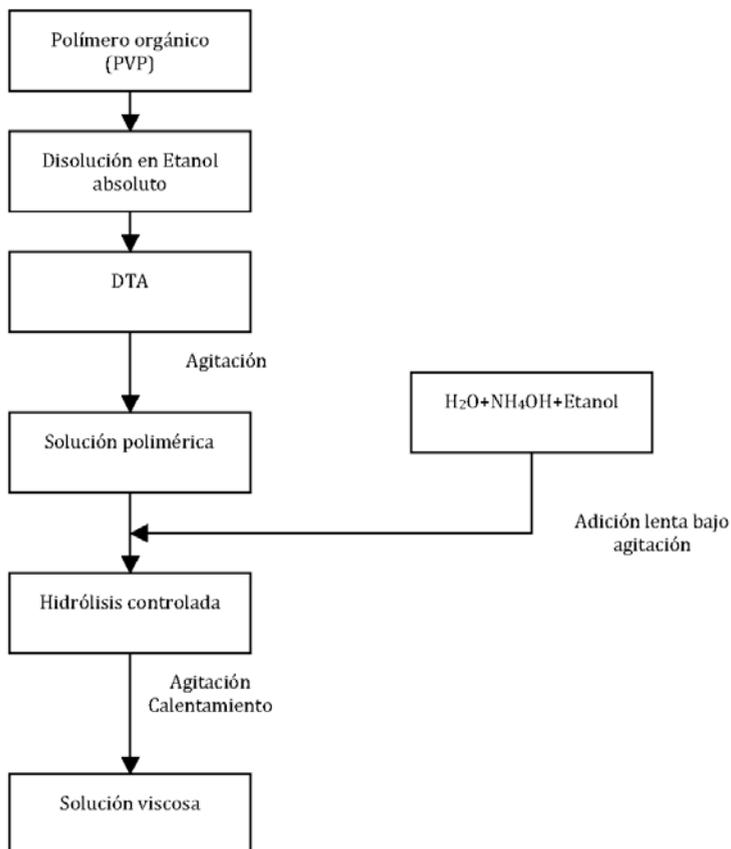


Figura 2.8: Diagrama de flujo de la síntesis de la tinta de titanio por el método sol-gel.

El procedimiento adoptado para la síntesis de la tinta sin dopar es el siguiente:

1. Se disuelven 0,31 g del polímero PVP en 4 mL de etanol absoluto, y a continuación se agregan 6,25 g de DTA y se deja en agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos.

2. Posteriormente, se añaden 4 mL de etanol, 0,93 mL de agua desionizada y 0,67 mL de NH_4OH para completar la hidrólisis. La disolución se mezcla con agitación constante y a temperatura ambiente hasta su total disolución y homogenización durante 15 minutos. Las disoluciones obtenidas son transparentes y de color rojo.

3. Tras la disolución total y homogenización de las tintas, se elimina parte del disolvente en un rotavapor a 40 °C durante 15 minutos, para obtener las tintas con la viscosidad deseada.



Figura 2.9: Aspecto de la tinta de titanio antes (izquierda) y después (derecha) de la evaporación del disolvente.

4. La metodología empleada para preparar las tintas dopadas con los cationes metálicos Ce^{4+} , Zr^{4+} , Zn^{2+} y Nb^{5+} es la misma que la mencionada en la tinta sin dopar. Las concentraciones de cationes incorporados son de 1, 5 y 10 % mol. El dopante se introduce en la etapa de síntesis disolviéndolo con el resto de compuestos a temperatura ambiente bajo agitación constante.

Óxidos metálicos	1 % mol	5 % mol	10 % mol
CeO_2	0,056 g	0,292 g	0,608 g
ZrO_2	0,030 g	0,150 g	0,329 g
ZnO	0,034 g	0,178 g	0,375 g
Nb_2O_5	0,032 mL	0,169 mL	0,351 mL

Tabla 2.8: Cantidades utilizadas de los diferentes compuestos dopantes.

2.3 Caracterización y evaluación de las tintas poliméricas de titanio

El dopado del TiO_2 implica la introducción de defectos cristalinos en la red del óxido, lo que supone una modificación de su estructura cristalina, por ello se estudia la influencia que tienen los dopantes en esta estructura.

2.3.1 Evaluación del tamaño de grano

Para evaluar el crecimiento del tamaño de grano que sufrirían las estructuras realizadas mediante DIW a partir de las tintas de titanio, es necesario calcinar las tintas (sin dopar y dopadas), para eliminar la materia orgánica y permitir la oxidación del titanio a TiO_2 . Se evalúa como evolucionan los diferentes dopantes al someterlos a diferentes temperaturas de calcinación, y en base a los resultados obtenidos se puede determinar la influencia de éstos en el crecimiento de grano. Este tratamiento se lleva a cabo en un horno Lenton (UAF 16/5, Lenton Furnaces) programable con un control de temperatura de hasta 1600 °C. Todas las tintas se sometieron a las temperaturas de calcinación de 600, 700, 800, 900 y 950 °C. El tiempo de retención a esas temperaturas es de 1 hora, y las rampas de calentamiento/enfriamiento son de 10 °C/min.

El material calcinado se somete posteriormente a una molienda en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino, adecuado para analizarlo mediante DRX por el “método de polvo cristalino”. En este método la muestra a examinar debe reducirse a un polvo fino y homogéneo que se coloca en un portamuestras, sobre el que se hace incidir un haz de rayos X monocromático. Los espectros de difracción de las muestras se obtienen con un difractómetro Siemens D5000 (Siemens, Karlsruhe, Alemania) usando radiación monocromática $\text{Cu K}\alpha$ con una longitud de onda de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, con una tensión de 40 kV e intensidad de haz de 30 mA, en un intervalo de barrido de 2θ , comprendido entre 20° y 80° , y con un paso de $0,05^\circ$. A partir de los difractogramas obtenidos, se identifican las fases cristalinas, la transición de fase y se determina el tamaño de grano.

La determinación de las fases cristalinas presentes en las muestras y el estudio de la evolución de éstas con el tiempo permite determinar cuál es la temperatura de calcinación para obtener la fase rutilo, ya que es la más idónea para las aplicaciones fotónicas por su elevado índice de refracción. Para confirmar la identidad de las fases presentes se utilizan archivos JCPDS (patrones conocidos de metales y sólidos).

En las Figuras 2.10 - 2.14 se presentan los difractogramas obtenidos de las tintas de titanio calcinadas sin dopar, y dopadas con un 10 % mol de óxido metálico. Los difractogramas de las muestras de titanio dopadas con 1 y 5 % mol se encuentran en el Anexo A.

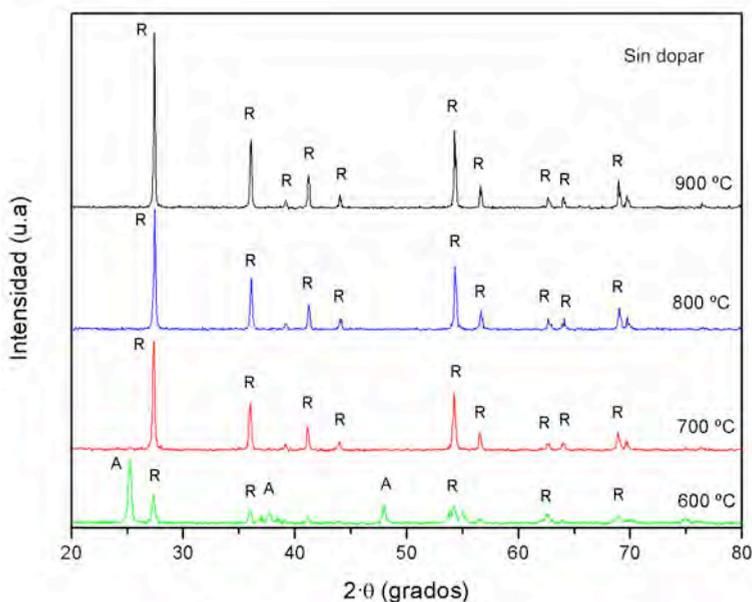


Figura 2.10: Difractogramas de las muestras de TiO_2 sin dopar. Fases presentes: (A) Anatasa y (R) Rutilo.

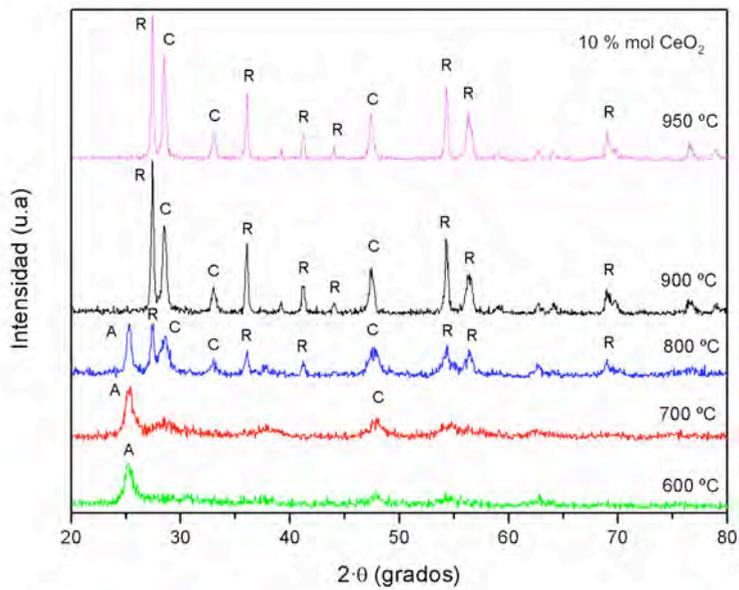


Figura 2.11: Difractogramas de las muestras de TiO₂ dopada con CeO₂ (10 % mol). Fases presentes: (A) Anatasa, (R) Rutilo y (C) Cerianita.

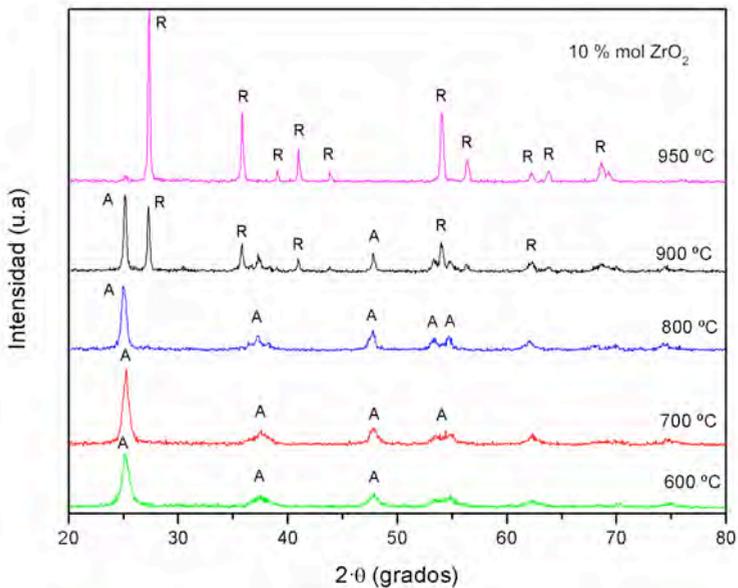


Figura 2.12: Difractogramas de las muestras de TiO₂ dopada con ZrO₂ (10 % mol). Fases presentes: (A) Anatasa y (R) Rutilo.

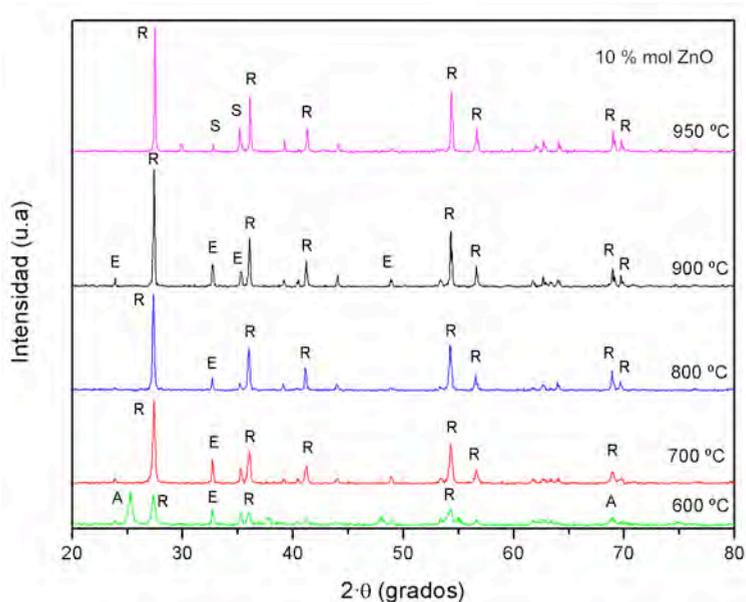


Figura 2.13: Difractogramas de las muestras de TiO₂ dopada con ZnO (10 % mol). Fases presentes: (A) Anatasa, (R) Rutilo, (E) Ecaendrewsita ZnTiO₃ y (S) Espinela Zn₂TiO₄.

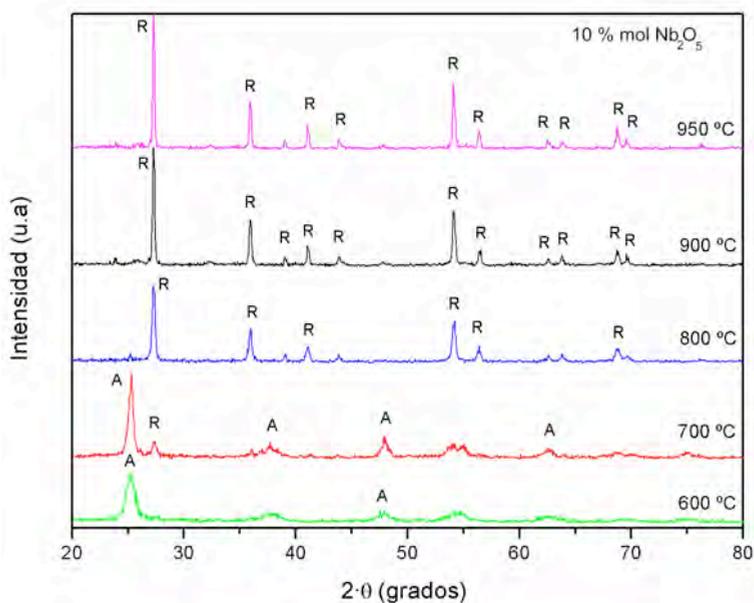


Figura 2.14: Difractogramas de las muestras de TiO₂ dopada con Nb₂O₅ (10 % mol). Fases presentes: (A) Anatasa y (R) Rutilo.

En los difractogramas anteriores, se observa como a medida que aumenta la temperatura de calcinación desaparecen los picos cristalinos correspondientes a la fase anatasa y aparecen los de la fase rutilo. Además, se observa que la intensidad de los picos de la fase rutilo aumentan con la temperatura, por lo que se favorece la cristalinidad del material.

Al analizar detalladamente los difractogramas anteriores, se observa como en efecto, aparecen muchos picos de difracción correspondientes a la fase anatasa y/o rutilo del TiO_2 . La formación de una fase u otra, así como la mezcla de las dos, depende del óxido dopante utilizado y de la temperatura de calcinación. En los difractogramas de la Figura 2.10 correspondiente a la muestra de TiO_2 sin dopar, se observa como, a $700\text{ }^\circ\text{C}$ ya se produce el cambio de fase de anatasa a rutilo. Este comportamiento es similar al que se observa en los difractogramas correspondientes a la muestra dopada con ZnO (Figura 2.13). Por otra parte, el uso de CeO_2 , ZrO_2 y Nb_2O_5 retardan dicha transición de fase como se puede ver en las Figuras 2.11, 2.12 y 2.14. Estos resultados concuerdan por los observados por otros autores, donde se ha establecido que los cationes dopantes con el mismo número de oxidación que el titanio, en este caso los cationes Ce^{4+} y Zr^{4+} , incrementan la temperatura de transición de anatasa a rutilo [36]. Para las muestras dopadas con CeO_2 y ZnO además de las fases anatasa y rutilo del TiO_2 también aparecen picos adicionales propios de estos óxidos. En el caso del CeO_2 aparecen los picos de la fase cerianita ($2\theta = 28,6^\circ$, 33° y $47,7^\circ$), mientras que en el caso del ZnO aparecen los picos propios de la fase ecandrewsita ZnTiO_3 ($2\theta = 32,65^\circ$, $35,25^\circ$ y $48,8^\circ$) y de la fase espinela Zn_2TiO_4 ($2\theta = 32,8^\circ$ y $35,2^\circ$).

En los difractogramas también se obtiene información de los parámetros de red (a , b , c) de las fases anatasa y rutilo. La celda unidad puede sufrir una contracción o expansión al añadirle iones dopantes. Se expande cuando un ión se sustituye por otro más grande, y viceversa. Estos cambios se observan en los parámetros a y c de la celda unidad. En todas las muestras el cociente a/c permanece constante, por lo que la estructura de la celda unidad sigue siendo tetragonal.

Para el análisis del tamaño de grano, es necesario tener en cuenta que un grano puede estar formado por uno o por un conjunto de cristales con cierta orientación [37]. Mediante difracción de rayos X, se realiza una caracterización estructural donde se determina el tamaño del cristal [38]. Existen varias metodologías para estimar el tamaño del cristal que utilizan exclusivamente la posición e intensidad relativa de los picos de los espectros, dos de ellas son: Williamson-Hall y Scherrer [39]. Según el método de Williamson-Hall (W-H), la contribución al ensanchamiento de los picos, β_s , debido a la variación del tamaño del cristal L , viene descrito por la ecuación:

$$\beta_s = \frac{\xi \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta} \quad (2.1)$$

donde ξ es una constante geométrica con valor cercano a la unidad, λ es la longitud de onda de radiación de rayos X ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) y θ es el ángulo de Bragg. Además, el método de W-H supone que la deformación en el material (presencia de esfuerzos u otras imperfecciones) contribuye al ensanchamiento de los picos por difracción según:

$$\beta_d = 4 \cdot \varepsilon \cdot \text{tg } \theta \quad (2.2)$$

donde ε es la deformación uniforme del material. Por lo tanto, el ensanchamiento medio de los picos, β , se describe sumando los dos factores anteriores:

$$\beta \cdot \cos \theta = \frac{\xi \cdot \lambda}{L} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \text{sen } \theta \quad (2.3)$$

Al representar gráficamente $\beta \cdot \cos \theta$ frente a $\text{sen } \theta$ y realizar un ajuste a una recta, se obtiene información del tamaño del cristal y de las deformaciones. Para realizar este ajuste es necesario que los difractogramas presenten planos múltiples. En las muestras de TiO_2 esto no sucede siempre, por lo que solo se puede hacer una estimación del tamaño del cristal y de las deformaciones que hay en

algunas de las tintas. Por otra parte, el método de Scherrer supone que la presencia de deformaciones es despreciable o inexistente, y que el ensanchamiento de los picos de difracción se debe exclusivamente al tamaño del cristal, por lo que el ensanchamiento medio queda como:

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta} \quad (2.4)$$

siendo K la constante de Scherrer, cuyo valor es próximo a la unidad (en el rango de 0,9 a 1) dependiendo de la forma del cristal. El ensanchamiento β se calcula a partir del parámetro B que representa FWHM (en radianes) y que corresponde a la mitad de la anchura total a mitad de altura del pico de difracción. Pero esta semianchura se debe corregir para tener en cuenta el efecto instrumental del aparato de medida. Para ello se suele utilizar una sustancia estándar con la que se determina el factor de corrección instrumental adecuado dado por la semianchura b . Por lo tanto, la semianchura β se relaciona con estos parámetros mediante:

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (2.5)$$

La fórmula de Scherrer sólo se debe utilizar en los casos en que los picos son muy intensos y definidos, ya que si se produce superposición de picos, puede aparecer un pico ancho, que llevaría a determinar falsamente un tamaño de cristal muy pequeño.

Para determinar el tamaño del cristal se analizan los picos de los planos (101) y (110) correspondientes a la fase anatasa y rutilo, respectivamente, y se utiliza oro como material estándar de referencia para la corrección de anchura de línea (b). En las siguientes tablas se presentan los valores del tamaño de cristal para las fases anatasa y rutilo para cada temperatura de calcinación de las tintas sin dopar y dopadas al 1, 5 y 10 % mol.

Temp. (°C)	Sin dopar		CeO ₂ 1 % mol		ZrO ₂ 1 % mol		ZnO 1 % mol		Nb ₂ O ₅ 1 % mol	
	L (nm)		L (nm)		L (nm)		L (nm)		L (nm)	
	A	R	A	R	A	R	A	R	A	R
600	27,5	35,1	12,1	-	21,3	32,7	22,1	28	22,7	32,5
700	-	41,6	18,7	27,7	28,9	30,1	-	35,9	34,5	38,9
800	-	47,8	31,5	33,9	-	40,7	-	50,5	-	40,5
900	-	55,7	-	43,5	-	51,1	-	55,7	-	40,1
950	-	56,4	-	49,6	-	44,9	-	50,2	-	49,6

Tabla 2.9: Evolución del tamaño del cristal (*L*) para las muestras dopadas al 1 % mol.

Temp. (°C)	Sin dopar		CeO ₂ 5 % mol		ZrO ₂ 5 % mol		ZnO 5 % mol		Nb ₂ O ₅ 5 % mol	
	L (nm)		L (nm)		L (nm)		L (nm)		L (nm)	
	A	R	A	R	A	R	A	R	A	R
600	27,5	35,1	7,7	-	11,6	-	17,9	25,2	14,2	32,2
700	-	41,6	11,1	-	17,6	-	-	41,1	17,9	30,5
800	-	47,8	21,1	28,8	27,5	36,9	-	42,6	25,1	37
900	-	55,7	-	35,1	-	47,6	-	50,5	-	44,7
950	-	56,4	-	43,8	-	52,8	-	57,6	-	38,2

Tabla 2.10: Evolución del tamaño del cristal (*L*) para las muestras dopadas al 5 % mol.

Temp. (°C)	Sin dopar		CeO ₂ 10 % mol		ZrO ₂ 10 % mol		ZnO 10 % mol		Nb ₂ O ₅ 10 % mol	
	L (nm)		L (nm)		L (nm)		L (nm)		L (nm)	
	A	R	A	R	A	R	A	R	A	R
600	27,5	35,1	10	-	10,6	-	23,1	24,1	8,8	-
700	-	41,6	11,4	-	13,6	-	-	37,7	18,6	18,3
800	-	47,8	17,8	33,4	17,1	-	-	48,1	-	29,6
900	-	55,7	-	34,9	27,6	37,9	-	55,3	-	46,2
950	-	56,4	-	38,9	-	43,3	-	54,2	-	50,2

Tabla 2.11: Evolución del tamaño del cristal (L) para las muestras dopadas al 10 % mol.

Como se observa en las tablas anteriores se encontraron diferencias significativas en el crecimiento del cristal dependiendo del tipo de dopante. Para la muestra de TiO₂ sin dopar tratada a 600 °C el tamaño de cristal fue de 27,45 nm, incrementándose hasta 56,43 nm al calcinar hasta 950 °C. La presencia de los dopantes en las tintas conduce a una reducción considerable el tamaño del cristal en todos los casos, excepto para el ZnO donde la disminución es muy poco significativa. En el caso de ZrO₂ la mayor disminución respecto a la muestra sin dopar se produce para la concentración del 1 % mol (44,96 nm a 950 °C). En cambio, la presencia de Nb₂O₅ en las tintas conduce a una mayor reducción en las muestras dopadas al 5 % mol (38,22 nm a 950 °C), respecto a la muestra sin dopar. Por último, para el caso del CeO₂ se aprecia la mayor reducción del tamaño del cristal tanto al 5 como al 10 % mol.

Los datos obtenidos de los difractogramas, permiten realizar una primera selección de los óxidos más idóneos para dopar las tintas de titanio. En general, todos los dopantes provocan una disminución de los valores del tamaño de cristal, excepto el ZnO, donde no se observa disminución alguna. En el caso del Nb₂O₅ la reducción es poco significativa. Por ello se descarta el uso del ZnO y Nb₂O₅ como

posibles dopantes para el TiO_2 [40], y se toman como dopantes más adecuados, el ZrO_2 y CeO_2 , ya que desde un punto de vista estructural estos óxidos provocan una mayor reducción del tamaño de cristal a todas las temperaturas de calcinación [30]. Esta elección se concreta en la composición de las tintas dopadas al 10 % mol, ya que en este caso, la presencia de los óxidos dopantes es la que produce la mayor reducción del tamaño de cristal.

2.3.2 Determinación de la composición óptima de la tinta

Una vez determinados cuáles son los dopantes idóneos, se procede a evaluar si las tintas presentan las características reológicas adecuadas, y se determina cuál es la composición óptima de las tintas para ser extruidas a través de agujas de diámetro $D = 1 \mu\text{m}$. Para determinar la composición óptima de extrusión de las tintas, se utiliza la ecuación de Hagen-Poiseuille (ecuación 1.22) que relaciona la viscosidad de la tinta con los parámetros de fabricación (presión de extrusión y velocidad de traslación de la aguja) y el diámetro de la aguja. Los valores de viscosidad se deben ajustar teniendo en cuenta los siguientes parámetros:

- Aguja de diámetro: $D = 1 \mu\text{m}$
- Rango de presiones de extrusión: 0 - 49 bar
- Rango de velocidades de traslación de la aguja: 0 - 10 mm/s

En el caso concreto de una velocidad de traslación de la aguja de $400 \mu\text{m/s}$ y un rango de presión de extrusión de $P = 2,75 - 5,5$ bar, el rango de viscosidad obtenido es de 2,1 - 4,2 Pa·s. Este valor de viscosidad se obtiene controlando la evaporación del disolvente durante la síntesis de la tinta. Por lo tanto, una vez realizada la síntesis de las tintas sin dopar y dopadas con CeO_2 (10 % mol) y ZrO_2 (10 % mol), se evapora el disolvente hasta obtener un valor de viscosidad dentro del rango anterior.

Los ensayos reológicos se llevan a cabo con el reómetro rotacional utilizando como sistema de medida la geometría de cono-plato paralelo lisa (CP4/40) con un espesor de muestra (*gap*) de 0,15 mm y una trampa de disolvente

para minimizar las pérdidas del disolvente de la tinta (etanol) durante el tiempo de medición. De todos los posibles sistemas de medición (sensores cilíndricos, cono-plato y plato-plato) se utiliza el sistema de cono-plato ya que es el que más se adecua a las propiedades de la tinta (material homogéneo polimérico sin partículas). Antes de realizar las medidas reológicas, se realiza un calibrado. Para ello se emplea un patrón reológico estándar certificado (glicerina con η (25 °C) = 0,8 Pa·s), con comportamiento newtoniano, obteniendo resultados dentro de especificaciones en todos los casos.

El valor de viscosidad se determina utilizando el reómetro rotacional, a partir del ensayo estacionario en modo CR haciendo un barrido de velocidad de deformación que va desde 10 a 300 s^{-1} .

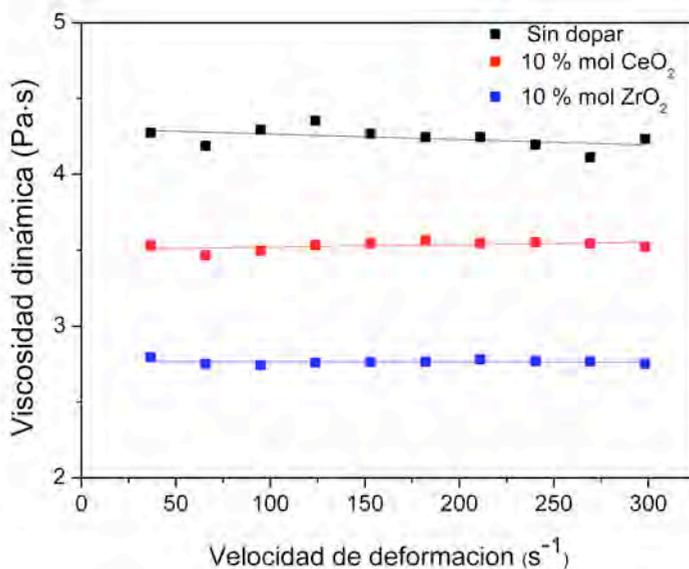


Figura 2.15: Curva de viscosidad para la tintas de titanio sin dopar y dopadas con CeO₂ (10 % mol) y ZrO₂ (10 % mol) y ajuste de los datos experimentales a la ley de la potencia.

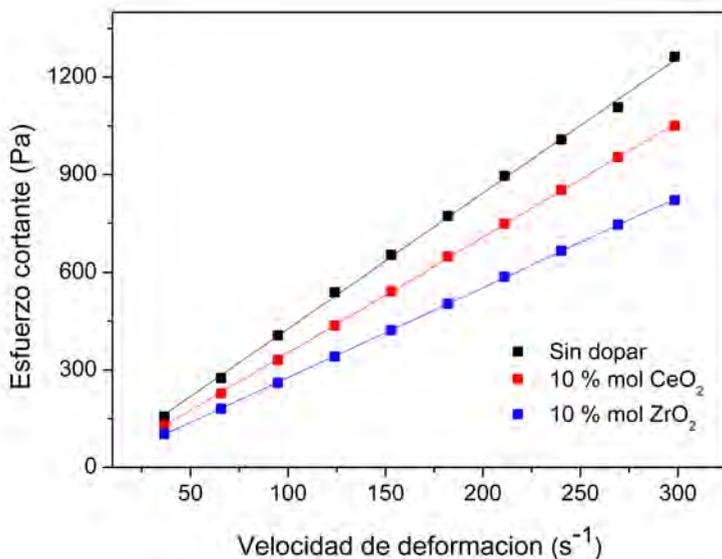


Figura 2.16: Curvas de flujo para la tintas de titanio sin dopar y dopadas con CeO₂ (10 % mol) y ZrO₂ (10 % mol) y ajuste de los datos experimentales a la ley de la potencia.

En la curva de flujo se observa que en todos los casos, el comportamiento es prácticamente lineal partiendo del origen de coordenadas, por lo que a priori, se considera que las tintas presentan un comportamiento newtoniano. A partir de las curvas de flujo, se caracteriza el comportamiento de la tinta mediante la ley de la potencia.

Tinta	Parámetros de ajuste	Coefficientes de ajuste
Sin dopar	$k = 4,426 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $n = 0,991$	$R = 0,999$ $R^2 = 0,999$
CeO ₂ (10 % mol)	$k = 3,422 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $n = 1,006$	$R = 0,999$ $R^2 = 0,999$ $\text{Chi}^2 = 4,32 \cdot 10^6$
ZrO ₂ (10 % mol)	$k = 2,789 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $n = 0,999$	$R = 1$ $R^2 = 1$

Tabla 2.12: Parámetros obtenidos tras el ajuste a la ley de la potencia.

Las curvas experimentales se ajustan muy bien a la ley de la potencia, con coeficientes de determinación $R^2 > 0,999$, por lo que se consigue un buen ajuste del modelo en todo el intervalo de velocidades y para todas las tintas ensayadas. El índice de comportamiento de flujo n , que se obtiene a partir de la ley de la potencia en todas las tintas es cercano a la unidad ($n > 0,99$), indicando una clara tendencia hacia un comportamiento newtoniano ($n = 1$). Además en la Tabla 2.12 se observan los valores de la viscosidad (que coincide con el índice de consistencia k) que van desde 2,789 a 4,426 Pa·s.

2.3.3 Inyectabilidad de la tinta

Para comprobar que el contenido óptimo de extrusión de la tinta de titanio permite extruir la tinta a través de la agujas de diámetro 1 μm se realiza un ensayo de fluidez. Con el objetivo de favorecer la adhesión de la estructura de TiO_2 al substrato se utiliza un adhesivo termoreversible Crystalbond 509 al 15 % en peso en acetona, que favorece dicha adhesión. Como soporte se utiliza un substrato de cuarzo (permiten calcinar a altas temperaturas) que se cubre con dicho adhesivo mediante *dip-coating*. Para la preparación de la disolución, se mezcla el Crystalbond 509 (Electron Microscopy Sciences, Hatfield, PA, EEUU) en acetona (CH_3COH_3 , Panreac) al 15 % en peso y se somete la disolución a agitación durante unas 12 horas, a temperatura ambiente. Para llevar a cabo la deposición de la disolución en el substrato de cuarzo, el tiempo de deposición durante la inmersión es de 2 segundos y con una velocidad de inmersión de 3 mm/s. A continuación los substratos son secados a temperatura ambiente.

Una vez que se tiene preparado el substrato y la tinta de titanio con la viscosidad adecuada, se vierte dicha tinta dentro de la jeringa de volumen 3 mL y se coloca la aguja de diámetro $D = 1 \mu\text{m}$ en la punta de dicha jeringa. A continuación, se seleccionan los valores de presión de extrusión y de velocidad de traslación de la aguja calculados en el apartado anterior y se realizan los ensayos de extrusión. Para comprobar la inyectabilidad de la tinta y la homogeneidad de los filamentos, se observan las muestras mediante microscopía óptica. Se utiliza un

estereomicroscopio Olympus SZX12 (Olympus, Tokio, Japón) acoplado a una cámara CCD. En la Figura 2.17 se observa que los filamentos realizados con la tinta de titanio presentan un diámetro uniforme y homogéneo.

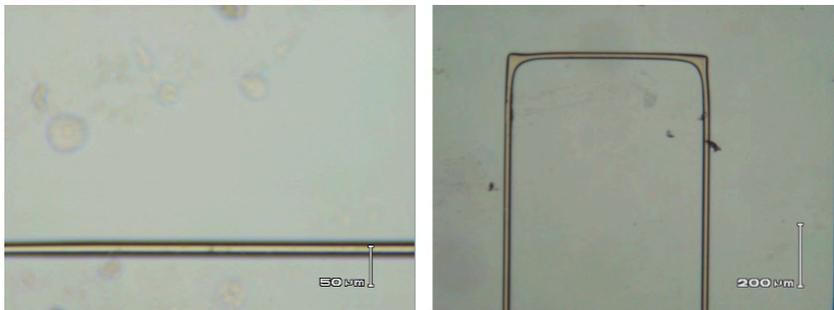


Figura 2.17: Demostración de la inyectabilidad de la tinta de titanio.

2.3.4 Evaluación reológica de la tinta para la fabricación de estructuras de TiO_2 mediante DIW

Ensayos dinámicos u oscilatorios

Las estructuras que se realizan mediante la técnica de DIW a partir de las tintas, necesitan que se produzca la gelificación del sol y la conversión a gel. Durante esta transición se produce un progresivo incremento de la viscosidad del sol, provocado por el entrecruzamiento de las especies poliméricas, hasta alcanzar el punto de gelificación, en el que la viscosidad aumenta bruscamente. En este punto, la disolución pierde su fluidez y pasa a comportarse como un sólido. El tiempo de gelificación es crucial para las tintas que se utilizan en la técnica de DIW, ya que la extrusión debe realizarse en estado sol, pero la gelificación debe ocurrir rápidamente para evitar deformaciones en la estructura una vez fabricada. Una forma de determinar el momento en que se produce la gelificación de la tinta, es mediante una caracterización viscoelástica. Para ello se mide la respuesta viscoelástica de los módulos elástico G' y viscoso G'' en función del tiempo, mediante un barrido desde 0 a hasta 300 s, a una frecuencia constante de $f = 1$ Hz y una deformación del 0,01 %.

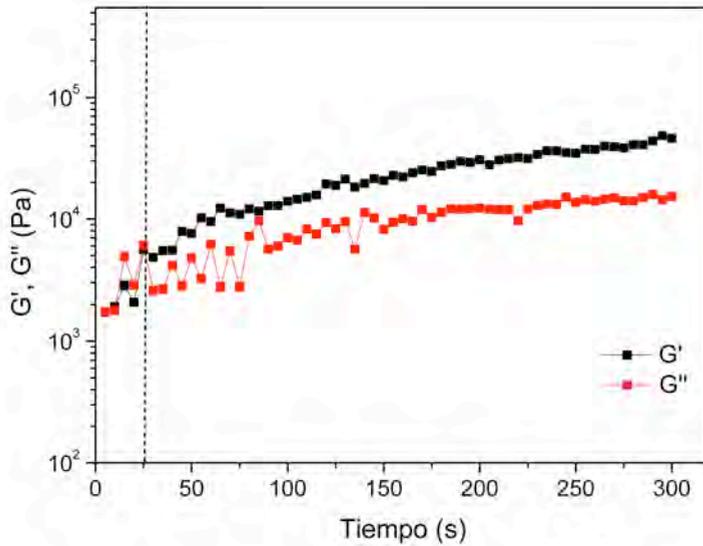


Figura 2.18: Evolución del módulo elástico y viscoso con el tiempo para la tinta de titanio sin dopar.

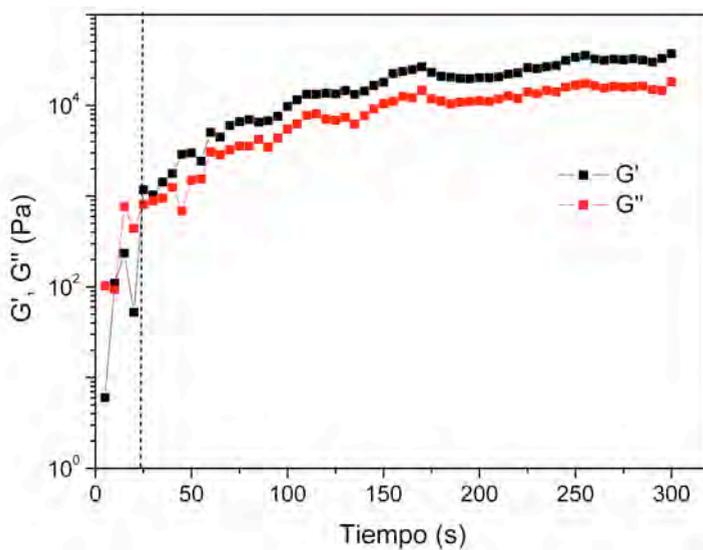


Figura 2.19: Módulo elástico y viscoso para la tinta de titanio dopada con CeO₂ (10 % mol).

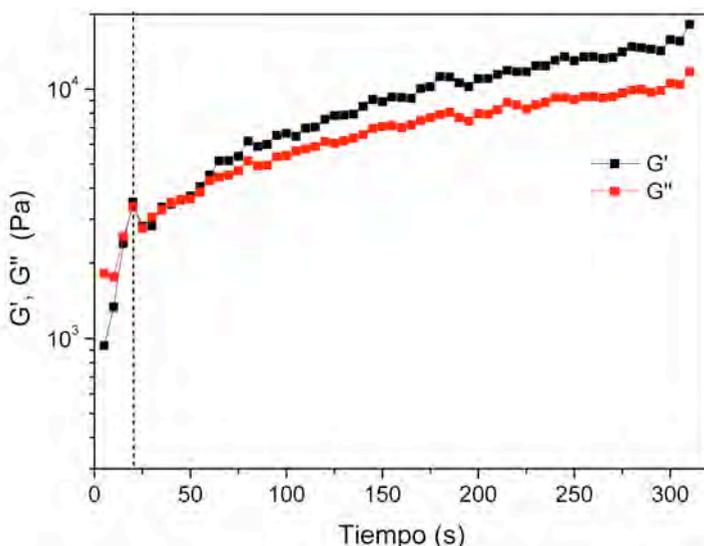


Figura 2.20: Módulo elástico y viscoso para la tinta de titanio dopada con ZrO₂ (10 % mol).

Estas curvas presentan dos regiones claramente diferenciadas: en la primera zona, G'' es mayor que G' , indicando un comportamiento viscoso. A continuación, se produce un punto de corte ($G' = G''$), que corresponde al punto de gelificación, que es el punto de transición del comportamiento viscoso al comportamiento elástico, dominado por la formación de una red estructural que impide el flujo espontáneo. Posteriormente aparece una segunda zona, donde predomina la componente elástica G' sobre la viscosa G'' .

A partir de las curvas anteriores se determina el tiempo de gelificación (t_{gel}), y se ajusta el módulo elástico G' a la ecuación de Rueb y Zukoski (ecuación 1.40) donde se obtienen los siguientes parámetros.

Tinta	G'_{∞} (Pa)	G'_0 (Pa)	α	$G' = G''$ (Pa)	t_{gel} (s)
TiO ₂ sin dopar	22966,8	1735	5	6092	25
CeO ₂ 10 % mol	17305,39	6,2	5,007	811,5	25
ZrO ₂ 10 % mol	9341,957	937	5,006	3363	20

Tabla 2.13: Parámetros viscoelásticos de las tintas de titanio sin dopar y dopadas.

Como se puede observar, el tiempo de gelificación es similar en todas las tintas y éste no es elevado, lo que sugiere una gelificación uniforme en las tintas. Estos parámetros viscoelásticos y su evolución con el tiempo reflejan el desarrollo de la red entrecruzada en el interior de la tinta.

Como se comentó en el capítulo anterior, el módulo elástico G' debe tener un valor mayor o igual que un valor determinado por la ecuación 1.41 para que no haya curvaturas de los filamentos al realizar la estructura 3D mediante DIW. En el caso de las tintas poliméricas de titanio, teniendo en cuenta que la densidad de la tinta es $\rho_{gel} = 1,40 \text{ g/cm}^3$ [20], el diámetro de los filamentos $D = 1 \text{ }\mu\text{m}$ y la separación entre filamentos es $d = 2,8 \text{ }\mu\text{m}$, el módulo elástico G' debe ser mayor igual que 0,29 Pa. Según los parámetros obtenidos en la tabla anterior, el módulo elástico de todas las tintas es mayor que éste valor, de esto se deduce que no se producen curvaturas en los filamentos una vez extruidos a través de las agujas de diámetro $D = 1 \text{ }\mu\text{m}$. Estos resultados indican un adecuado proceso de preparación de las tintas y que la adición de los dopantes no afecta a las propiedades elásticas de la tinta.

2.3.5 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Al calcinar las tintas de titanio para obtener óxido de titanio, tiene lugar una pérdida de masa considerable en las muestras, que se debe principalmente a la calcinación de la materia orgánica de las tintas. Si esta pérdida de masa es muy elevada, se podría producir la destrucción parcial o total de las estructuras realizadas mediante DIW al someterlas al tratamiento térmico.

La termogravimetría (TG) es una técnica que determina las variaciones de masa que sufre una muestra en función de la temperatura para una atmósfera específica, y a una velocidad de calentamiento constante. Mediante análisis termogravimétrico se comprueba si las tintas sufren un considerable descenso de masa, al ser calcinadas. Por otra parte, el análisis térmico diferencial (ATD) permite

detectar y medir cambios físicos y químicos de la muestra en función de la temperatura, como por ejemplo, la evolución de las fases cristalinas.

Los análisis ATD/TG se realizan en atmósfera de aire con un flujo de aire continuo en el equipo STA-1640 (Polymer Laboratories Ltd., UK). La muestra se somete a una rampa de temperatura desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de 1000 °C. La velocidad de calentamiento es de 10 °C/min. Las Figuras 2.21 - 2.23 representan las curvas de ATD/TG que se obtienen al realizar los ensayos de termogravimetría en régimen dinámico, en atmósfera oxidante de las tintas de titanio sin dopar y dopadas.

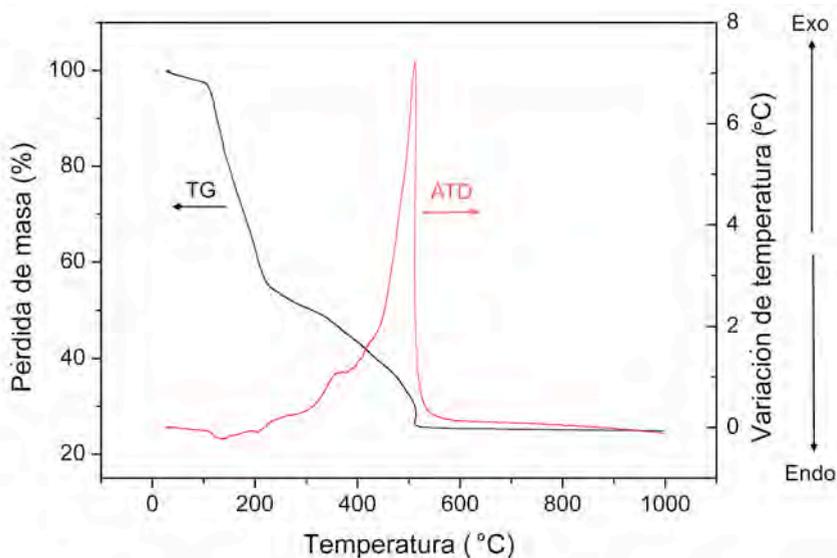


Figura 2.21: Curvas de ATD/TG obtenida para la tinta de titanio sin dopar.

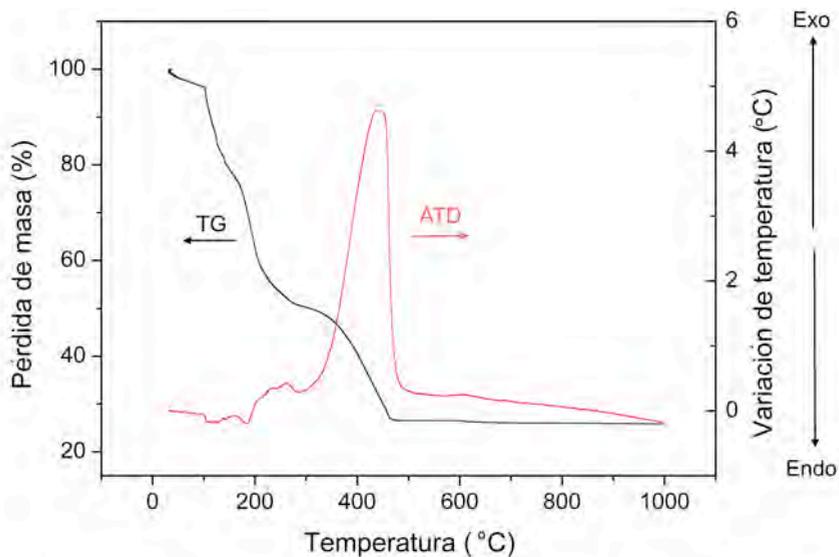


Figura 2.22: Curvas de ATD/TG obtenidas para la tinta de titanio dopada con CeO_2 (10 % mol).

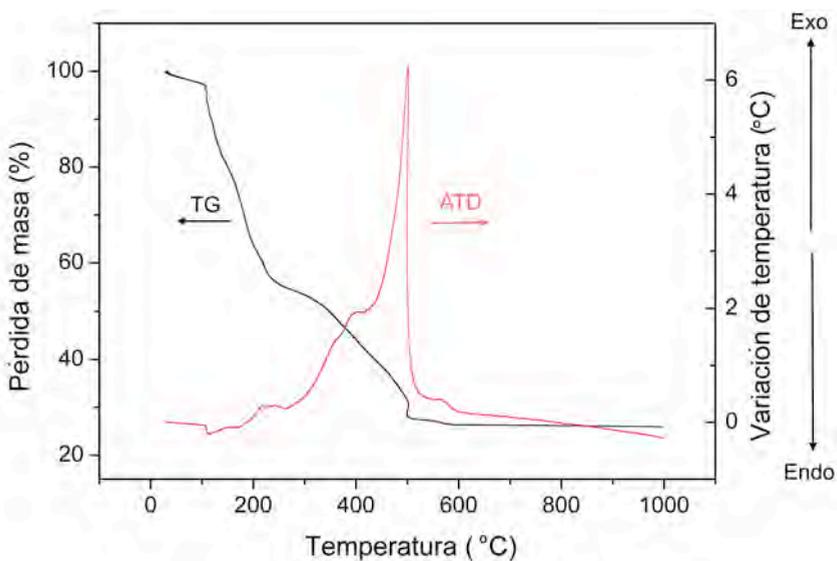


Figura 2.23: Curvas de ATD/TG obtenidas para la tinta de titanio dopada con ZrO_2 (10 % mol).

Al comparar las curvas correspondientes a las tres tintas evaluadas, se observa que presentan el mismo comportamiento. Los termogramas presentan tres tramos claramente diferenciables dentro del rango de temperatura empleado, que se asocian a la presencia de los diferentes componentes de la tinta. Desde la temperatura ambiente hasta los 200 °C, se produce una gran pérdida de masa (aproximadamente del 44 - 49 %). Ésta corresponde a la desorción y eliminación del agua ocluida y viene acompañada por un pequeño pico endotérmico a 120 °C que se atribuye a la eliminación del alcohol y el exceso de agua. A partir de esa temperatura se produce un descenso más pronunciado de masa, que tiene lugar en el rango de temperaturas que va desde los 200 °C a 500 °C, y representa una pérdida de masa entorno al 24 - 30 %. Esta pérdida de masa viene acompañada por dos picos exotérmicos, uno pequeño entorno a 300 °C que se debe a la combustión de la materia orgánica (PVP y precursor polimérico de titanio) y a los residuos orgánicos provenientes de la acetilacetona y otro gran pico entorno a 500 °C que se atribuye a la cristalización en fase anatasa. Es posible que la descomposición de PVP y parte de la cristalización ocurran simultáneamente. Finalmente, la pérdida de masa se estabiliza a partir de los 500 °C aproximadamente.

En la siguiente tabla se indican las pérdidas parciales y totales de masa que experimentan las muestras. Las pérdidas obtenidas experimentalmente son en todos los casos del mismo orden.

Tinta	Tramo	Rango de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Pérdida de masa total (%)
Sin dopar	1	20 - 226,4	44,85	75,13
	2	226,4 - 516,6	29,24	
	3	516,6 - 994,2	1,04	
CeO ₂ 10 % mol	1	20 - 273,4	48,8	74,17
	2	273,4 - 469,1	24,46	
	3	469,1 - 997,7	0,91	
ZrO ₂ 10 % mol	1	20 - 255,6	44,78	74,09
	2	255,6 - 508,6	27,54	
	3	508,6 - 997,9	1,77	

Tabla 2.14: Pérdida de masa que experimentan las tintas de titanio sin dopar y dopadas.

2.4 Conclusiones

- El método sol-gel (ruta polimérica) resulta adecuado para la síntesis de la tinta de titanio sin dopar y dopada con cationes metálicos.
- El comportamiento físico-químico de las tintas varía en función del catión dopante seleccionado. Entre los cationes dopantes ensayados, el Ce⁴⁺ y Zr⁴⁺ son los más efectivos en la disminución del crecimiento del tamaño de cristal, mientras que el Nb⁵⁺ provoca sólo una pequeña disminución. Por el contrario, el Zn²⁺ no induce ninguna disminución del tamaño del cristal. Por lo tanto, para los sistemas de estudio, los dopantes con mayor efecto son el Ce⁴⁺ y Zr⁴⁺, siendo el Ce⁴⁺ el dopante que presenta mayor disminución de tamaño de grano. El efecto del porcentaje de dopante en la tinta de titanio empleado revela que una relación 10 % mol produce los mejores resultados.

- Se observa que los cationes dopantes producen un efecto retardante en la transformación de fase. Este efecto es mayor en el caso del catión Ce^{4+} que en el caso del Zr^{4+} . Todas las muestras de TiO_2 puras y dopadas resultaron completamente cristalinas después de tratamientos a 600 °C.
- Las propiedades reológicas de los tintas de titanio dopadas con los cationes Ce^{4+} y Zr^{4+} son similares a las obtenidas a partir de las tintas de titanio sin dopar. De acuerdo con los reogramas obtenidos, todas las tintas presentan un comportamiento newtoniano, ya que los valores de índice de flujo calculados a partir de las curvas de flujo indican valores comprendidos entre 0,9914 y 1,006.
- Se obtienen resultados similares en las propiedades viscoelásticas de las tintas sin dopar y las tintas dopadas. La cinética de gelificación es igual en todas las tintas, predominando el carácter elástico. Los valores obtenidos de G' en todas las tintas, permiten confirmar que tienen la capacidad de formar estructuras 3D mediante DIW.
- Mediante los ensayos de ATD/TG se estudia la influencia que tienen los dopantes en la degradación térmica de la estructura. La presencia de los dopantes apenas afecta a la pérdida de masa.

Referencias

1. Y. Q. Hou, et al., *Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film*. App. Surf. Sci., 2003. **218**: p. 98-106.
2. X. Wang, M. Fujimaki, and K. Awazu, *Photonic crystal structures in titanium dioxide (TiO_2) and their optimal design*. Opt. Express, 2005. **13**: p. 1486-1497.
3. O. Tonomura, T.S., N. Inada, T. Hamda, H. Miki, K. Torii,, *Band engineering of Ru/Rutile- TiO_2 /Ru capacitors by doping cobalt to suppress leakage current*. J. Electrochem. Soc., 2012. **159**(1): p. G1-G5.

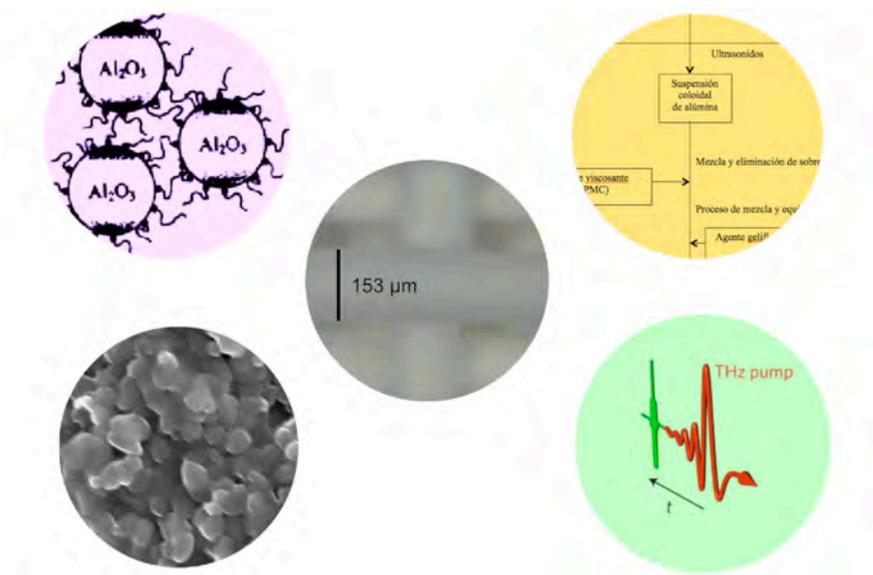
4. K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, *TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects*. AAPPS Bulletin, 2007. **17**(6): p. 12.
5. A. L. Linsebigler, G. Lu, and J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results*. Chem. Rev., 1995. **95**: p. 735-758.
6. R. Rabaday and I. Avrutsky, *Titania, silicon dioxide, and tantalum pentoxide waveguides and optical resonant filters prepared with radio-frequency magnetron sputtering and annealing*. Applied Optics, 2005. **44**(3): p. 378.
7. M. Furuhashi et al., *Development of microfabricated TiO₂ channel waveguides*. AIP Advances, 2011. **1**: p. 032102.
8. G. San Vicente, *Preparation and characterization of sol-gel TiO₂ antireflective coatings for silicon*. Thin Solid Films, 2001. **391**(1): p. 133-137.
9. D. Rathee, S. K. Arya, and M. Kumar, *Analysis of TiO₂ for microelectronic applications: effect of deposition methods on their electrical properties*. Frontiers of Optoelectronics in China, 2011. **4**(4): p. 349-358.
10. B. Moreno, et al., *Una revisión del uso del TiO₂ en terapias e ingeniería tisular*. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 2009. **48**(6): p. 321-328.
11. P. Yu, et al., *Electrical characterization of TiO₂-based ceramics for VOCs*. J. Electroceram., 2008. **21**(1-4): p. 405-409.
12. K. Arshak, et al., *Evaluating the suitability of thick-film TiO₂ capacitors for use in a wireless pressure measurement system*. Mat. Sci. Eng. C-Biomim., 2006. **26**(5-7): p. 1077-1081.
13. D.N. Sharp, M. Campbell, and et al., *Photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography*. Opt. Quantum Electron., 2002. **34**(1-3): p. 3-12.
14. S. Shimada, K. Miyazawa, and M. Kuwabara, *An easy method for fabricating TiO₂ gel photonic crystals using molds and highly concentrated alkoxide solutions*. Jpn. J. Appl. Phys. 2, 2002. **41**(3A): p. L291-L293.
15. J. Lee et al., *Layer-by-layer photonic crystal fabricated by low-temperature atomic layer deposition*. Appl. Phys. Lett., 2007. **90**(15): p. 151101.
16. J. E.G.J. Wijnhoven and W. L. Vos, *Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania*. Science, 1998. **281**(5378): p. 802-804.

17. J. Lee, e.a., *Semicrystalline woodpile photonic crystals without complicated alignment vis soft lithography*. Appl. Phys. Lett., 2010. **96**(19): p. 193303.
18. J. Serbin, A. Ovsianikov, and B. Chichkov, *Fabrication of woodpile structures by two-photon polymerization and investigation of their properties*. Opt. Express, 2004. **12**(21): p. 5221.
19. S. Sakka, *Handbook of sol-gel science and technology: Applications of sol-gel technology*, ed. Springer2005.
20. E. B. Duoss, M. Twardowski, and J.A. Lewis, *Sol-gel inks for direct-write assembly of functional oxides*. Adv. Mater., 2007. **19**: p. 3485-3489.
21. S. L. Kang, *Sintering: densification, grain growth and microstructure*, ed. Elsevier2005.
22. Y. Shang et al., *Preparation, microstructure and electrorheological property of nano-sized TiO₂ particle materials doped with metal oxides*. J. Mater. Sci. , 2007. **42**: p. 2586-2590.
23. J. Fang, et al., *Spectroscopic studies of interfacial structures of CeO₂-TiO₂ mixed oxides*. Appl. Surf. Sci., 2007. **253**: p. 8952-8961.
24. M. Hirano, et al., *Photoactivity and phase stability of ZrO₂-doped anatase type TiO₂ directly fored as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions*. J. Solid State Chem., 2003. **170**: p. 39-47.
25. R. Pérez Hernández, et al., *Synthesis of mixed ZrO₂-TiO₂ oxides by sol-gel: microstructural characterization and infrared spectroscopy studies of NO_x*. J. Mol. Catal. A-Chem., 2008. **281**: p. 200-206.
26. A. Weibel, et al., *Hot compaction of nanocrystalline TiO₂ (anatase) ceramics. Mechanisms of densification: Grain size and doping effects*. Acta Mater., 2006. **54**: p. 3575-3583.
27. M. Sacerdoti and et al., *XAS investigation of tantalum and niobium in nanostructured TiO₂ anatase*. J. Solid. State Chem., 2004. **177**: p. 1781-1788.
28. B. M. Reddy, I. Ganesh, and V. R. Reddy, *Influence of V₂O₅ and Nb₂O₅ on thermal stability of TiO₂-anatase*. J. Mater. Sci. Lett., 1998. **17**: p. 1913-1915.
29. X. Fang and J. T. Oh, *Microstructure and electrical properties of Nb₂O₅ doped titanium dioxide*. Mat. Sci. Eng. B-Solid., 2007. **136**: p. 15-19.
30. S. Riyas, G. Krishnan, and P. N. Mohan Das, *Polymorphism in TiO₂ under the influence of CuO and MnO₂*. J. Ceram. Process Res., 2006. **7**(4): p. 301-306.
31. D. A. H. Hanaor and C. C. Sorell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*. J. Mater. Sci., 2011. **46**: p. 855-874.

32. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel: glass: I. Gelation and gel structure*. J. Non-Cryst Solid, 1985. **70**(3): p. 301-322.
33. Y. Chen, W.J.W., *Formation of mullite thin film via a sol-gel process with polyvinylpyrrolidone additive*. J. Eur. Ceram. Soc., 2001. **21**: p. 2535-2540.
34. H. Kozuka, M., Kajimura, T. Hirano, K. Katayama,, *Crack-free, thick ceramic films via non-repetitive dip-coating using polyvinylpyrrolidone as stress-relaxing agent*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2000. **19**: p. 205-209.
35. A. Yamamoto and S. Kambara, *Structures of the reaction products of tetraalkoxytitanium with acetylacetone and ethyl acetoacetate*. J. Am. Ceram. Soc., 1957. **79**(16): p. 4344-4348.
36. D. J. Reidy, J.D.H., M. A. Morris,, *The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂*. J. Eur. Ceram. Soc., 2006. **26**(9): p. 1527-1534.
37. C. Weidenthaler, *Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials*. Nanoscale, 2011. **3**(792-810).
38. C. Weidenthaler, *Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials*. Nanoscale, 2011. **3**: p. 792-810.
39. A. L. Patterson, *The Scherrer formula for X-Ray particle size determination*. Phys. Rev. , 1939. **56**: p. 978-982.
40. C. R. Tubío, F. Guitián, and A. Gil, *Caracterización de tintas de titanio dopadas con óxidos metálicos*. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 2009. **48**(1): p. 1-4.

Capítulo 3

Diseño y fabricación de cristales fotónicos de Al_2O_3 para la banda de los terahercios



3.1 Introducción

Los materiales con propiedades para fabricar cristales fotónicos con *bandgap* en la banda de los THz difieren de los utilizados en las regiones del visible e IR cercano, ya que las propiedades ópticas de los materiales cambian de una banda del espectro a otra. Entre los materiales que cumplen los requisitos ópticos para la fabricación de cristales fotónicos en los THz, se encuentran el silicio [1-3], vidrios chalcogénidos [4, 5], polímeros [6, 7], compuestos de BaTiO_3 /polímero [8], cristales líquidos [9], grafeno [10], óxidos metálicos como ZrO_2 [11] y TiO_2 [12] y semiconductores como GaP [13] y GaAs [14]. Sin embargo, el desarrollo de estructuras con un *bandgap* completo es escasa. En este sentido, es conveniente ampliar la lista de estructuras y materiales que pueden ser utilizados como cristales fotónicos y el óxido de aluminio parece un candidato prometedor debido a sus propiedades ópticas en la banda de los THz.

El óxido de aluminio (Al_2O_3), conocido comúnmente como alúmina, tiene una elevada constante dieléctrica ($\epsilon = 9,8$) en la banda de los THz [15, 16] y es transparente en un amplio rango de longitudes de onda que va desde el visible hasta el IR cercano (400 - 1400 nm) y parte del rango de los THz [17]. Además, presenta buenas propiedades mecánicas (resistencia a la fractura y a la corrosión) y buena estabilidad química.

La alúmina puede existir en dos estructuras cristalinas metaestables: cúbica centrada en las caras (fcc) ó hexagonal compacta (hcp, *hexagonal close packed*). En cada una de estas estructuras existen diferentes formas polimórficas. En el caso de la fcc: γ y η (cúbicas), θ (monoclínica) y δ (tetragonal u ortorrómbica), mientras que en la hcp son α (romboédrica), κ (ortorrómbica) y χ (hexagonal) [18]. La fase más estable a alta temperatura es la fase α - Al_2O_3 que se obtiene a temperaturas por encima de 1200 °C [19]. En la Tabla 3.1 se indican algunas de las propiedades de la alúmina.

Propiedad	Al_2O_3
Densidad	3,96 g/cm ³
Punto de fusión	2054 °C
Punto de sublimación	2980 °C
Punto de ebullición	2977 °C
Módulo de Young	380 GPa
Dureza Vickers	15 - 20 GPa
Resistencia a la flexión	500 - 600 MPa

Tabla 3.1: Propiedades físicas de Al_2O_3 .

La alúmina debido a sus excelentes propiedades térmicas, se utiliza como precursor para la fabricación de productos de la industria cerámica y del vidrio con aplicaciones como aislante térmico y eléctrico. También destaca su uso para la fabricación de membranas [20], celdas de combustible, porcelanas dentales y como fundente en la fusión de aceros [21].

Y. Miyamoto *et al.* [22-24] demostraron que es posible fabricar un cristal fotónico con alúmina en la banda de los THz. Mediante la técnica de microestereolitografía, fabricaron un cristal con estructura de diamante con el que obtuvieron un *bandgap* completo en el rango de los THz (0,40 - 0,47 THz).

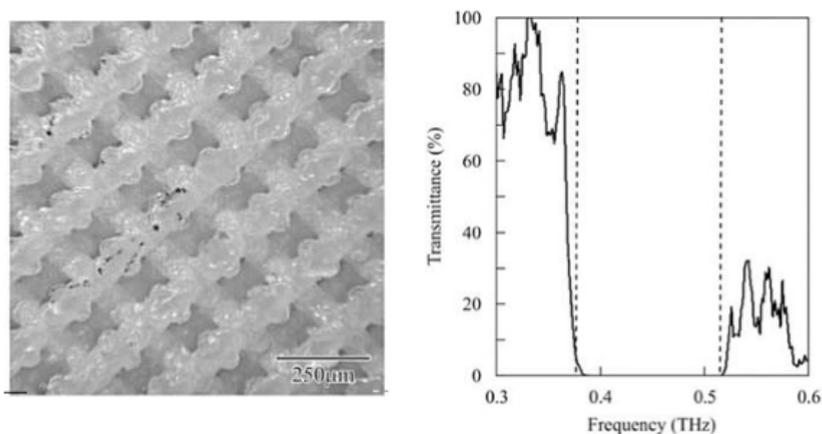


Figura 3.1: Imagen de SEM de un cristal fotónico de alúmina con estructura de diamante (izquierda) y su correspondiente espectro de transmisión (derecha) [23].

La estereolitografía es una técnica en la cual se solidifica una resina fotocurable en estado líquido, mediante la acción de un láser ultravioleta. Esta solidificación se va realizando capa a capa hasta obtener la estructura deseada. El principal inconveniente de esta técnica es la necesidad de utilizar moldes, lo que afecta a la productividad del proceso de fabricación. Hasta el punto de que en ocasiones es necesario modificar las estructuras una vez fabricadas mediante técnicas de mecanizado, pulido o pegado.

Hasta el momento no se han fabricado cristales fotónicos de alúmina con estructura *woodpile*. Las estructuras *woodpile* de alúmina conocidas han sido fabricadas para la banda de las ondas milimétricas (30-300 GHz), con periodicidad alrededor de los mm [25, 26].

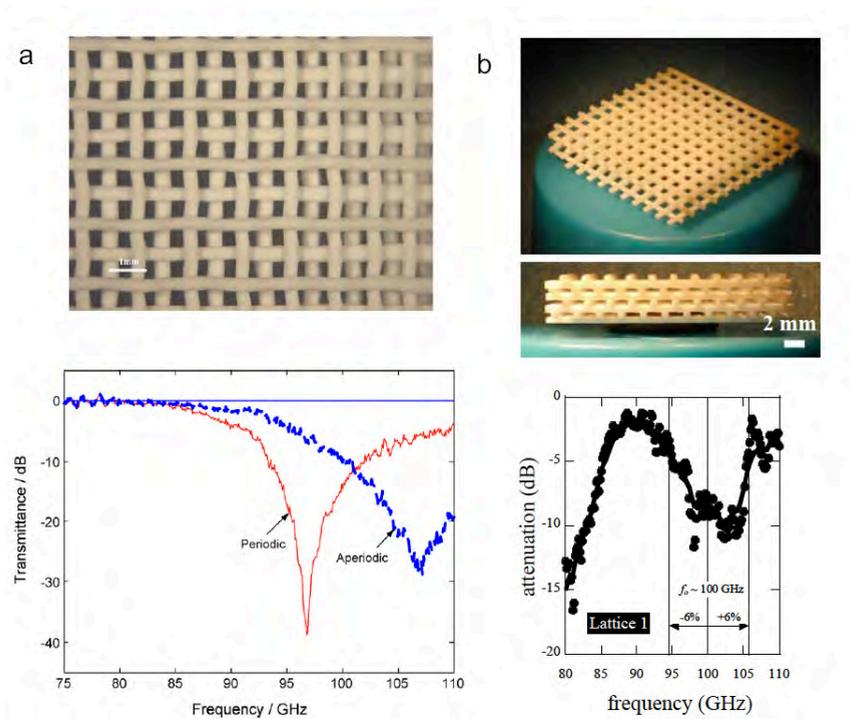


Figura 3.2: Estructuras *woodpile* de Al_2O_3 con su correspondientes espectros de transmitancia/atenuación: a) Diámetro filamentos $w = 0,38$ mm [25] y b) $w = 0,64$ mm [26].

La obtención de una estructura *woodpile* de alúmina mediante la técnica de DIW resulta muy atractiva e interesante, debido a la demanda que existe para la fabricación de dispositivos fotónicos en THz. Esta técnica permite fabricar estructuras de forma directa con alta resolución y con gran facilidad, en la escala micrométrica determinada por la longitud de onda de la banda de los THz.

La estructura *woodpile* se diseña con el objetivo de lograr un *bandgap* completo, que se consigue mediante una apropiada relación de parámetros geométricos de la estructura. Si se desea que el *bandgap* se encuentre centrado en el rango de longitudes de onda de los THz, entre $3000 \mu\text{m}$ y $30 \mu\text{m}$, se debe fabricar una estructura con constante de red con valores entre: $1500 \mu\text{m} \leq a \leq 15 \mu\text{m}$. Esta constante de red determina las dimensiones de la estructura *woodpile* con simetría fcc, tanto el diámetro de los filamentos w como la separación entre ellos d . Teniendo en cuenta la ecuación 1.10, los posibles valores del diámetro de los filamentos son:

$$375 \mu\text{m} \leq w \leq 3,75 \mu\text{m}$$

Existe una limitación de construcción que restringe la elección de estos parámetros, ya que el valor del diámetro de los filamentos w viene fijado por la disponibilidad de agujas con el diámetro deseado. Para obtener estos valores, entre toda la gama de agujas comerciales disponibles, se ha elegido la aguja de $200 \mu\text{m}$ de diámetro. Por lo tanto, teniendo en cuenta la relación $w/d = 0,35$ que debe cumplir la estructura *woodpile* para tener simetría fcc, se calcula la separación entre los filamentos d .

Parámetros	Valores
Diámetro filamento w	$200 \mu\text{m}$
Separación entre filamentos d	$566 \mu\text{m}$
Constante de red a	$800 \mu\text{m}$

Tabla 3.2: Características de la estructura *woodpile* con simetría fcc.

Para comprobar si se obtiene un *bandgap* completo con esta estructura se calcula el diagrama de bandas utilizando el software MPB. En la Figura 3.3 se muestra el diagrama de bandas de la estructura *woodpile* con simetría fcc de alúmina ($\epsilon = 9,8$) cuando se utilizan los valores óptimos de fabricación. Para este tipo de configuración aparece un *bandgap* completo de ancho $\Delta w/w_m = 9,27\%$. Este *bandgap* está entre la cuarta y la quinta banda, cuyo rango de frecuencias normalizadas es 0,407 y 0,447, que se corresponde con las frecuencias de 0,216 y 0,237 THz, respectivamente.

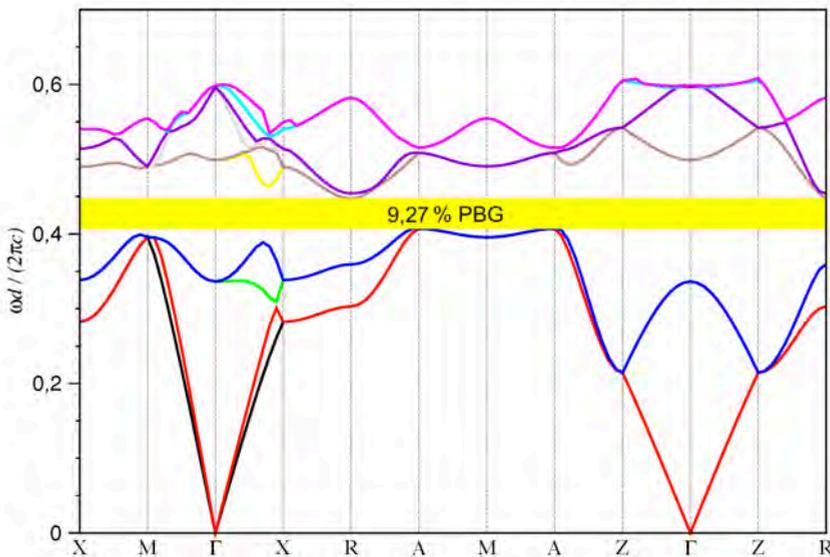


Figura 3.3: Diagrama de bandas de una estructura *woodpile* con simetría fcc. La región sombreada en amarillo representa el *bandgap* de la estructura.

La elección del método de síntesis de la tinta y de sus componentes dependen del diámetro de la aguja que se utiliza para fabricar la estructura *woodpile*. En las técnicas de extrusión/inyección, donde se utilizan inyectores con diámetros superiores a $100\ \mu\text{m}$, es común emplear suspensiones coloidales de óxidos metálicos, preparadas mediante el método sol-gel coloidal [27, 28]. En este trabajo se opta por este método para la obtención de la tinta de alúmina. Esta

síntesis se basa en la preparación de una suspensión de partículas coloidales en un medio disperso (disolvente acuoso u orgánico). Para mejorar la fluidez de la tinta y facilitar su gelificación se debe emplear aditivos específicos.



Figura 3.4: Esquema general del proceso sol-gel coloidal.

3.2 Síntesis y caracterización de la tinta de Al_2O_3

Para formular las suspensiones coloidales se debe tener en cuenta el tipo de precursor (en este caso partículas de Al_2O_3), ya que condiciona la elección del resto de componentes de la suspensión. El tamaño de las partículas del material y el estado de aglomeración entre ellas, afectan al comportamiento reológico de la tinta [29], y a las características microestructurales de la estructura *woodpile* una vez sinterizada [30]. Lo ideal es partir de un material particulado con tamaño micrométrico o nanométrico y preparar tintas con un alto contenido de sólidos, que permitan obtener una elevada compactación de la estructura una vez fabricada. Como consecuencia de este elevado empaquetamiento de las partículas, la contracción de la estructura durante el tratamiento térmico no es muy grande, por lo que no se producen muchas tensiones y grietas que puedan degradar la resistencia mecánica de la estructura.

Es necesario mezclar las partículas del material con los aditivos necesarios que ayuden a facilitar el flujo de la tinta a través del inyector y eviten la sedimentación y aglomeración de las partículas. Además deben favorecer la

retención de la forma de los filamentos una vez extruidos y que la estructura fabricada se soporte sin deformaciones. Los ligantes más utilizados en técnicas de extrusión/inyección son los defloculantes (evitan la formación de aglomerados), plastificantes (aumentan la capacidad de deformación y permiten ajustar la dureza o elasticidad), agentes de gelificación, viscosantes (modifican la viscosidad), dispersantes (mantienen las partículas del material distanciadas mediante mecanismos electrostáticos reduciendo la tendencia a la floculación de la suspensión) y surfactantes (tensioactivos que ayudan a cambiar la orientación de las moléculas y a disminuir la tensión superficial existente en el medio).

Para la obtención de suspensiones coloidales para ser extruidas, juega un papel muy importante el medio de dispersión. Normalmente en las técnicas de extrusión/inyección se utiliza un medio acuoso [31, 32]. También se pueden utilizar disolventes orgánicos, especialmente alcoholes. Durante la preparación de la tinta de alúmina, se realizan varios ensayos en medio acuoso y orgánico, para comprobar que disolvente es el más idóneo en la extrusión con agujas de 200 μm de diámetro.

J. R. G. Evans *et al.* [25, 33, 34] prepararon suspensiones de alúmina a partir de mezclas de partículas de alúmina con un disolvente orgánico (2-propanol). Para incrementar la estabilidad de la suspensión utilizaron dos polímeros: el polietilenglicol (PEG) que actúa como plastificante y otorga flexibilidad a los filamentos, y el polivinil butiral (PVB) que actúa como aglutinante para imprimirle resistencia al filamento, una vez que el disolvente se evapora. Por lo tanto, en este trabajo se realiza la síntesis de esta suspensión a partir de un 45 % vol. de alúmina y la relación entre los polímeros es de 75 % en peso PVB - 25 % en peso PEG. Los precursores empleados en la preparación de la suspensión se especifican en la siguiente tabla.

Compuesto	Función	Fórmula molecular	Características	Proveedor
Alúmina	Matriz	Al_2O_3	Tamaño partícula 0,5 μm	Vicar S.A.
2-propanol	Medio de dispersión	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Pureza $\geq 99,5\%$	Sigma-Aldrich
PEG	Plastificante	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}_2\text{O}$	$M_w = 600$ g/mol	Sigma-Aldrich
PVB	Aglutinante	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	Vinil butiral 80 % en peso	Sigma-Aldrich

Tabla 3.3: Propiedades de los compuestos utilizados en la síntesis de la tinta no acuosa.

En este ensayo se opta por inyectar la tinta a través de agujas de diferentes diámetros (200 y 410 μm) y se realiza la estructura *woodpile* con simetría fcc. Posteriormente, se somete la estructura a un tratamiento térmico, donde se calcina a 400 $^\circ\text{C}$, durante 1 hora a 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$, seguida de una etapa de sinterización a 1540 $^\circ\text{C}$, durante 1 h a 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Como se observa en la Figura 3.5, al extruir la tinta a través de la aguja de 200 μm se producen defectos superficiales en los filamentos (no son totalmente homogéneos y cilíndricos). Sin embargo, el uso de agujas de 410 μm no conlleva ninguna irregularidad. En la Figura 3.6 se muestra una imagen del corte transversal de las muestras sinterizadas.

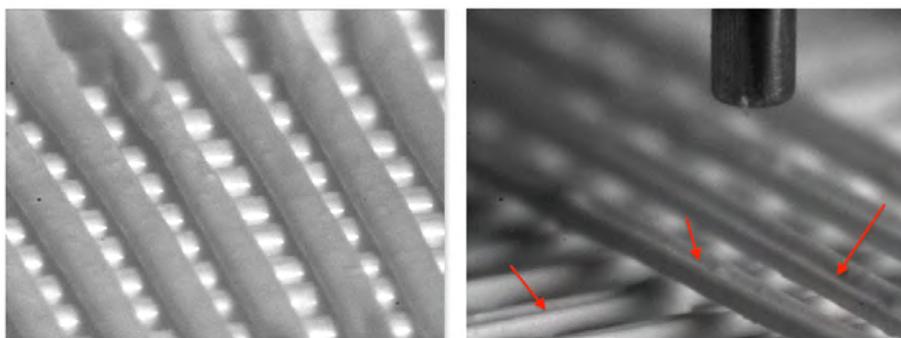


Figura 3.5: Filamentos de alúmina realizados con agujas de diámetro 410 μm (izquierda) y 200 μm (derecha).

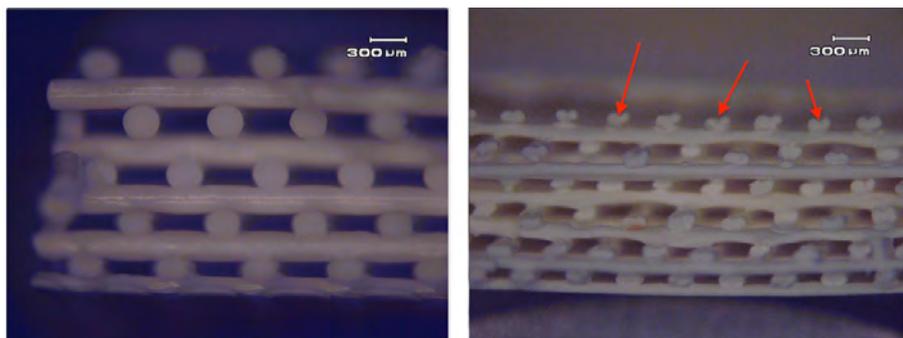


Figura 3.6: Imagen transversal de estructuras de alúmina sinterizadas realizadas con agujas de diámetro 410 μm (izquierda) y 200 μm (derecha).

La aparición de estos defectos superficiales en los filamentos de 200 μm , está asociada a una inapropiada gelificación de la tinta, al contrario de lo que ocurre con los filamentos extruidos con agujas de 410 μm . La gelificación es un fenómeno complejo que depende de muchos factores como la concentración del polímero gelificante y del tipo de disolvente, los cuales pueden acelerar o retardar drásticamente la gelificación. Un disolvente volátil como el 2-propanol dificulta el control de la gelificación, por lo que para tener un buen control de ésta es más conveniente emplear disolventes poco volátiles. Para evitar estos problemas se ensaya una nueva tinta de base acuosa.

J. A. Lewis *et al.* [35] y J. E. Smay *et al.* [36, 37] prepararon suspensiones de alúmina a partir de mezclas de partículas de alúmina en base acuosa con dos polímeros: uno floculante (polietilenimina, PEI) que actúa como gelificante y otro viscosante ((hidroxipropil)metil celulosa, HPMC). En este trabajo, se realizan ensayos con esta tinta, en los que se emplea una aguja de 200 μm . Esta suspensión de alúmina se prepara a partir de un 30 % vol. de alúmina, 0,15 % en peso de HPMC y 0,14 % en peso de PEI. En la siguiente figura se observa la formación de los filamentos por DIW y se aprecia una superficie regular, que carece de hundimientos, a diferencia de la tinta de base orgánica. Por lo tanto, la síntesis de la tinta de alúmina que se utiliza en este trabajo, se basa en esta tinta acuosa, introduciendo algunas modificaciones en su formulación, con el fin de adaptarla a las necesidades concretas requeridas para alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo.

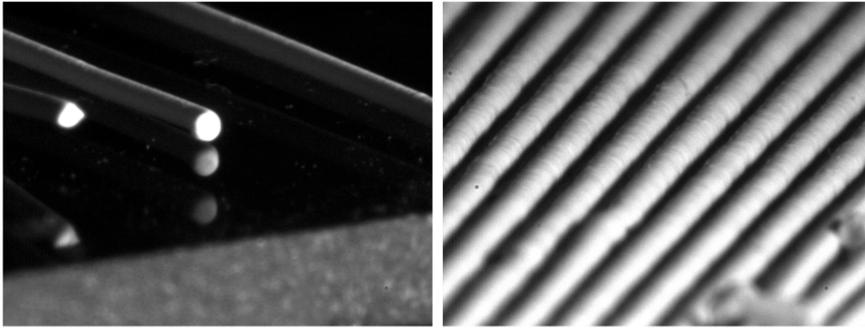


Figura 3.7: Filamentos de alúmina realizados con una aguja de $200\ \mu\text{m}$ de diámetro utilizando la tinta de base acuosa.

Con el fin de desarrollar estructuras homogéneas y libres de defectos, es necesario determinar la composición óptima de la tinta de alúmina y el control de todos los parámetros involucrados en la síntesis de la tinta. El principal problema en la preparación de una suspensión coloidal es su estabilidad. Esta estabilidad depende de las fuerzas de interacción entre partículas, que en el caso de partículas sólidas en medios líquidos pueden ser atractivas (Van der Waals, puentes de hidrógeno, interacción electrostática, fuerzas estéricas, choques entre partículas y entrópicas) y repulsivas (electroestáticas, estérica y electrostérica). La estabilidad de suspensiones se estudia según la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) que se basa en el equilibrio entre estas fuerzas de repulsión y atracción, y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen. Según esta teoría pueden tener lugar tres situaciones diferentes: floculación (predominan fuerzas de atracción), coagulación y dispersión (predominan fuerzas de repulsión) [38, 39]. Por lo tanto, una suspensión coloidal es estable cuando las partículas que la conforman permanecen separadas unas de otras durante largos períodos de tiempo.

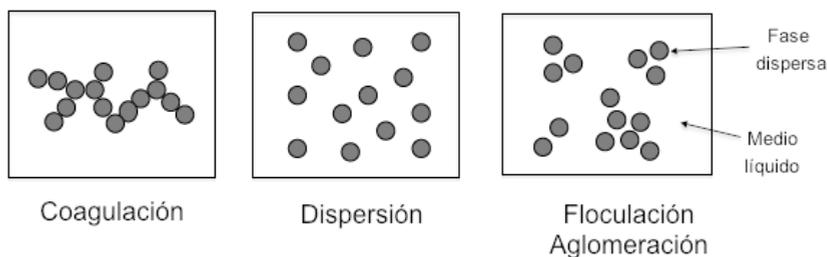


Figura 3.8: Diferentes procesos que pueden ocurrir entre partículas coloidales y un medio líquido.

Un indicador de la estabilidad de la suspensión es el potencial zeta (ζ). El potencial zeta es una magnitud asociada a la repulsión o atracción entre las partículas en la suspensión, es decir, permite determinar el grado de dispersión de las partículas en la suspensión. La medida del potencial zeta se realiza a partir del estudio de la movilidad electroforética de las partículas en una suspensión. El método de electroforesis se basa en la aplicación de un campo eléctrico que produce el movimiento de las partículas debido al potencial y a la existencia de cargas eléctricas en la superficie de las partículas. El potencial zeta se relaciona con la movilidad electroforética mediante las ecuaciones de Hückel, Smoluchowski o Henry [40, 41]. Según los estudios electroforéticos, una suspensión es estable cuando presenta un potencial zeta de $|\zeta| > 20$ mV [32, 42].

Cuando las suspensiones no son estables, pueden estabilizarse con dispersantes que modifiquen la carga superficial de las partículas y garanticen la estabilidad de la suspensión [43, 44]. Los dispersantes actúan mediante un mecanismo electrostérico donde se combinan los mecanismos estérico (efectivo en medio acuoso y no acuoso) y electrostático (válido en medio acuoso). El dispersante se absorbe en la superficie de la partícula, lo que produce repulsiones coulombianas entre las partículas evitando que se acerquen unas a otras. Por ejemplo, la adición de un dispersante catiónico (carga positiva) en un sistema donde las partículas poseen una carga superficial negativa, tiende a disminuir el potencial superficial por absorción, hasta llegar al punto donde el potencial zeta se anula, y

se produce la coagulación de la suspensión. Lo ideal es disponer de una dispersión liofílica, donde la fase dispersa y el medio dispersante son afines, ya que esta situación es la que más contribuye a la estabilidad de la suspensión. Por ello resulta interesante determinar mediante el potencial zeta, la afinidad entre las partículas con el dispersante y el medio de dispersión de la suspensión. Entre los dispersantes que han demostrado dar buenos resultados en la preparación de suspensiones acuosas de alúmina se encuentra el Darvan 821A [45].

En el presente trabajo, se utilizan dos polímeros como sistema ligante, un polímero celulósico que actúa como viscosante y otro flocculante que actúa como gelificante. La necesidad de utilizar un polímero gelificante, se debe a que las tintas que se utilizan mediante DIW tienen que ser extruidas a través de agujas y una vez extruidas deben mantener su forma cilíndrica. Por ello se requiere un control específico de la etapa de gelificación, de forma que se facilite la retención de la forma de los filamentos una vez extruidos. Esta gelificación se puede conseguir mediante la adición de un polielectrolito (polímero con carga eléctrica) en la suspensión coloidal. Dependiendo de la carga del polielectrolito, se pueden producir diferentes situaciones. Cuando la suspensión coloidal tiene igual carga que el polielectrolito se puede producir floculación. Mientras que cuando el polielectrolito presenta peso molecular elevado, se favorece el mecanismo de floculación por formación de puentes poliméricos, donde parte del polímero se absorbe en la superficie de la partícula y parte de la cadena polimérica queda en la fase líquida. En la Figura 3.9 se representan las situaciones que se pueden producir según la cantidad de polímero que se absorbe en la superficie de la partícula. En la Figura 3.9c se observa como el polielectrolito forma puentes entre las partículas, lo que da lugar a un entrecruzamiento y gelificación de la suspensión coloidal, que es la situación deseable en el caso de esta tinta. Entre los polielectrolitos catiónicos de alto peso molecular que han demostrado dar buenos resultados en la preparación de suspensiones acuosas de partículas coloidales, se encuentra el PEI. Normalmente, en las suspensiones acuosas que se utilizan en las técnicas de extrusión se utiliza bajo contenido de polielectrolito (0,008 - 0,4 % en peso) [35, 46-49].

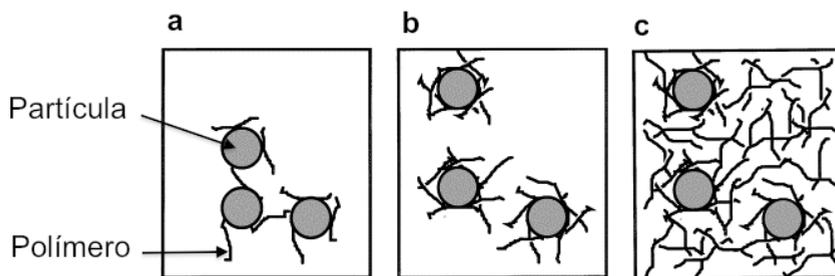


Figura 3.9: a) Polímero insuficiente para cubrir la superficie de las partículas; b) Estabilización estérica de las partículas; c) Formación de un gel entrecruzado [50].

Una dificultad en la preparación de suspensiones concentradas es conseguir que la suspensión sea totalmente homogénea. Esta homogeneidad puede lograrse mediante una etapa de mezclado seguida de otra de desaireación, en donde se elimina el aire que se introduce durante el proceso de mezcla. Esta etapa de desaireación es fundamental, ya que la presencia de burbujas de aire puede causar defectos en la estructura fabricada mediante DIW.

3.2.1 Compuestos empleados

a) Al_2O_3

Se utiliza alúmina comercial en forma de polvo (Almatis GmbH, Frankfurt, Alemania). Las características del polvo se recogen en la Tabla 3.4.

Propiedad	Al_2O_3
Apariencia	Polvo blanco
Impurezas	$\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$: 36 - 99 % en peso
	Al_2O_3 : 0 - 64 % en peso
pH	9

Tabla 3.4: Propiedades de la alúmina comercial empleada.

b) Medio de dispersión

Se utiliza agua desionizada, destilada y filtrada en un sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EEUU). Este disolvente le confiere fluidez a la suspensión de alúmina y el resto de los componentes de la tinta son solubles en él.

c) Agente dispersante

Se utiliza un polielectrolito: sal de amonio de ácido poliacrílico (Darvan 821A, R.T. Vanderbilt Company Inc., Norwalk, EEUU), que actúa como defloculante (genera interacciones de tipo electrostático entre partículas), y tiene naturaleza aniónica.

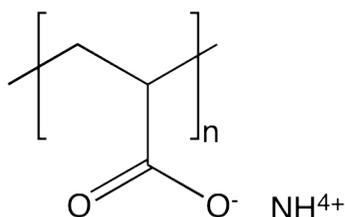


Figura 3.10: Estructura molecular del Darvan 821A.

En la tinta de alúmina es necesario utilizar un agente dispersante, ya que su fluidez está fuertemente influida por la estabilidad de las partículas de Al_2O_3 que integran la suspensión coloidal. Si las partículas de alúmina son muy finas, éstas presentan mayor tendencia a aglomerarse. Para evitar estos aglomerados se utiliza el dispersante Darvan 821A, ya que el agente activo del Darvan, el ácido poliacrílico, presenta carga negativa y efecto lióforo, lo que hace que se adhiera fuertemente a las partículas de alúmina resultando que éstas se repelen unas a otras.

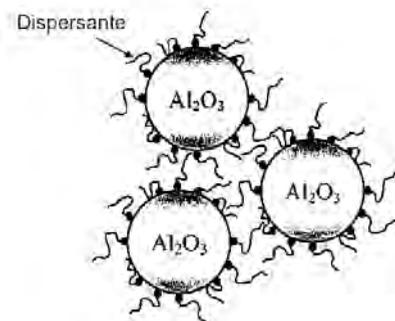


Figura 3.11: Partículas de alúmina bajo la acción de un dispersante (Darvan C) [51].

En la Tabla 3.5 se muestran las propiedades del Darvan 821A.

Propiedad	Darvan 821A
Apariencia	Líquido amarillo
Densidad (25°C)	1,16 g/cm ³
Contenido de H ₂ O	60 % en peso
Contenido de poliacrilato de amonio	40 % en peso
Peso molecular	3500 g/mol
Fórmula molecular	(C ₄ H ₅ O ₂ -NH ₄ ⁺) _n
Viscosidad	25 - 50 cps
pH	7 - 7,5
Naturaleza iónica	Aniónico

Tabla 3.5: Propiedades del Darvan 821A.

d) Agente viscosante

Para aumentar la viscosidad de la tinta se utiliza la (hidroxipropil)metil celulosa o HPMC (Sigma-Aldrich) que es un derivado de los éteres de celulosa, grupo muy

utilizado en la formulación de matrices hidrófilas. La HPMC presenta en su cadena grupos metilo e hidroxipropilo. Existen diferentes tipos de viscosante HPMC en función del grado de sustitución de los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) y de los hidroxipropilo ($-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$), cuyas diferencias dan lugar a polímeros con diferentes grados de viscosidad.

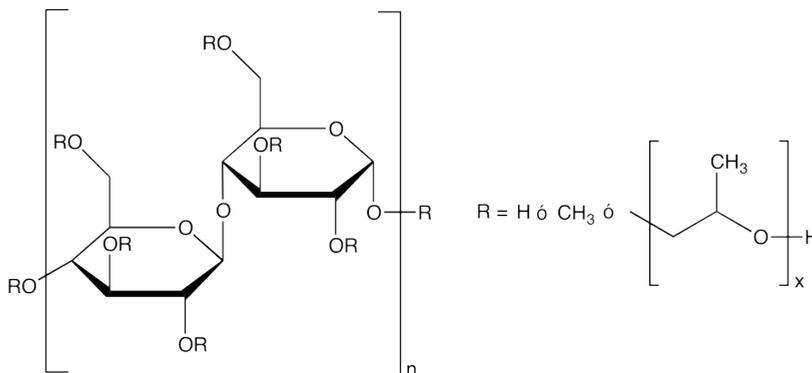


Figura 3.12: Estructura molecular de la HPMC.

La HPMC es un polímero hidrosoluble y no iónico que posee características de surfactante, gelificante, aglutinante, densificante, propiedades adhesivas acompañadas de una baja toxicidad y tiene la capacidad de formar geles termorreversibles. Esto le otorga un gran número de aplicaciones como por ejemplo: agente de recubrimiento por película y estabilizante. La HPMC es estable en presencia de sales metálicas y de polielectrolitos orgánicos. Sin embargo, cuando la concentración de polielectrolitos excede un cierto límite, la gelificación y la precipitación pueden ocurrir simultáneamente.

En el caso de la tinta de base acuosa de alúmina, la HPMC se añade para aumentar la viscosidad. Una vez que la matriz de este polímero entra en contacto con el agua de la dispersión, el agua se difunde hacia el interior de éste, cuyo resultado es una relajación de la cadena del polímero, con una posterior expansión de volumen. Esta relajación de la cadena depende de la longitud y del grado de sustitución del polímero. Una vez añadido el polímero en la suspensión, se debe dejar un tiempo de equilibrio, para que se produzca la total relajación de la cadena

polimérica. El polímero se debe añadir una vez que el dispersante esté completamente distribuido por la superficie de las partículas de alúmina. Las propiedades físicas de la HPMC se indican en la siguiente tabla.

Propiedad	HPMC
Apariencia	Polvo blanco
Densidad (25 °C)	1,26 - 1,31 g/cm ³
Fórmula molecular	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)(\text{OR}_3)$
Contenido metilo	28-30 % en peso
Contenido hidroxipropilo	7-12 % en peso
Viscosidad (2 % solución)	2600 - 5600 cP

Tabla 3.6: Propiedades de la HPMC.

e) Agente floculante

La polietilenimina (PEI, Sigma-Aldrich) es un polímero catiónico de base nitrógeno-carbonada, constituido por unidades monoméricas de etilenimina que le confieren una alta solubilidad en agua y en disolventes polares. Tiene una estructura altamente ramificada que presenta numerosos grupos amino primarios, secundarios y terciarios en una proporción 1:2:1. Los sitios de ramificación están separados por átomos de nitrógeno a lo largo de la cadena. Posee una densidad de carga catiónica muy alta, que adquiere por la protonación de los grupos amino. Esta protonación depende del pH del medio.

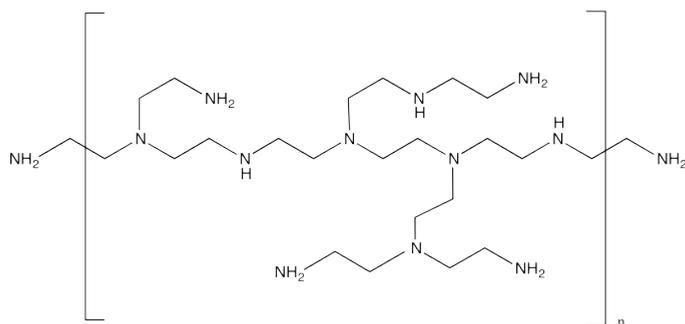


Figura 3.13: Estructura molecular del polielectrolito PEI.

En el caso de la suspensión de alúmina, el PEI funciona como agente floculante, promoviendo la gelificación. El polielectrolito tiene monómeros que polimerizan para formar un gel. Esta polimerización por reacción química entre monómeros provoca la formación de un gel entrecruzado polímero/disolvente que inmoviliza a las partículas del óxido en la geometría deseada tras su extrusión a través de la aguja de 200 μm . En la Tabla 3.7 se observan las propiedades de este polímero.

Propiedad	PEI
Apariencia	Líquido amarillo
Densidad (25 °C)	1,08 g/cm ³
Peso molecular	2000 g/mol
Contenido en H ₂ O	50 % en peso
Fórmula molecular	[-CH ₂ -CH ₂ -NH-] ₂
Viscosidad	18 - 40 Pa·s
pH	12
Naturaleza iónica	Catiónico

Tabla 3.7: Propiedades del PEI.

3.2.2 Caracterización de Al_2O_3

Las partículas de alúmina deben presentar una distribución granulométrica, que origine el menor número posible de huecos una vez compactadas y que sean lo suficientemente finas, para evitar posibles atascos en las agujas micrométricas. El tamaño de partícula más comúnmente empleado en las suspensiones coloidales que se utilizan con técnicas de extrusión/inyección oscila entre $0,2 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$. En el presente trabajo se estudia la distribución de tamaño de partícula utilizando el equipo Sedigraph 5100 (Micromeritics Inc., Georgia, EEUU). Esta determinación se realiza por el método de sedimentación de acuerdo con la ley de Stokes. El resultado de este estudio se presenta en la Tabla 3.8, en donde se muestra que el 43,1 % de las partículas del polvo de alúmina son menores de $0,5 \mu\text{m}$ y el diámetro promedio es de $d_m = 0,57 \mu\text{m}$.

	$> 50 \mu\text{m}$	$50 \mu\text{m} > d > 10 \mu\text{m}$	$< 0,5 \mu\text{m}$
Tamaño de partícula	1,5 %	10,2 %	43,1 %

Tabla 3.8: Distribución del tamaño de partícula (d) del polvo de alúmina.

Para determinar las cantidades óptimas que se deben mezclar de alúmina, agua y dispersante, de modo que la distribución del dispersante entre las partículas sea lo más homogénea posible, se debe conocer el grado de empaquetamiento de las partículas de alúmina. El grado de empaquetamiento de las partículas (fracción de volumen ocupado por las partículas frente al volumen total) se determina a partir de la siguiente expresión:

$$\text{Empaquetamiento (\%)} = \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

donde ρ_{ap} es la densidad aparente de la alúmina y ρ_{real} su densidad real. La densidad aparente se determina a partir de la relación existente entre la masa de una cantidad de alúmina, y el volumen que ocupa esta cantidad en un volumen

determinado, sin la aplicación de presión. La densidad real del polvo de alúmina, se determina mediante un picnómetro de He modelo Accupyc 1330 (Micromeritics Inc., Georgia, EEUU) que permite conocer la densidad específica de un material sólido midiendo la cantidad de helio desplazado por la muestra. La Tabla 3.9 muestra los valores de la densidad aparente y real y el grado de empaquetamiento del polvo comercial de alúmina.

Muestra	Densidad aparente (g/cm ³)	Densidad real (g/cm ³)	Empaquetamiento (%)
Polvo de Al ₂ O ₃	0,97	3,98	24,4

Tabla 3.9: Características del polvo de alúmina.

El grado de aglomeración de las partículas se calcula comparando el valor del tamaño de partícula determinado por el equipo Sedigraph, con el tamaño de partícula calculado a partir de la superficie específica. La superficie específica depende de la morfología y del tamaño de las partículas. Suponiendo que las partículas son monodispersas, esféricas y de rugosidad nula, se puede determinar la superficie específica utilizando la siguiente expresión:

$$S_v = \frac{6}{\rho_{real} \cdot d_{BET}} \quad (3.2)$$

donde S_v es la superficie específica y d_{BET} el diámetro de las partículas.

El equipo empleado para determinar la superficie específica es el Gemini 2360 V2.01 (Micromeritics Inc., Georgia, EEUU) que aplica la técnica BET multipunto (permite medir la superficie externa). Para el polvo comercial de alúmina la superficie específica obtenida es de 7,847 m²/g. Por lo tanto, el tamaño medio de partícula determinado a partir de las medida de superficie específica es de 0,192 μm. A partir de este valor y del calculado por el equipo Sedigraph, se calcula el factor de aglomeración de las partículas mediante:

$$F = \frac{d_m}{d_{BET}} \quad (3.3)$$

Lo deseable es disponer de un bajo factor de aglomeración, ya que un valor alto provoca heterogeneidades en el empaquetamiento de las partículas, un crecimiento anormal de grano y distribuciones heterogéneas de microporosidad, lo que provoca la presencia de inhomogeneidades en la estructura sinterizada. En el caso del polvo comercial de alúmina se obtiene un factor de aglomeración de $F = 2,97$ (cuanto más cercano a 1 es este valor, menor es el grado de aglomeración de las partículas). Este valor tan bajo indica que los polvos de alúmina están casi totalmente dispersos y poco aglomerados. Como este grado de aglomeración es muy bajo, no es necesario una etapa previa de molienda para reducir el tamaño de partícula de los polvos.

El tipo de fases cristalinas presentes en las partículas de alúmina influye en las propiedades microestructurales y ópticas de las estructuras realizadas mediante DIW. Por ello se deben determinar las fases cristalinas presentes, lo que se lleva a cabo mediante DRX.

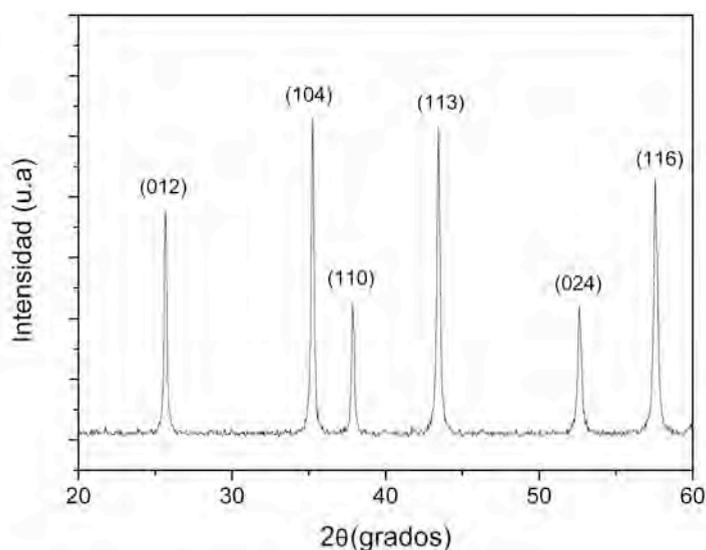


Figura 3.14: Difractograma del polvo de alúmina comercial.

En la figura anterior se observan seis picos bien definidos en los ángulos 2θ de $25,65^\circ$, $35,25^\circ$, $37,85^\circ$, $43,45^\circ$, $52,6^\circ$ y $57,55^\circ$, correspondientes a los planos (012), (104), (110), (113), (024) y (116), respectivamente. La aparición de estos picos de difracción confirma la presencia de una única fase cristalina, la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con parámetros de celda hexagonal: $a = 0,4758$ nm, $b = 0,4758$ nm y $c = 1,299$ nm. El tamaño de los cristales, estimado a partir de la ecuación de Scherrer (ecuación 2.4) para los picos de mayor intensidad (104) y (113) es de $40,89$ nm y $35,96$ nm, respectivamente.

3.2.3 Determinación de la cantidad óptima de dispersante en la tinta

La cantidad de dispersante Darvan 821A que se debe añadir a la suspensión se determina mediante un ensayo de sedimentación, que proporciona información cualitativa de la acción del dispersante en la suspensión [52, 53]. El ensayo consiste en el estudio de la floculación de la suspensión, durante un tiempo determinado, con diferentes contenidos de dispersante. El porcentaje de floculación se calcula con la ecuación:

$$F = h_f/h_o \quad (3.4)$$

siendo h_f la altura aparente de los sólidos después de sedimentar y h_o la altura de la suspensión antes de sedimentar.

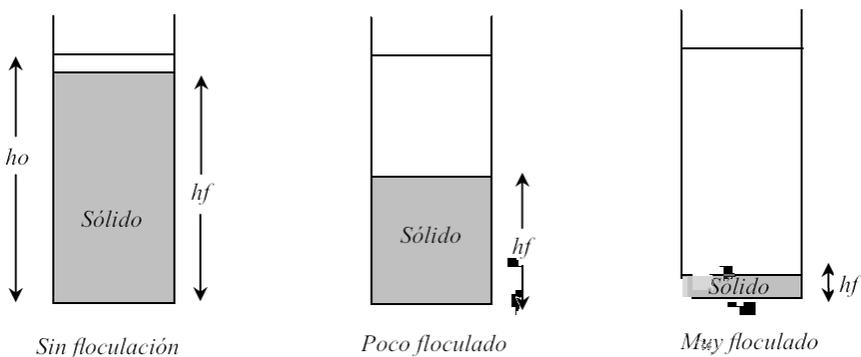


Figura 3.15: Diferentes situaciones de floculación que se pueden dar en una suspensión concentrada.

La suspensión que requiere un mayor tiempo de sedimentación es la más estable y por tanto, la que tiene la cantidad adecuada de dispersante. En este trabajo, los contenidos de dispersante evaluados son 0,5 %, 1,0 %, 1,5 % y 2 % en peso respecto al sólido y un porcentaje de sólidos de 5 % en volumen. El procedimiento seguido en este ensayo consiste en depositar en un vial una cantidad de agua y alúmina. A continuación, se añade el dispersante poco a poco para evitar que se aglutine bajo agitación magnética durante 2 minutos. Se somete la suspensión a ultrasonidos (Amplitud 90, ciclos de 1 s) durante 30 minutos (Ikasonic U200S, IKA Labortechnik, Alemania). Con esto se deshacen los posibles aglomerados que pueden permanecer en la suspensión y se permite que el dispersante actúe sobre la superficie de las partículas desaglomeradas. El período de aplicación de los ultrasonidos es el mínimo requerido para obtener suspensiones estables. Para tiempos inferiores a 30 minutos, las partículas de alúmina sedimentan de forma gradual en el fondo del recipiente, por lo que la suspensión pierde las propiedades que inicialmente presentaba. Una vez preparadas las suspensiones, todas con el mismo volumen inicial, se observa la evolución de la altura de la capa sedimentada de sólidos durante 15 días, lo que indica el porcentaje de floculación experimentado por cada una de las suspensiones.

En la siguiente figura se muestra la evolución de la floculación en función del tiempo de sedimentación para la suspensión sin dispersante y para las suspensiones con los diferentes contenidos de dispersante.

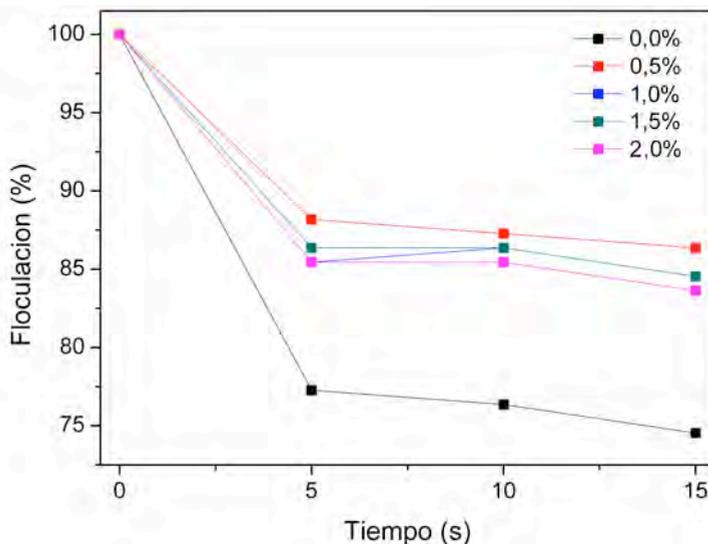


Figura 3.16: Variación de la floculación de la suspensión de alúmina para los diferentes contenidos de dispersante.

En la gráfica anterior se observa que la muestra con un 0,5 % en peso de dispersante, es la que presenta un mayor porcentaje de floculación y a la vez una menor cantidad de sedimento. De estos resultados se concluye, que el contenido de dispersante que garantiza la estabilidad temporal de las suspensiones de alúmina es del 0,5 % en peso.

Para comprobar la estabilidad coloidal, se realizan medidas del potencial zeta para las suspensiones con dispersante de 0,5 % en peso y sin dispersante. La medida del potencial zeta se realiza mediante el equipo Zetasizer Nano-Zs (Malvern Instruments, UK). Este equipo mide el potencial zeta a través del cálculo de la movilidad electroforética aplicando la ecuación de Henry. Para la medida del potencial zeta se preparan las suspensiones del mismo modo que en la prueba de sedimentación, pero más diluidas (1:1000). El resultado para el potencial zeta en la suspensión de alúmina sin dispersante es de -18,7 mV. Como resultado de añadir el dispersante se observa un aumento del potencial zeta hasta -53,3 mV, por lo que se concluye que el uso del dispersante 0,5 % en peso es adecuado para preparar las suspensiones de alúmina, ya que aumenta la estabilidad de la suspensión.

3.2.4 Síntesis de la tinta de Al_2O_3

La síntesis de las suspensiones acuosas de Al_2O_3 se lleva a cabo en las siguientes etapas:

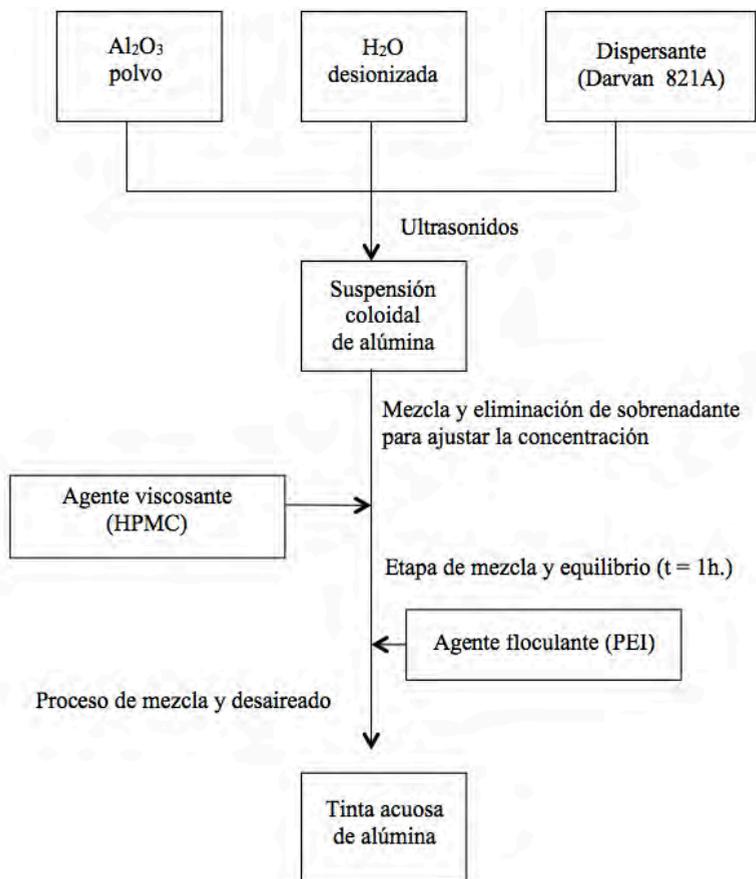


Figura 3.17: Diagrama de flujo de la síntesis de la tinta de alúmina.

1. Una vez determinado el porcentaje de dispersante necesario para obtener una suspensión estable, se dispersan las partículas de alúmina en agua y dispersante. Para conseguir una buena distribución del dispersante sobre las partículas de alúmina, se prepara una suspensión con un 30 % vol. de alúmina, valor que se determina a partir del grado de empaquetamiento de las partículas de alúmina. Partiendo de esta fracción en volumen, se determinan las cantidades necesarias de

agua, dispersante y alúmina. Se emplean 92,31 g de polvo de alúmina, 53,8 mL de H_2O desionizada y 1,3 mL de dispersante. Una vez mezclados los componentes, la suspensión se somete a ultrasonidos (Amplitud 90, ciclos de 1 s) durante 30 minutos.

2. A continuación se aproxima la concentración de alúmina en la tinta a un valor próximo al óptimo para la extrusión con agujas del 200 μm de diámetro. Este valor se encuentra para suspensiones acuosas entorno al 45 - 55 % en volumen de sólido [35, 54]. Para ello se elimina parte del agua contenida en la suspensión, centrifugando a 2500 rpm durante 15 minutos en una centrífuga (Kokusan H-900, Kokusan Co. Ltd., Japón), hasta ajustar la fracción en volumen de alúmina a un 48 % vol.

% vol. Al_2O_3	% vol. H_2O y Darvan 821A	Volumen final de H_2O (mL)	Volumen sobrenadante (mL)
48	52	25	28,8

Tabla 3.10: Cantidades de los componentes de la tinta de alúmina.

3. Una vez ajustada la concentración de alúmina, se mezclan los componentes en una mezcladora orbital Thinky ARE-250 (Thinky, Japón) a 2000 rpm durante 3 minutos.

4. Para determinar la cantidad de viscosante (HPMC) que se debe añadir a la tinta, se realizan las curvas de viscosidad de la suspensión de alúmina con distintos porcentajes de HPMC respecto al contenido en polvo de alúmina. De esta forma se determina que cantidad de HPMC es la óptima, ya que un exceso de viscosante aumenta la tendencia de la tinta a atascarse en la aguja. Las cantidades de viscosante se expresan en porcentaje en peso respecto al peso de alúmina. Una vez incorporado en la suspensión, se mezclan los componentes de la suspensión a 2000 rpm durante 1,5 min y a continuación se deja reposar durante 1 hora (tiempo de equilibrio, para que se produzca la relajación total de la cadena polimérica del HPMC).

% peso de HPMC	Masa HPMC (mg)
0,13	115,39
0,25	230,78
0,37	346,16

Tabla 3.11: Cantidades de viscosante HPMC.

Los ensayos reológicos se realizan con el equipo descrito en el capítulo 1. Se utiliza como sistema de medida la geometría de platos paralelos lisa (PU20, diámetro de 20 mm) y una trampa de disolvente para minimizar la evaporación de agua durante el tiempo de medición, lo que modificaría las propiedades reológicas de la tinta. La separación entre los platos para todas las mediciones es de 1 mm, tomando como mínimo un valor que es 30 veces el tamaño medio de partícula. Entre los posibles sistemas de medida, se utiliza el sistema platos paralelos ya que es el más adecuado debido a las propiedades de la tinta (no homogénea con partículas). Para la calibración del reómetro se realizan medidas oscilatorias y de viscosidad sobre un patrón reológico estándar certificado. Obteniéndose en todos los casos resultados dentro de las especificaciones. Para ello se utiliza un elastómero, el polidimetilsiloxano (PDMS), que es un líquido no newtoniano que presenta un comportamiento viscoelástico. Las medidas se realizan por triplicado para cada variable ensayada.

Antes de cada medida, la tinta se coloca en la geometría de ensayo y se somete durante 1 minuto a una velocidad de deformación de 1 s^{-1} y a continuación se deja en equilibrio durante 10 minutos. Este tiempo de reposo es necesario para que se produzca una recuperación de la estructura original de la tinta, la cual se ve afectada por la colocación de ésta en el sistema de medida. La historia de esfuerzo de las suspensiones en la determinación de los estudios dinámicos es muy importante ya que una cantidad infinitesimal de tensión siempre ocurre en el manejo de las suspensiones. Esta dependencia se hace más significativa para suspensiones sumamente concentradas donde las interacciones entre los componentes de la suspensión son notables [55, 56]. Se debe aplicar una velocidad

de deformación baja, ya que valores altos puede provocar la difusión de las partículas que forman la suspensión [57].

Para determinar las curvas de viscosidad, se someten las tintas con diferentes contenidos de HPMC a un barrido de velocidad de deformación desde 0 a 50 s⁻¹.

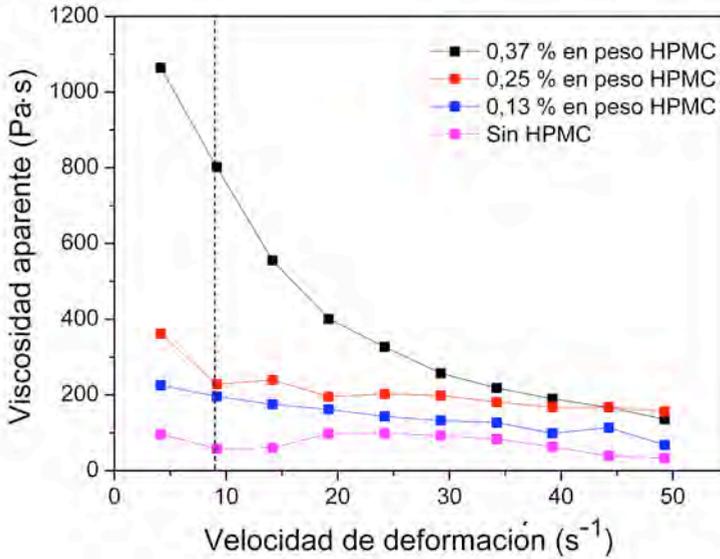


Figura 3.18: Evolución de la viscosidad con la velocidad de deformación para diferentes cantidades de HPMC.

A continuación se determina el valor de la viscosidad relativa para cada contenido de HPMC a una baja velocidad de deformación de 9 s⁻¹. La viscosidad relativa se calcula a partir de:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{ap}}{\eta_{sol}} \quad (3.5)$$

donde η_{ap} es la viscosidad aparente de la tinta y η_{sol} la viscosidad del disolvente, que en este caso la viscosidad del agua es $\eta = 0,001$ mPa·s.

Los resultados se muestran en la Figura 3.19 donde se observa que hasta un valor de 0,13 % en peso de HPMC, la viscosidad relativa permanece aproximadamente constante. Para mayores cantidades de HPMC, se obtienen valores muy altos de viscosidad, lo que impediría la fluidez de la tinta a través de las agujas.

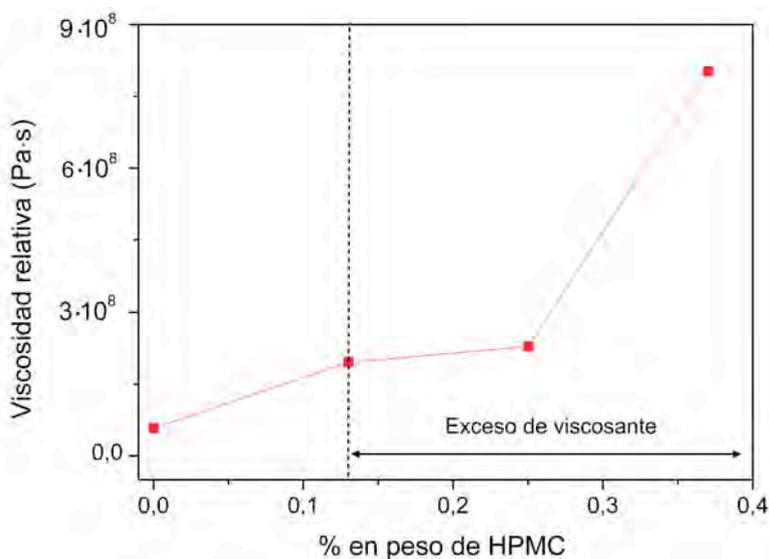


Figura 3.19: Variación de la viscosidad relativa con diferentes contenidos de HPMC.

Para comprobar este efecto se realiza un ensayo dinámico mediante un barrido de esfuerzo para la suspensión con un 0,25 % en peso de HPMC. El ensayo se realiza a una frecuencia constante de $f = 1$ Hz, variando el esfuerzo cortante desde 0 a 4 Pa.

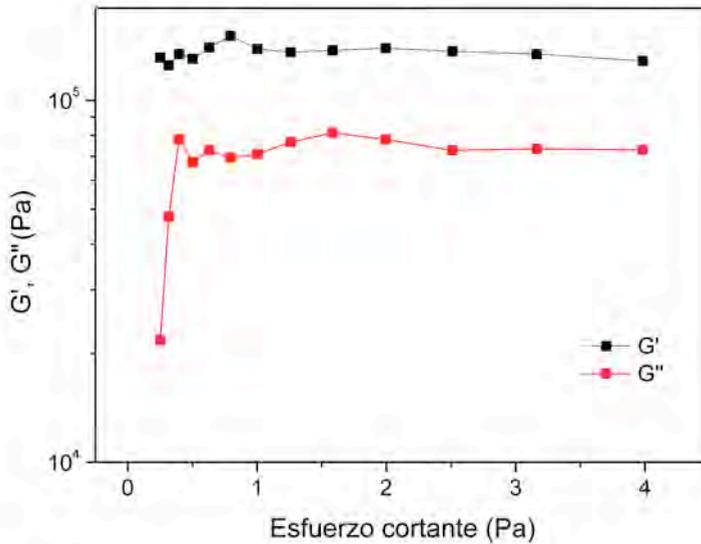


Figura 3.20: Barrido de esfuerzo para la tinta de alúmina con 0,25 % en peso de HPMC.

En la figura anterior se observa que el módulo elástico G' es mucho mayor que el viscoso G'' , por lo que a cualquier valor de esfuerzo domina la componente elástica. Las características observadas y el alto valor de elasticidad indican que el porcentaje óptimo de adición de la HPMC para la tinta de alúmina debe ser de 0,13 % en peso.

5. Finalmente se añade el agente gelificante PEI en relación $6,3 \cdot 10^{-3}$ mL por mL de alúmina, que se corresponde con un volumen de 0,145 mL y se somete la tinta a 2000 rpm, durante 3 minutos en la mezcladora orbital.

6. Una vez realizada la mezcla final, se somete la tinta a varios ciclos de agitación en la mezcladora orbital a 2000 rpm durante 3 minutos, hasta obtener una suspensión con la homogeneidad adecuada. Esta mezcladora orbital tiene la ventaja de que permite desalear la muestra, lo que favorece la eliminación de las burbujas de aire que se forman durante el proceso de mezcla, con ello se mejora la eficacia y calidad de las tintas. Este ciclo de desalear es de 500 rpm durante 2 minutos. En la

siguiente figura se observa el resultado de la tinta de Al_2O_3 una vez mezclada y desaireada. La tinta es totalmente homogénea y no presenta aglomerados.



Figura 3.21: Tinta de alúmina antes (izquierda) y después de realizar la etapa de mezcla (derecha).

3.2.5 Determinación de la composición óptima de la tinta

Existen varios modelos que relacionan la concentración de sólidos (ϕ) con la viscosidad de una suspensión. Estos modelos están basados en estudios teóricos de colisiones moleculares. En un sistema de esferas rígidas a muy baja fracción de volumen ($\phi \ll 0,01$), la viscosidad relativa puede predecirse mediante la relación de Einstein [58]:

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5 \cdot \phi \quad (3.6)$$

Esta relación es válida únicamente cuando una suspensión es diluida, de manera que no admite que exista interacción entre las partículas, por lo que su intervalo de validez, no es aplicable a suspensiones concentradas. En el caso de suspensiones más concentradas ($\phi < 0,2$), el efecto de la interacción se puede describir mediante la ecuación de Batchelor:

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5 \cdot \phi + 6,2 \cdot \phi^2 \quad (3.7)$$

Existen modelos matemáticos que se adaptan a sistemas altamente concentrados como son los modelos de Eilers, Mooney, Maron-Pierce o de Krieger-Dougherty. De todos ellos, el modelo que más se ajusta a la situación de una suspensión concentrada sometida a elevadas velocidades de deformación es el de Krieger-Dougherty [59, 60]:

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-K \cdot \phi_{max}} \quad (3.8)$$

donde η_{rel} es la viscosidad relativa, K el factor hidrodinámico (depende de la forma de las partículas), ϕ la fracción volumétrica de sólidos y ϕ_{max} la carga crítica. Esta ecuación es válida siempre y cuando no ocurran interacciones de otro tipo que no sean hidrodinámicas. En el caso de esferas uniformes el factor K es igual a 2,5, sin embargo, como la mayoría de las suspensiones cerámicas no están compuestas de esferas uniformes, el modelo de Krieger-Dougherty debe modificarse cambiando el factor exponencial: $\phi_{max} \cdot K$ por un valor general n , que indica cuánto se desvían las partículas de la forma esférica.

En la Figura 3.22, se observa como varía la viscosidad con la fracción volumétrica de sólidos para una suspensión concentrada. Inicialmente, la suspensión muestra un comportamiento newtoniano, donde la viscosidad es constante e independiente de la cantidad de sólidos. A continuación, aparece una zona donde a medida que el contenido de sólidos aumenta, la viscosidad también aumenta, hasta llegar a la zona de transición de un comportamiento pseudoplástico a dilatante. En la zona dilatante, se produce un aumento brusco de la viscosidad, que se corresponde con la máxima concentración posible de partículas sólidas que puede existir en la suspensión: carga crítica ϕ_{max} .

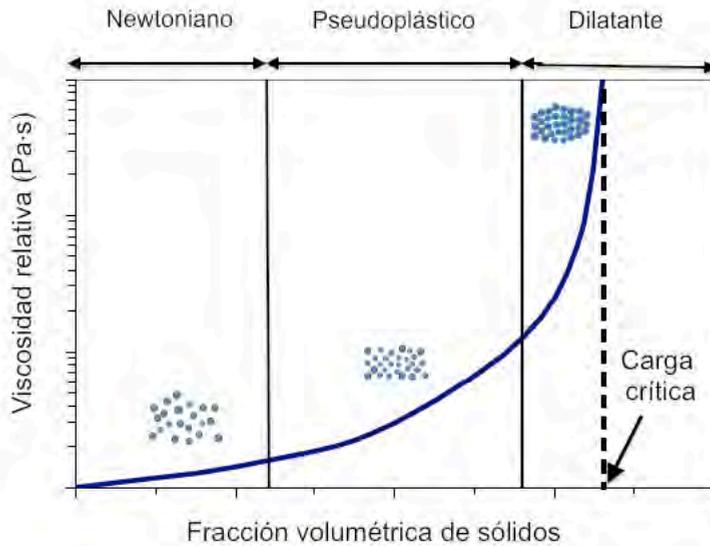


Figura 3.22: Variación de la viscosidad relativa con el contenido de sólidos.

Para las tintas que se utilizan en DIW, es necesario que la viscosidad sea lo suficientemente baja para permitir el flujo de la tinta a través del inyector, y a la vez deben tener la consistencia suficiente para que la estructura fabricada mantenga su forma. Esta composición se corresponde a valores inferiores a la carga crítica, ya que esta cuantifica el volumen máximo de partículas que puede contener una suspensión, es decir, la concentración máxima a partir de la cual es imposible que la tinta fluya. Para la composición óptima de extrusión, todos los huecos entre las partículas deben estar rellenos de ligante, de esta forma, se produce un buen contacto entre las partículas, lo que asegura que las estructuras mantengan su forma durante la fabricación y posterior tratamiento térmico. Por el contrario, cuando la fracción volumétrica de sólidos es muy alta, la viscosidad es muy elevada (Figura 3.23), y si hay un exceso de sistema ligante, existe una situación que resulta desfavorable ya que genera defectos y una excesiva contracción durante la sinterización.

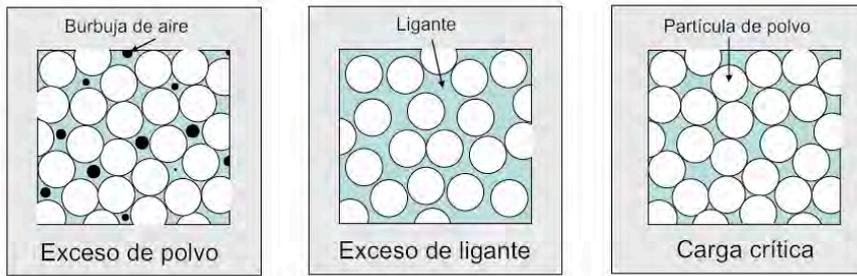


Figura 3.23: Posibles situaciones entre los componentes de una suspensión cerámica.

La dependencia de la viscosidad con la fracción en volumen de alúmina se emplea para determinar el contenido óptimo de extrusión. Para estudiar esta dependencia se preparan suspensiones con distinto contenido de alúmina: 48, 49, 50, 51 y 52 % vol. Para ello, se evapora el agua de la tinta de alúmina preparada inicialmente al 48 % vol., y una vez ajustada la concentración, se homogeneiza la tinta en la mezcladora orbital a 2000 rpm durante 3 minutos. En la siguiente tabla se indica la composición de cada una de las tintas ensayadas.

% vol. Al_2O_3	% vol. H_2O y Darvan 821A	Volumen final de H_2O (mL)
48	52	25
49	51	24,02
50	50	23,08
51	49	22,18
52	48	21,30

Tabla 3.12: Suspensiones ensayadas para determinar composición óptima de extrusión.

Las curvas de viscosidad se realizan para un barrido de la velocidad de deformación ($0 - 50 \text{ s}^{-1}$) para las diferentes fracciones volumétricas.

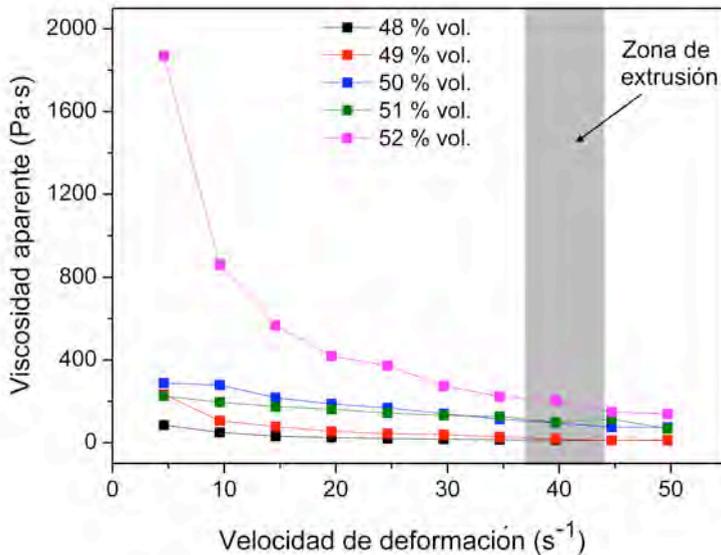


Figura 3.24: Viscosidad aparente en función de la velocidad de deformación, para tintas con diferentes contenidos de alúmina.

En la gráfica anterior se observan dos zonas bien diferenciadas. A bajas velocidades de deformación, la viscosidad disminuye con respecto a la velocidad de deformación, y a altas velocidades, permanece prácticamente constante como ocurre en los fluidos newtonianos. Esta tendencia es propia de un fluido no newtoniano pseudoplástico. Cuando este tipo de fluidos se encuentran en reposo, la viscosidad es alta, lo que evita la sedimentación de las partículas, mientras que si se someten a un barrido de velocidad, su viscosidad disminuye (zona de flujo) [59, 61]. Este comportamiento es el idóneo para la técnica de DIW, ya que durante el paso de la tinta a través de la aguja, se registran altas velocidades de deformación y conviene que la viscosidad sea baja para facilitar el flujo. Por el contrario, un comportamiento dilatante, en el que la viscosidad aumenta a medida que se incrementa la velocidad de deformación no es adecuado para utilizar en DIW, porque se produce la separación de los componentes de la tinta (partículas, disolvente y ligantes) y como consecuencia un posible atasco de la aguja.

Este tipo de curvas de viscosidad pueden explicarse en términos de interacciones entre partículas de la suspensión. A velocidades de deformación bajas, las fuerzas electroestáticas de la suspensión son muy superiores a las originadas por el sensor del reómetro, por lo que la suspensión es lo suficientemente rígida como para soportar el efecto hidrodinámico de éste. Sin embargo, a medida que aumenta la velocidad de deformación, la fuerza hidrodinámica va superando a las fuerzas electroestáticas, por lo que la estructura de la tinta comienza a destruirse dando lugar a un comportamiento pseudoplástico.

A continuación se determina la viscosidad relativa para cada una de las fracciones en volumen de alúmina, a una velocidad de deformación de 40 s^{-1} (valor que entra dentro de los habituales en este proceso de extrusión con agujas de diámetro $200 \mu\text{m}$). La viscosidad relativa se determina aplicando la ecuación 3.5, teniendo en cuenta que la viscosidad del agua es $\eta = 0,001 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. En la siguiente figura se muestran los valores de la viscosidad relativa en función de la fracción en volumen de alúmina, así como la curva resultante de ajustar estos datos al modelo de Krieger-Dougherty.

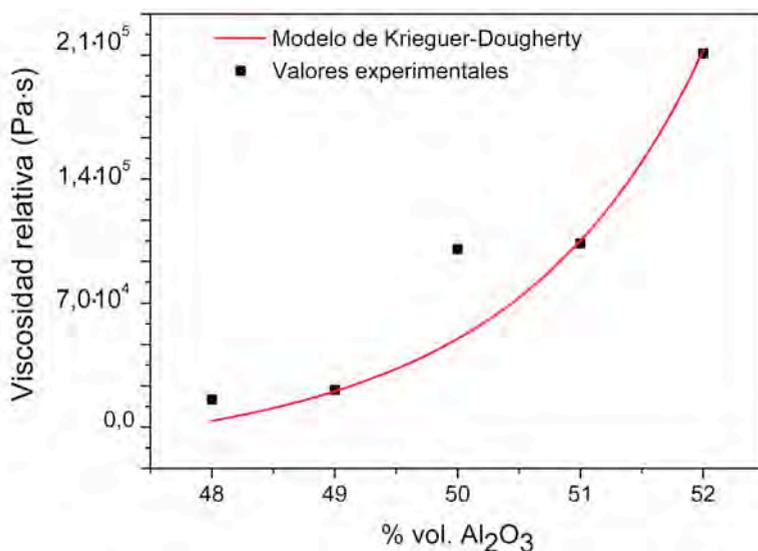


Figura 3.25: Viscosidad relativa en función del contenido de alúmina para una velocidad de deformación de 40 s^{-1} . La curva roja es el resultado del ajuste al modelo de Krieger-Dougherty.

Se realiza un ajuste a la ecuación de Krieger-Dougherty (ecuación 3.8) para determinar la carga crítica. Este valor de carga crítica da una idea del rango aproximado de fracción volumétrica de alúmina óptima, cuyo valor exacto se determina experimentalmente mediante pruebas de fluidez. Los valores de los parámetros de ajuste del modelo de Krieger-Dougherty se recogen en la siguiente tabla.

Tinta	ϕ_{max} (% vol.)	n	R^2
Al_2O_3	62,98	6,99	0,908

Tabla 3.13: Parámetros de ajuste a la ecuación de Krieger-Dougherty.

El valor del parámetro R^2 indica la buena correlación existente entre los resultados experimentales y la ecuación de Krieger-Dougherty. El elevado valor del parámetro n indica una desviación de la forma esférica de las partículas constituyentes de la tinta. En cuanto al parámetro carga crítica (ϕ_{max}), éste indica que la composición óptima de la tinta es menor del 62,98 % vol. Este alto valor de carga crítica está en concordancia con lo obtenido por otros autores que utilizan suspensiones acuosas de alúmina [62]. Como se observa en la Figura 3.25, la zona próxima a la transición de pseudoplástico a dilatante se encuentra entorno al 49 - 50 % vol., y este es el rango de fracción volumétrica de las tintas, que debe ser evaluado para determinar su composición óptima.

3.2.6 Inyectabilidad de la tinta

Para establecer qué contenido de alúmina es el que permite extruir la tinta a través de la agujas de diámetro 200 μm y fabricar la estructura a una determinada velocidad, se realiza un ensayo de fluidez. Se debe tener en cuenta el hecho de que la velocidad de salida de la tinta a través de la aguja, debe coincidir con la velocidad de traslación de la aguja que se controla con el software del equipo de DIW.

En este ensayo se aplican diferentes presiones de extrusión a la tinta por medio de aire comprimido, observándose como varía el flujo volumétrico. Este flujo volumétrico se mide a partir del caudal Q , que representa la relación entre el volumen inyectado y el tiempo de inyección, y que se determina pesando la muestra que se extruye en un tiempo determinado de 2 minutos. Para comprobar que el flujo volumétrico está dentro de los parámetros de fabricación, el valor de la velocidad puede ser calculada a partir del flujo volumétrico y de la sección de la aguja:

$$Q = v \cdot 0,25 \cdot \pi \cdot D^2 \quad (3.9)$$

De este modo, se garantiza una composición óptima de la tinta, y que los parámetros de fabricación están dentro del rango que proporciona el dispositivo inyector. El material y las condiciones de ensayo utilizadas son:

- Jeringa de longitud 73 mm y diámetro de 11,1 mm
- Aguja de diámetro: $D = 200 \mu\text{m}$ y longitud $L = 12,70 \text{ mm}$
- Rango de presiones de extrusión: 0 - 49 bar
- Rango de velocidades de fabricación: 0 - 10 mm/s

En la siguiente figura se muestra el flujo volumétrico en función de la fracción volumétrica de alúmina (49 y 50 % vol.) para diferentes presiones de extrusión.

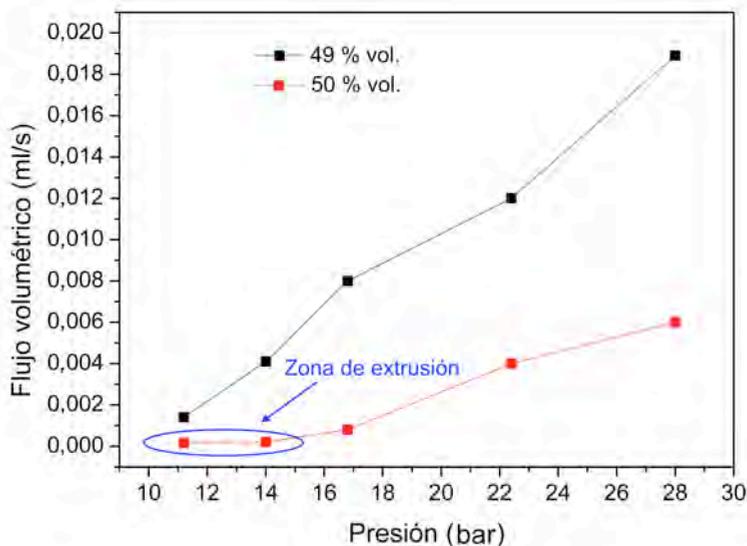


Figura 3.26: Evolución del flujo volumétrico frente a la presión de extrusión para la tinta de alúmina con diferentes contenidos (49 y 50 % vol.).

Como se observa en la gráfica anterior, para ambas fracciones se produce un aumento del flujo volumétrico con la presión de extrusión y como cabría esperar, cuanto menor es la fracción volumétrica de alúmina mayor es el flujo volumétrico. El contenido óptimo de alúmina es del 50 % vol. para una presión de extrusión de 14 bar, ya que para valores inferiores los filamentos no resultan suficientemente homogéneos.

3.2.7 Evaluación reológica de la tinta para la fabricación de estructuras de Al_2O_3 mediante DIW

Una vez determinada la composición óptima de la tinta, se caracteriza reológicamente, para determinar si es posible realizar estructuras 3D homogéneas y estables mediante DIW. También se comprueba si la tinta presenta comportamiento pseudoplástico, ya que como se comentó en el apartado 1.3.1 este comportamiento es el más adecuado para extruir este tipo de tinta (suspensión coloidal con partículas) a través de agujas de diámetro micrométrico [63].

A) Ensayos reológicos en estado estacionario

A1) Caracterización del comportamiento de flujo

Una vez calculado el contenido de alúmina óptimo para la extrusión, se ajustan las curvas de viscosidad y de flujo obtenidas en el apartado anterior. De este modo se puede comprobar que tipo de comportamiento reológico presenta la tinta. En la siguiente figura se representa la curva de flujo de la tinta con el contenido óptimo de alúmina para ser extruida a través de las agujas de $200\ \mu\text{m}$.

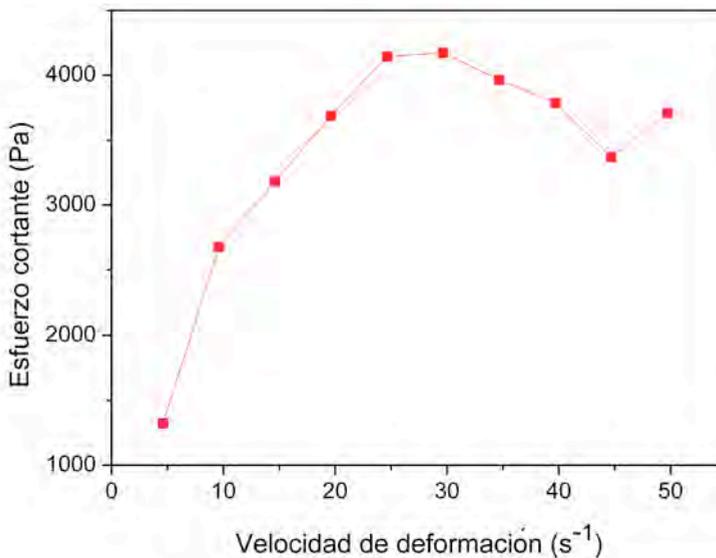


Figura 3.27: Curva de flujo de la tinta de alúmina (50 % vol.).

La curva de flujo que exhibe la tinta de alúmina es representativa de un comportamiento pseudoplástico fluidificante (*shear-thinning*), según el cuál el aumento del esfuerzo cortante consigue desestructurar progresivamente la tinta. A velocidades de deformación elevadas se produce un ligero descenso en la pendiente de la curva. Esto es debido a que la muestra sobresale de la geometría de ensayo por efecto del deslizamiento de la tinta con el sensor (*wall-slip*). De acuerdo con las características de la tinta (suspensión con partículas), una posible solución a este

problema sería el uso de sensores tipo plato paralelo de superficie rugosa [64]. Al no disponer de este tipo de sensor, es conveniente delimitar el rango de velocidades de deformación que se desea ajustar, para evitar errores por el cambio de pendiente.

Los datos experimentales de la viscosidad aparente de la tinta de alúmina (50 % vol.) se correlacionan mediante los modelos reológicos de la ley de la potencia, Moore, Sisko, Casson y Bingham. En la Figura 3.28 solamente se muestran los ajustes correspondientes a los modelos de Moore y Sisko, ya que como indican sus coeficientes de correlación, son las más satisfactorios. En la Tabla 3.14 se muestran los parámetros obtenidos en cada modelo.

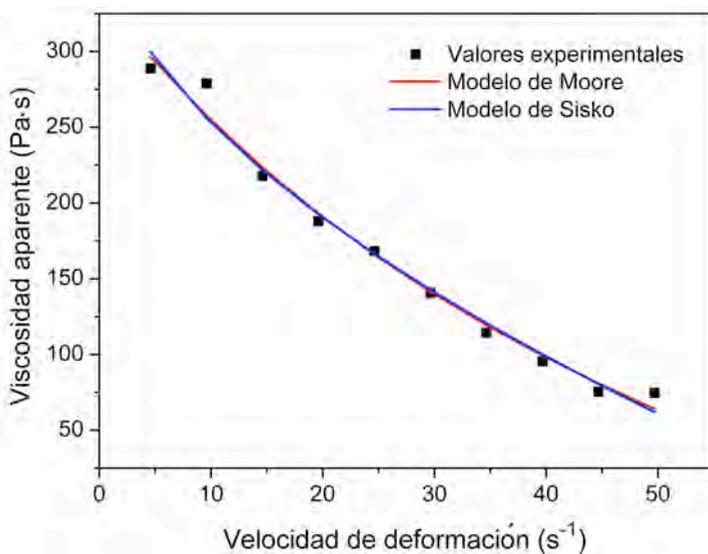


Figura 3.28: Ajuste de los modelos a la curva de viscosidad de la tinta de alúmina (50 % vol.).

Modelo matemático	Parámetros de ajuste	Coefficientes de ajuste
Ley de la potencia	$n = 0,384$ $k = 990,9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	$R = 0,846$ $R^2 = 0,716$
Newtoniano	$\eta = 36,95 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	$R = 0,644$ $R^2 = 0,415$
Casson	$k_I = 0,029 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $\sigma_y = 694,5 \text{ Pa}$	$R = 0,661$ $R^2 = 0,437$
Moore	$\eta_\infty = -319,6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $\eta_0 = 336,9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $k = 0,014 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	$R = 0,993$ $R^2 = 0,987$
Bingham	$\eta_B = 36,52 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $\sigma_y = 2,4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$	$R = 0,643$ $R^2 = 0,414$
Sisko	$n = -0,554$ $k_2 = -37,35 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $\eta_\infty = 386,6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	$R = 0,992$ $R^2 = 0,983$

Tabla 3.14: Parámetros resultantes de ajustar la curva de viscosidad a los modelos matemáticos.

En la tabla anterior se muestra el valor del índice de flujo n y sus correspondientes coeficientes de correlación y de determinación. El valor de $n < 1$, confirma el comportamiento pseudoplástico de la tinta de alúmina. El índice toma valores alejados de la unidad, por lo que el grado de pseudoplasticidad es realmente alto. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores que utilizan suspensiones acuosas de partículas cerámicas y confirman el comportamiento de la viscosidad respecto a la concentración [65-67]. De acuerdo con los coeficientes de correlación, el modelo de Moore y el de Sisko son los que reproducen los datos experimentales con el coeficiente de correlación más alto. Estos modelos se reconocen como una función útil para describir materiales pseudoplásticos en un amplio rango de velocidad de deformación (bajo, medio y alto) [68].

Se concluye que la tinta de Al₂O₃ (50 % vol.) presenta un comportamiento no newtoniano independiente del tiempo, tipo pseudoplástico y se ajusta al modelo matemático de Moore y Sisko.

A2) Determinación del umbral de fluencia

Las suspensiones cerámicas formadas por partículas, presentan frecuentemente umbral de fluencia, que es el valor de esfuerzo mínimo necesario para que la tinta empiece a fluir, por lo que resulta de interés disponer de un valor aproximado de dicho parámetro. Para realizar este ensayo se aplica un esfuerzo cortante que va desde 0,1 a 200 Pa. La Figura 3.29 muestra la curva de la viscosidad aparente frente al esfuerzo cortante, para la tinta de alúmina (50 % vol.).

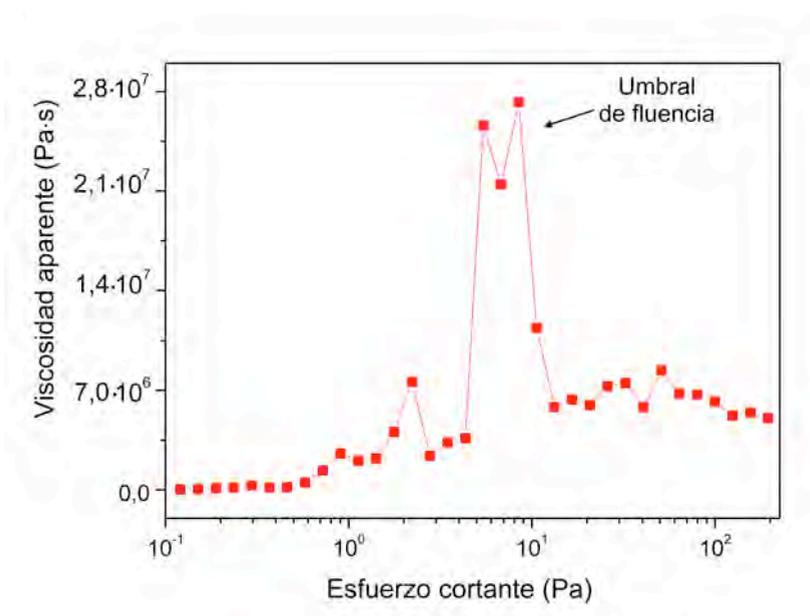


Figura 3.29: Curva de viscosidad aparente frente al esfuerzo cortante para la tinta de alúmina (50 % vol.).

En la curva anterior se observa un cambio de pendiente a partir de un esfuerzo cortante de 7,495 Pa lo que corrobora que la tinta presenta un punto de umbral de fluencia. A partir de este valor de umbral, la pendiente es muy pronunciada, lo que indica la uniformidad del sistema.

A3) Determinación del tiempo de gelificación

Para evitar que la tinta gelifique durante la etapa de extrusión con el consiguiente atasco en la aguja, es necesario tener un control preciso de su tiempo de gelificación. Este se determina a partir de las curvas de viscosidad de la tinta determinadas a distintos tiempos desde que se mezcla la tinta (0, 30, 60, 90 y 120 min), tomando como tiempo 0, tres minutos después de mezclarla. De esta forma, se evalúa como cambia la viscosidad de la tinta con el paso del tiempo, y se determina cuando se produce la gelificación de la tinta, que se corresponde con un aumento brusco de viscosidad. Los ensayos se realizan mediante un barrido de velocidad de 0 a 30 s^{-1} .

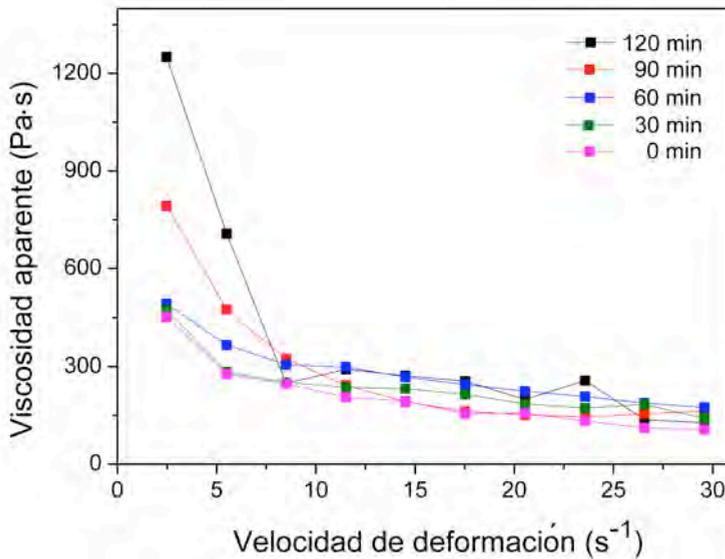


Figura 3.30: Curvas de viscosidad de la tinta de alúmina (50 % vol.) a diferentes tiempos.

En estas curvas, se observa en general para todo el rango de velocidades, que la viscosidad aumenta con el tiempo. Para estudiar la dependencia de la viscosidad con el tiempo de medida, se representa la viscosidad a baja velocidad de deformación (5 s^{-1}) frente al tiempo de medida. Se toma un valor de baja velocidad para evitar cambios estructurales en la tinta debido a la cizalla.

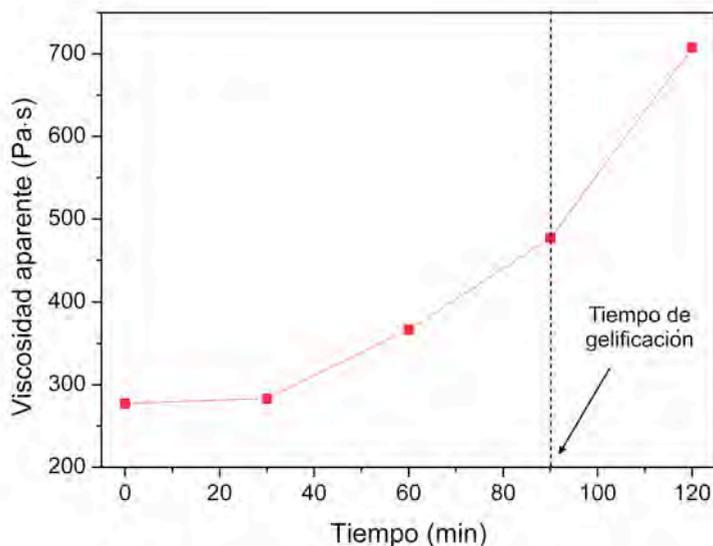


Figura 3.31: Variación de la viscosidad aparente de la tinta de alúmina (50 % vol.) con el tiempo.

Los resultados obtenidos indican el efecto del tiempo sobre la viscosidad de la tinta, encontrándose que la viscosidad aparente cambia bruscamente de 476,9 a 707,5 Pa·s al cabo de 90 minutos, que se corresponde con el inicio de la gelificación de la tinta.

B) Ensayos dinámicos u oscilatorios

B1) Barrido de esfuerzo

Este tipo de estudio se lleva a cabo en las suspensiones que muestran un comportamiento pseudoplástico o plástico. Se analizan las zonas donde el módulo elástico G' no sufre grandes cambios, es decir, donde presenta comportamiento constante frente a las variaciones de deformación (región RVL). Para determinar esta región, se realizan pruebas de cizallamiento oscilatorio de baja amplitud, a una frecuencia constante de $f = 1$ Hz, variando el esfuerzo cortante de 0 a 400 Pa y en un tiempo de 300 segundos. En la Figura 3.32 se muestra la dependencia del módulo elástico G' en función del esfuerzo cortante.

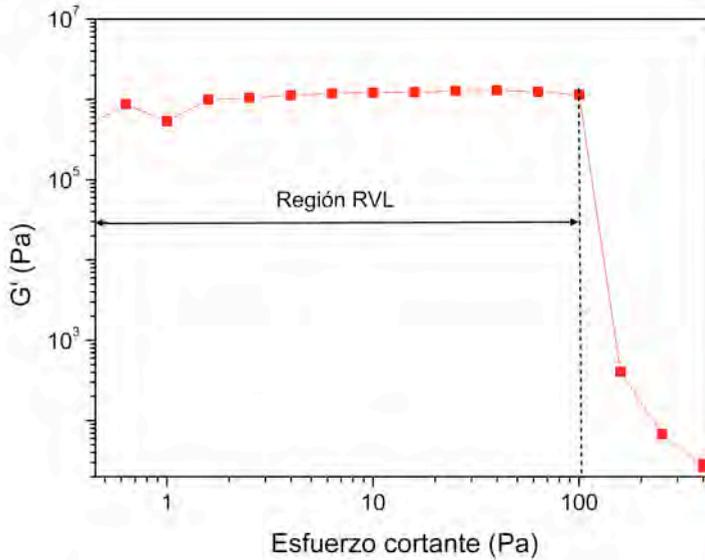


Figura 3.32: Barrido de esfuerzo para la tinta de alúmina (50 % vol.).

Como muestra la figura anterior, el módulo elástico G' presenta una tendencia y un punto de inflexión bien definidos, es decir, una región RVL en la cual G' es constante en un amplio rango de esfuerzo, después del cual hay una discontinuidad y a partir del cual G' varía proporcionalmente con el esfuerzo cortante. La región RVL está comprendida desde 0 hasta 100 Pa.

B2) Barrido de frecuencia

La dependencia de los módulos elástico G' y viscoso G'' y del ángulo de fase con respecto a la frecuencia se realiza dentro de la región RVL. Con el fin de operar dentro de la región RVL, se utiliza un esfuerzo cortante de 2 Pa y se realiza un barrido de frecuencia f entre 0,1 y 10 Hz. Los datos experimentales de los módulos elástico G' y viscoso G'' y del ángulo de fase en función de la frecuencia se presentan en la siguiente figura.

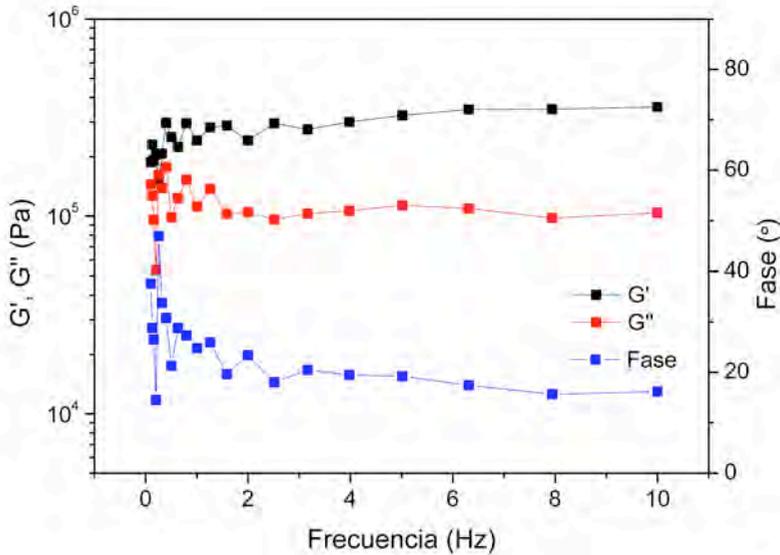


Figura 3.33: Barrido de frecuencia de la tinta de alúmina (50 % vol.) aplicando un esfuerzo cortante de 2 Pa.

Existe una cierta dependencia variable de G' y G'' con respecto a la frecuencia. A bajas frecuencias (0,01 - 0,2 Hz), los módulos G' y G'' disminuyen. La disminución de G' a bajas frecuencias indica la ausencia de ligaduras cruzadas entre las cadenas de macromoléculas. A frecuencias intermedias (0,2 - 1 Hz), los dos módulos son prácticamente independientes de la frecuencia, por lo que dicha región equivale a una relajación muy pequeña, siendo el comportamiento casi elástico. A altas frecuencias (1 - 10 Hz), G' comienza a aumentar, mientras que G'' permanece constante. Además, el módulo elástico G' es mayor que el módulo viscoso G'' , lo que indica el dominio de la respuesta elástica sobre la respuesta viscosa ($G' > G''$). En esta región se producen entrelazamientos físicos de las cadenas poliméricas de la tinta que causan un aumento de la elasticidad del sistema. Este tipo de comportamiento también es observado por otros autores en trabajos con suspensiones acuosas de alúmina [69, 70].

A altas frecuencias, la respuesta viscoelástica de la tinta de alúmina se puede ajustar a un comportamiento del tipo potencial: $G'(w) \sim G''(w) \sim w^j$. Esta correlación de tipo potencial con la frecuencia está asociada al comportamiento elástico o viscoso de la tinta, donde el parámetro de ajuste j indica el comportamiento viscoelástico de ésta. La Figura 3.34 muestra este ajuste, cuyos parámetros aparecen reflejados en la Tabla 3.15.

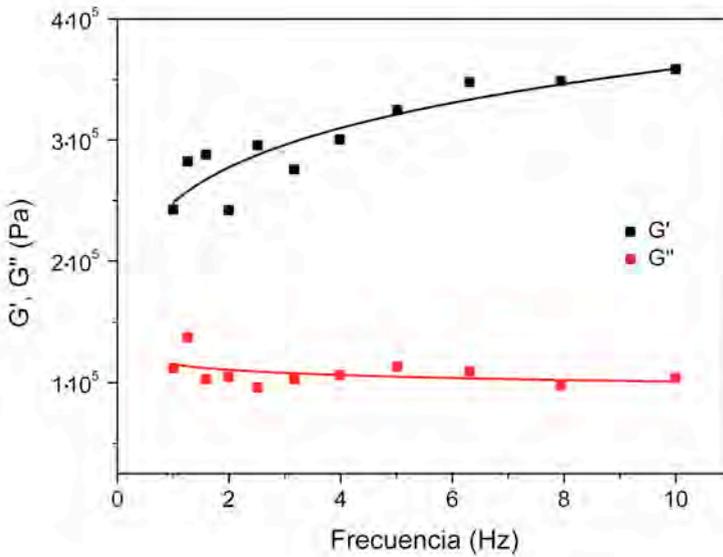


Figura 3.34: Ajuste de los módulos elástico G' y viscoso G'' a altas frecuencias (1 - 10 Hz).

Módulos viscoelásticos	Parámetro j	R^2
G'	0,159	0,783
G''	-0,057	0,082

Tabla 3.15: Parámetros obtenidos del ajuste potencial.

Según los datos obtenidos, el módulo elástico G' sigue un comportamiento potencial creciente, con un parámetro j propio de una suspensión con características

entre un gel y un sólido. El bajo valor de R^2 para el módulo viscoso G'' , demuestra que para esta tinta, este módulo no se ajusta bien al modelo potencial, por lo que no es interpretable el resultado obtenido para el parámetro j .

En la Figura 3.34 se puede observar el ángulo de fase para la tinta de alúmina. A bajas frecuencias, el ángulo de fase presenta un ligero descenso, que se atribuye a la gelificación de la tinta. A valores intermedios y altos de frecuencia, el ángulo de fase permanece constante. En todo el rango de frecuencias, los valores del ángulo de fase son inferiores a 45° , lo que indica que el comportamiento es típicamente elástico.

B3) Barrido de tiempo

La evolución dinámica del módulo elástico G' se estudia a partir de una barrido de tiempo desde 0 hasta 300 s, para observar los cambios estructurales que ocurren en la tinta con el tiempo. Este barrido de tiempo se realiza a un esfuerzo cortante constante de 1 Pa. En la Figura 3.35 se muestran, conjuntamente el módulo elástico G' y la viscosidad compleja frente al tiempo de medida.

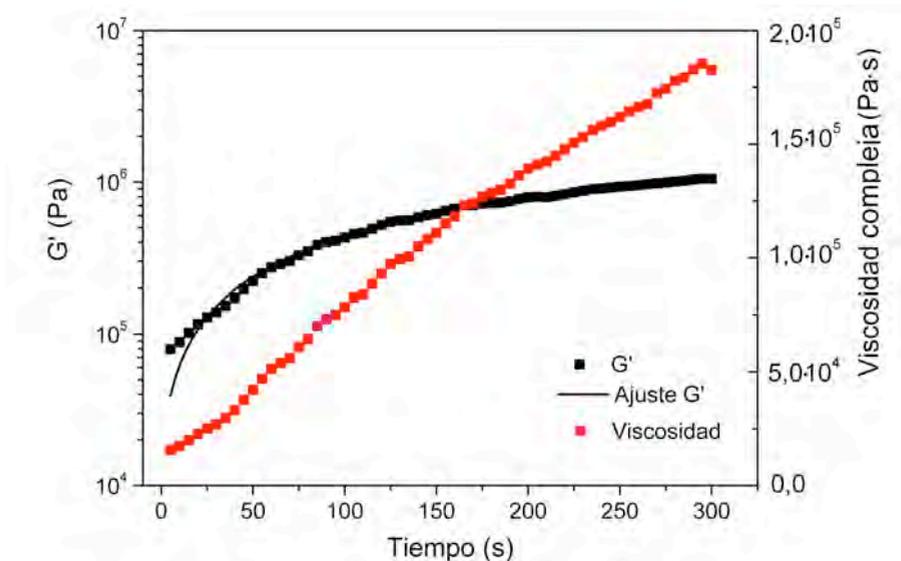


Figura 3.35: Módulo elástico G' y viscosidad compleja en función del tiempo para la tinta de alúmina (50 % vol.). La línea negra corresponde al ajuste al modelo de Rueb y Zukoski.

En la figura anterior se observa que la viscosidad compleja η^* y el módulo elástico G' tienen un comportamiento ascendente, que es propio de un sistema que está gelificando. Si se ajusta el módulo elástico a la ecuación de Rueb y Zukoski (ecuación 1.40) se obtienen los parámetros indicados en la Tabla 3.16, donde se comprueba una buena concordancia con la ecuación de ajuste.

Tinta	G_∞ (Pa)	G_0 (Pa)	α	R^2
Al ₂ O ₃ (50 % vol.)	$2,31 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^6$	0,002	0,998

Tabla 3.16: Parámetros viscoelásticos de la tinta de alúmina.

Para evitar la aparición de curvaturas en los filamentos extruidos por DIW, el módulo elástico G' de la tinta debe ser mayor o igual que el determinado por la ecuación 1.41, que relaciona el peso específico de la tinta con parámetros geométricos de la estructura a extruir. Para determinar este valor mínimo, es necesario conocer la densidad teórica de la tinta en el momento de la extrusión. Este valor de densidad teórica se calcula empleando la regla de las mezclas [71] :

$$\rho_{tinta} \cdot V_{tinta} = \sum \rho_{comp.} \cdot V_{comp.} \quad (3.10)$$

donde ρ_{tinta} es la densidad teórica de la tinta en el momento de la extrusión, V_{tinta} el volumen total de la tinta, $\rho_{comp.}$ la densidad de cada uno de los componentes de la tinta y $V_{comp.}$ el volumen de cada uno de los componentes de la tinta. Teniendo en cuenta que la densidad de la tinta (50 % vol.) es de 2,49 g/cm³, el módulo elástico debe ser $G' \geq 109,59$ Pa. Como se observa en la tabla anterior $G_0' = 2,3 \cdot 10^6$ Pa, por lo que la tinta de alúmina concentrada al 50 % vol., puede utilizarse en la técnica de DIW sin que se produzcan hundimientos de los filamentos al realizar la estructura *woodpile*.

C) Ensayo de fluencia-recuperación

El objetivo del ensayo de fluencia-recuperación es analizar la transición entre el estado estacionario y el estado dinámico, es decir, caracterizar la respuesta de la tinta a pequeñas deformaciones para describir su evolución con el tiempo. Antes de realizar este ensayo se debe conocer el umbral de fluencia de la tinta, ya que el esfuerzo al que se va a realizar el ensayo, no debe ser muy superior al umbral de fluencia. Si el esfuerzo es muy superior al umbral de fluencia, la tinta fluirá y no se apreciará recuperación alguna, es decir, mostrará un comportamiento líquido en lugar de viscoelástico.

En los experimentos de fluencia-recuperación, se somete a las tintas a un esfuerzo cortante constante de 30 Pa durante un tiempo de 60 s, midiendo la fluencia (J) en ese período de tiempo, así como la recuperación del sistema durante otros 180 s cuando el esfuerzo desaparece. En la Figura 3.36 se muestra la curva de fluencia-recuperación (50 % vol. de alúmina).

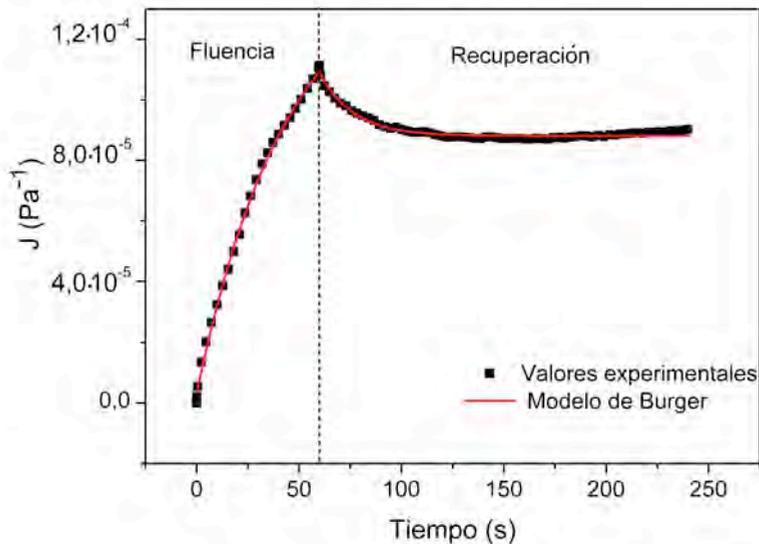


Figura 3.36: Curva de fluencia-recuperación de la tinta de alúmina (50 % vol.). La línea roja corresponde al ajuste al modelo de Burger.

Se observa que J decrece exponencialmente cuando se elimina el esfuerzo cortante ($t > 60$ s). Este comportamiento es propio de la situación intermedia entre

los modelos de líquido viscoso y sólido elástico, es decir, propio de un fluido viscoelástico [72]. Un modelo que describe adecuadamente todas las características de un fluido viscoelástico es el modelo de Burger. La curva de fluencia-recuperación de la tinta de alúmina se ajusta al modelo de Burger aplicando las ecuaciones:

$$J(t) = \frac{1}{G_0} + \frac{t}{\eta_0} + \frac{1}{G_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{G_1 t}{\eta_1}\right) \right] \quad \text{Fluencia (3.11)}$$

$$J(t) = J_{\max} - \frac{1}{G_0} + \frac{1}{G_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{G_1 t}{\eta_1}\right) \right] \quad \text{Recuperación (3.12)}$$

donde $1/G_0$ representa la deformación instantánea cuando $t = 0$, η_1/G_1 el tiempo de relajación y J_{\max} la fluencia máxima.

Parámetros	Fluencia	Recuperación
$1/G_0$ (Pa ⁻¹)	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$-7,7 \cdot 10^{-4}$
$1/G_1$ (Pa ⁻¹)	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$
η_1/G_1 (s)	43,48	16,39
$1/\eta_0$ (Pa ⁻¹ ·s ⁻¹)	$8,2 \cdot 10^{-8}$	–
J_{\max} (Pa ⁻¹)	–	$1,15 \cdot 10^{-4}$
R^2	0,998	0,969

Tabla 3.17: Parámetros obtenidos del ajuste al modelo de Burger.

La tinta de alúmina se ajusta bien al modelo de Burger ya que los valores del coeficiente de determinación se acercan a la unidad, tanto en la zona de fluencia como en la de recuperación. Como se aprecia en la Figura 3.36, no hay una recuperación total por parte de la tinta con el paso del tiempo. Esto se debe a que el

tiempo de relajación no es el suficiente para recuperar el estado que tenía la tinta en reposo. La tinta experimenta cierto grado de recuperación gracias a su carácter elástico. Esta recuperación estructural viene cuantificada a partir de la ecuación 1.46 donde $J(60 \text{ s}) = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ y $J(240 \text{ s}) = 9,04 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$. Por lo tanto, el porcentaje de recuperación final al cabo de 3 minutos es de $\delta J = 18,31 \%$.

El intervalo de tiempo en el que se produce la relajación depende de la estructura molecular de la tinta y se calcula como $t_r = \eta_l / G_l$. El valor del tiempo de relajación para los líquidos es muy corto (10^{-13} s para el agua), para los sólidos elásticos es muy alto y en el caso de los materiales viscoelásticos se encuentra en el rango de $10^{-1} - 10^6$ s [73]. Por lo que según los datos mostrados en la tabla anterior, el tiempo de relajación obtenido está dentro de los límites esperados para los materiales viscoelásticos. A partir del valor del tiempo de relajación, se determina el número de Deborah, De , aplicando la ecuación 1.47. Teniendo en cuenta que el tiempo de deformación es de $t_d = 60$ s, el número de Deborah es $De = 0,7$, que es cercano a 1, por lo que se corrobora que el material presenta un comportamiento viscoelástico.

3.2.8 Análisis térmico ATD/TG

Una vez determinada y obtenida la tinta con una composición óptima, se realiza un análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD), de esta forma se estudia la evolución de la pérdida de masa que sufren las estructuras realizadas mediante DIW al calcinarlas. Los análisis ATD/TG se realizan en atmósfera de aire, con una rampa de temperatura desde temperatura ambiente hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. La velocidad de calentamiento es de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

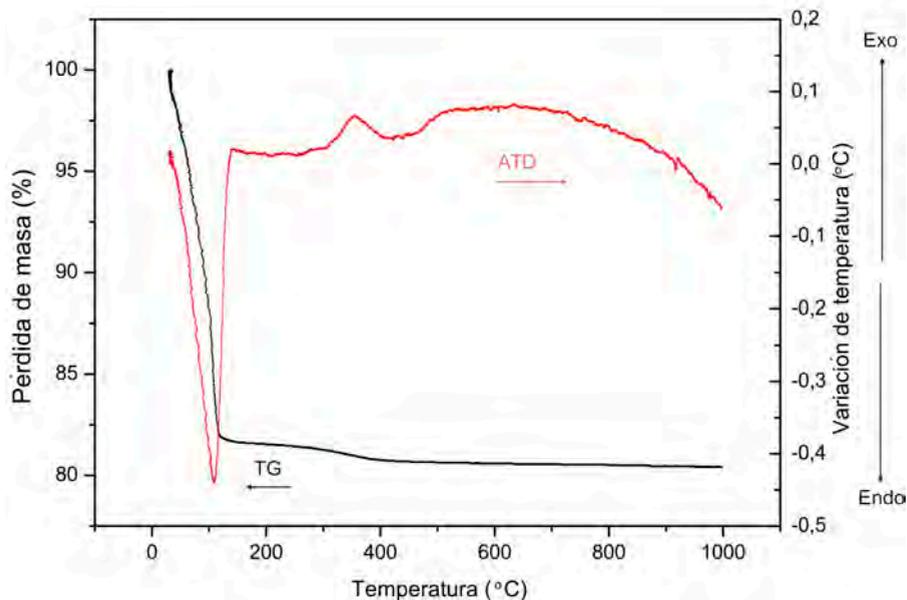


Figura 3.37: ATD/TG de la tinta de alúmina (50 % vol.).

En la figura anterior se observa una pérdida inicial de masa (~ 18 %) a temperaturas por debajo de los 100 °C. Ésta corresponde a la desorción y eliminación del agua y está acompañada por un gran pico endotérmico a 110 °C que se atribuye a la eliminación del agua y a la fusión del PEI, cuya temperatura de fusión está entorno a los 87 °C. Una segunda pérdida de peso (~2 %) corresponde a una segunda etapa, en el intervalo de temperaturas de 100 - 600 °C, donde se observan dos pequeños picos endotérmicos que se corresponden con el pico de degradación del polímero PEI (~ 300 °C), cuya temperatura de combustión es mayor de 200 °C y del viscosante HPMC (~ 450 °C), cuya temperatura de combustión es de 360 °C. Finalmente, la pérdida de masa se estabiliza a partir de 600 °C con una pérdida total del 20 %.

3.3 Fabricación de las estructuras de Al_2O_3 mediante DIW

Para determinar las mejores condiciones de fabricación de la estructura *woodpile*, se procede en primer lugar a la determinación del sustrato más adecuado. Una de las características que debe cumplir el sustrato utilizado como soporte, es que permita una buena adherencia de la estructura a éste. En primer lugar se realizan ensayos empleando tres tipos de sustratos: vidrio sodocálcico, alúmina y polietileno. En todos los casos surgen problemas de un exceso o falta de adherencia de la estructura y roturas en el momento de su retirada, por lo que se decide recubrir el sustrato de vidrio con una fina capa de un aceite sintético como la parafina (poco reactiva y apolar), para evitar una fuerte adherencia y facilitar la retirada de la estructura una vez secada. Para que el recubrimiento sea totalmente homogéneo y uniforme se utiliza la técnica de *dip-coating*, que consiste en sumergir el sustrato de vidrio en la parafina durante unos segundos, y a continuación se extrae a una velocidad controlada.

El siguiente paso corresponde al llenado de la jeringa con la tinta de alúmina. Para conseguir un llenado homogéneo se utiliza un equipo específico para rellenar jeringas (Thinky ARC-40 (Thinky, Japón)). Este dispositivo permite introducir la tinta en la jeringa uniformemente y sin burbujas de aire. Una vez llena la jeringa se acopla la aguja de 200 μm de diámetro y el pistón tipo Optimun.

Para seleccionar la velocidad de traslación de la aguja, se emplean dos métodos, uno experimental y otro teórico. De manera teórica, se realiza el cálculo a partir de la ecuación 1.27 que relaciona los parámetros geométricos (diámetro D y longitud de la aguja L) y los de fabricación (presión de extrusión y velocidad de traslación de la aguja) con los parámetros reológicos de la tinta (índice de flujo n e índice de consistencia k). Los datos experimentales para la tinta de alúmina (50 % vol.) se presentan en la Tabla 3.18, donde se determina que el valor teórico de la velocidad de traslación de la aguja es de 1,54 mm/s.

Tinta Al_2O_3	D (μm)	L (mm)	n	k (Pa·s)	P (bar)	v (mm/s)
50 % vol.	200	12,70	0,384	990,9	14	1,54

Tabla 3.18: Parámetros de fabricación para la estructura de alúmina.

Para demostrar la aplicabilidad de la ecuación anterior, se realizan ensayos a presión constante, variando la velocidad de traslación de la aguja entre 1, 3, 5 y 8 mm/s. La Figura 3.38 muestra los filamentos depositados para cada una de estas velocidades de fabricación, donde se observa que al aumentar la velocidad, aumenta la homogeneidad en sección de los filamentos, hasta llegar a la velocidad de 5 mm/s, donde el filamento es totalmente homogéneo y circular. Al comparar estos resultados experimentales con los resultados teóricos, se observa una pequeña diferencia. Esta discordancia de resultados se debe a errores en la modelización en los modelos reológicos y a que para la obtención de la ecuación 1.27, no se considera el deslizamiento de la tinta por las paredes de la aguja y el efecto del umbral de fluencia [74].

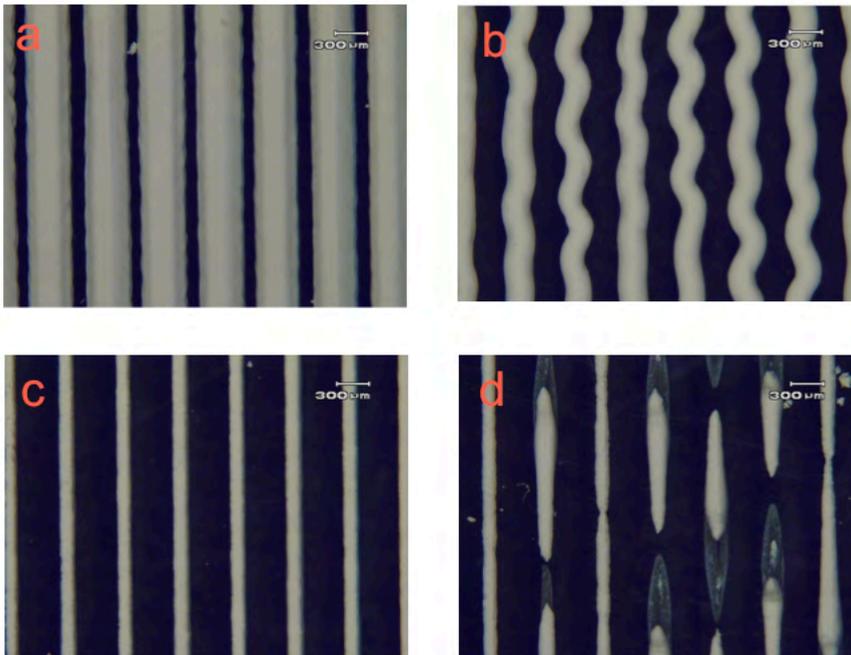


Figura 3.38: Filamentos obtenidos a diferentes velocidades: a) 1 mm/s, b) 3 mm/s, c) 5 mm/s y d) 8 mm/s.

Una vez fijados los parámetros de fabricación, se realiza un modelo en 3D de la estructura *woodpile* con una separación entre filamentos de $d = 566 \mu\text{m}$ y un diámetro de $w = 200 \mu\text{m}$ utilizando el software Robocad 3.4. La estructura diseñada presenta una macroporosidad de 83,67 %, un tamaño de $7 \times 7 \text{ mm}^2$ y 20 capas. El tiempo necesario para fabricar esta estructura *woodpile* es de 15 minutos.

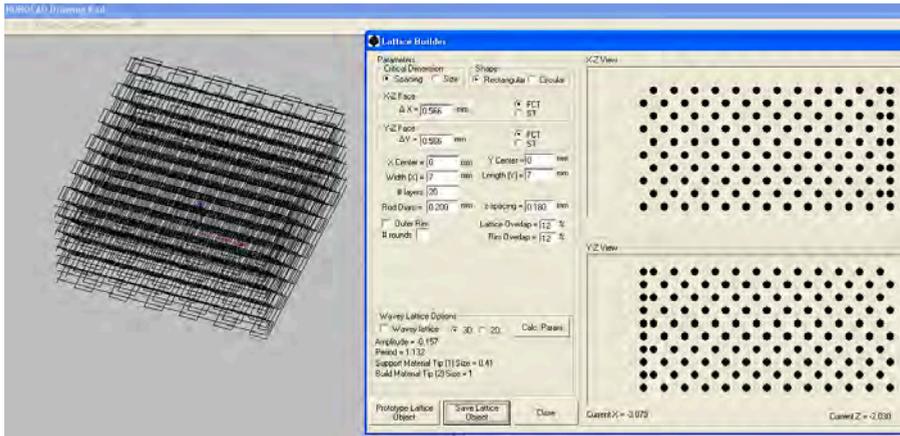


Figura 3.39: Diseño de la estructura *woodpile* mediante el software Robocad 3.4.

El grosor óptimo de las capas de la estructura se determina a partir de dos ensayos, en los que se varía la altura de la aguja respecto a cada capa. En la Figura 3.40 se observa la sección transversal de dos estructuras realizadas con diferente variación en altura: $\Delta z = 0,8 \cdot D$ y $\Delta z = 0,9 \cdot D$. Se observa que para la relación $0,8 \cdot D$ no se mantiene la sección circular de los filamentos, sino que en algunos casos están aplastados y hundidos. Mientras que con la altura de $0,9 \cdot D$ se mantiene la forma cilíndrica de los filamentos, por lo que esta es la altura seleccionada para fabricar la estructura.

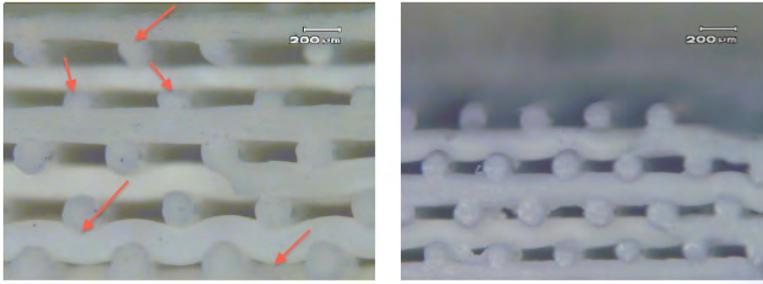


Figura 3.40: Sección transversal de una estructura sinterizada de alúmina realizada con alturas de la aguja de $\Delta z = 0,8 \cdot D$ (izquierda) y $\Delta z = 0,9 \cdot D$ (derecha).

Durante la fabricación se produce la evaporación del agua ocluida en los poros de los filamentos, dando lugar a una contracción de la estructura, debido a las tensiones capilares que se producen en la superficie de los poros, lo que puede provocar el colapso de la estructura. Para estudiar el efecto que ejerce el medio de fabricación sobre la estructura y sus propiedades morfológicas, se realizan dos ensayos. En el primero, la estructura se fabrica al aire con una humedad relativa del 60 - 70 %, mientras que en el segundo, la estructura se fabrica en un baño de aceite de parafina (no polar y de baja viscosidad), de forma que el aceite se encuentra circulando sobre la superficie de la estructura, lo que evita que seque demasiado rápido [35, 75].

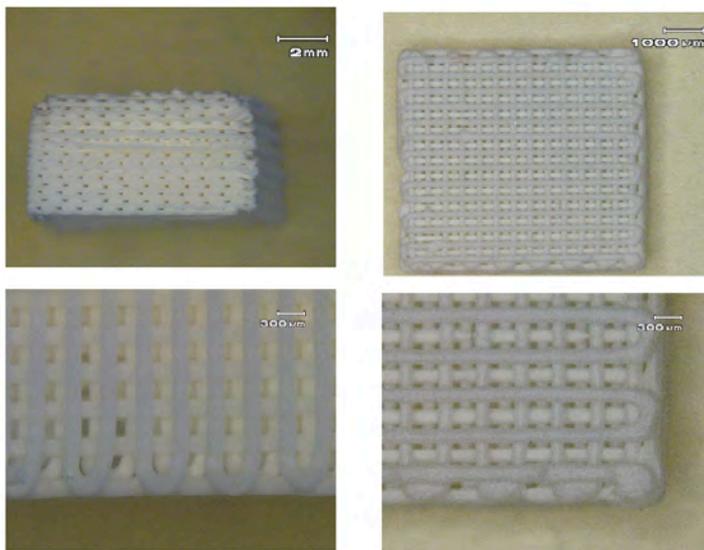


Figura 3.41: Estructura de alúmina realizada en aceite (izquierda) y aire (derecha).

Como se observa en la Figura 3.41 no se aprecia ninguna diferencia morfológica en ambos casos. Esto se estima que se debe a la humedad que hay en el laboratorio en el momento de fabricar las estructuras.

3.4 Tratamiento térmico de las estructuras de Al_2O_3

Una vez realizadas las estructuras de alúmina mediante DIW es necesario tratarlas térmicamente, para mejorar su estabilidad mecánica y conseguir un elevado grado de cristalinidad. Ésta es sin duda una etapa delicada, ya que condiciona las propiedades más importantes y específicas del producto final.

i) Secado:

El secado consiste en la eliminación del agua de los poros de la estructura a una temperatura no superior a su temperatura de ebullición ($100\text{ }^\circ\text{C}$), ya que la evaporación brusca del agua puede colapsar la estructura. Para determinar el tiempo de secado, la estructura se pesa en una balanza analítica a temperatura ambiente. Cada cierto tiempo se vuelve a pesar la estructura hasta que la masa permanece constante. Tras realizar esta evaluación se obtuvo que el tiempo óptimo de secado es de 24 horas.

ii) Calcinación y sinterización:

Existen diversos estudios sobre la influencia de los parámetros de calcinación (velocidad de calentamiento y enfriamiento, temperatura, tiempo de tratamiento y atmósfera) sobre la sinterización de muestras de alúmina [76-79]. Según estos estudios, la temperatura de sinterización óptima de la alúmina se encuentra entorno a $1200 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$, siempre por debajo de la temperatura de fusión ($2054\text{ }^\circ\text{C}$). Por lo tanto, la sinterización se realiza en atmósfera de aire a una temperatura de $1500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2,5 horas y con velocidades de calentamiento y enfriamiento de $5\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ y $5\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$, respectivamente.

La superficie de los filamentos de las estructuras se analiza mediante SEM utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL 6400 (Jeol Ltd., Tokio, Japón). Para ello es necesario recubrir las estructuras con una fina capa de un material conductor (en este caso oro), lo que se consigue por medio de la técnica de *sputtering*.

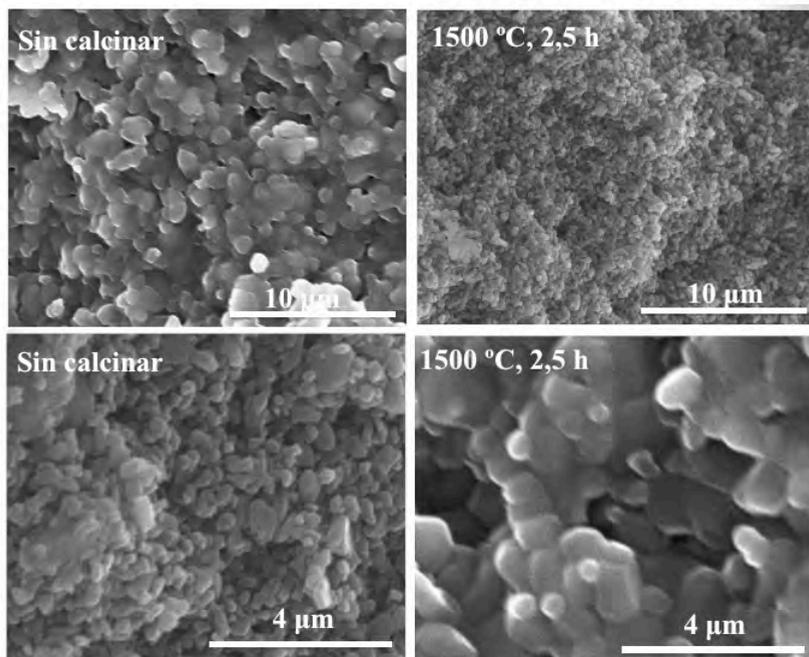


Figura 3.42: Imágenes de SEM de la superficie de un filamento sin calcinar (izquierda) y sinterizado a 1500 °C (derecha) con diferentes aumentos.

En la figura anterior se observa que la superficie de los filamentos sin calcinar tiene una gran cantidad de poros, mientras que la superficie de la estructura sinterizada es más homogénea y con pocas irregularidades, debido a que presenta baja microporosidad. El hecho de que no se alcance una mayor densificación se debe principalmente a que el polvo de alúmina presenta un bajo factor de empaquetamiento, lo que dificulta la densificación de la estructura.

3.5 Caracterización estructural y morfológica de las estructuras de Al_2O_3

3.5.1 Difracción de rayos X

La determinación de las fases cristalinas y la cristalinidad de la estructura *woodpile* sinterizada, se realiza utilizando DRX. Para ello, la tinta de alúmina (50 % vol.) se calcina a 1500 °C durante 2,5 horas, lo que conduce a la obtención de polvos de color blanco. En la Figura 3.43 se muestra el difractograma obtenido, donde se indican los planos característicos correspondientes a la fase hexagonal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La forma aguda de los picos de difracción indica un alto grado de cristalinidad.

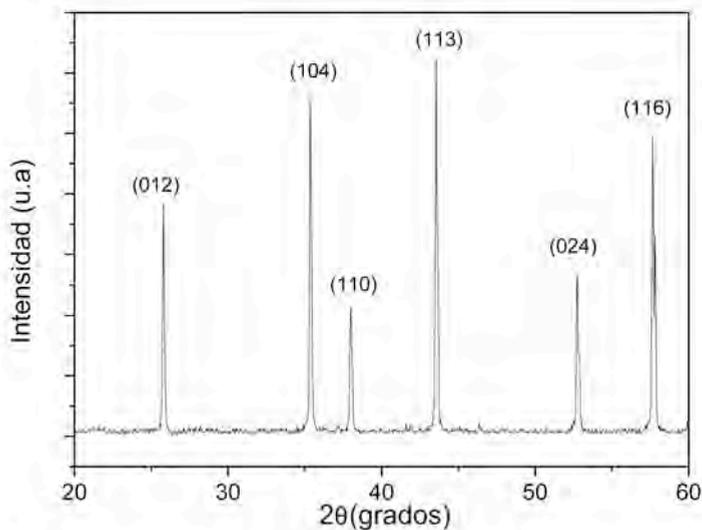


Figura 3.43: Difractograma de la tinta de alúmina (50 % vol.) calcinada a 1500 °C.

El tamaño de los cristales de Al_2O_3 se determina aplicando la fórmula de Scherrer (ecuación 2.4) a los picos más intensos (104) y (113), y es de 58,76 nm y 55,59 nm respectivamente, siendo este tamaño ligeramente mayor que el obtenido para la alúmina sin calcinar.

3.5.2 Caracterización morfológica de las estructuras de Al_2O_3

La rugosidad superficial y la microporosidad de los filamentos, son dos parámetros que afectan a las propiedades ópticas de las estructuras. Es necesario conseguir una estructura libre de rugosidades y con una densificación total, para que no haya dispersión de la radiación en los poros de los filamentos y en las rugosidades. Por lo que se debe controlar y caracterizar el efecto que sobre la rugosidad y microporosidad de los filamentos tiene el tratamiento térmico, con el fin de conseguir estructuras con las propiedades morfológicas y mecánicas deseadas.

La Figura 3.44 muestra imágenes de una estructura *woodpile* sin calcinar fabricada a partir de la tinta de alúmina (50 % vol.). Las fotografías se toman 24 horas después de haber sido realizadas, cuando las muestras alcanzan su estado final de secado.

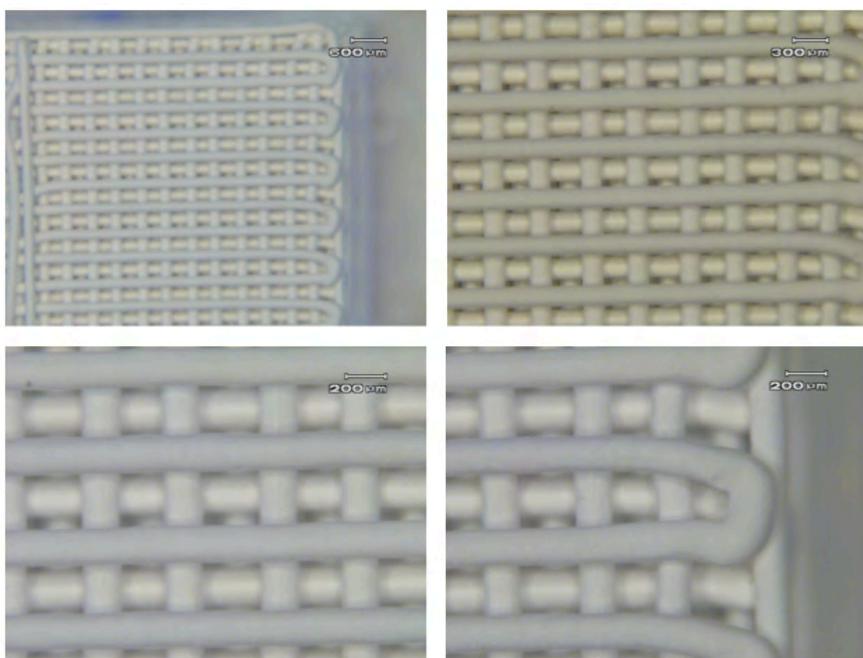


Figura 3.44: Estructura *woodpile* de alúmina sin calcinar realizada utilizando una aguja de 200 μm de diámetro a diferentes aumentos.

La superficie de la estructura antes de realizar el tratamiento térmico es homogénea, sin grietas y defectos, lo que a falta de las medidas de caracterización óptica, es indicativo de que la fabricación de la estructura se ha llevado a cabo de manera satisfactoria. En la siguiente figura se presentan las estructuras sinterizadas a 1500 °C.

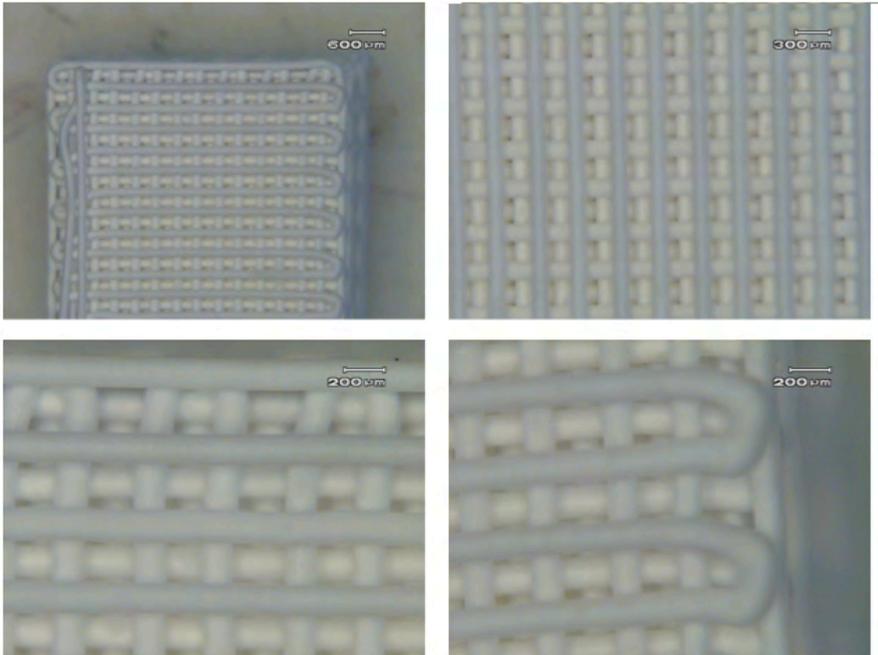


Figura 3.45: Estructura *woodpile* de alúmina sinterizada a 1500 °C a diferentes aumentos.

Como se observa en la figura anterior, el tratamiento térmico aplicado no genera ningún tipo de tensión que pueda producir defectos superficiales. En la Figura 3.46 las vistas de la sección transversal de la estructura sinterizada, revelan que no existe ningún cambio morfológico, los filamentos son circulares con los bordes bien definidos y mantienen la simetría propia del diseño inicial.

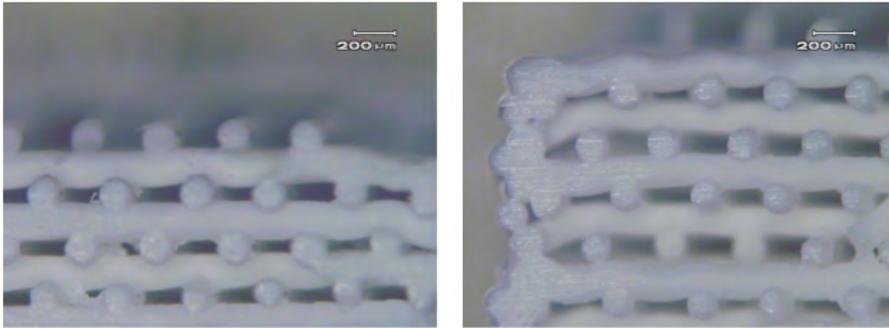


Figura 3.46: Sección transversal de la estructura *woodpile* de alúmina sinterizada a 1500 °C.

En la siguiente figura se muestran imágenes de SEM de un corte transversal de la estructura *woodpile* sinterizada a 1500 °C. Estas imágenes no evidencian cambios morfológicos apreciables en el diseño de la estructura. En su superficie no se observan rugosidades ni grietas.

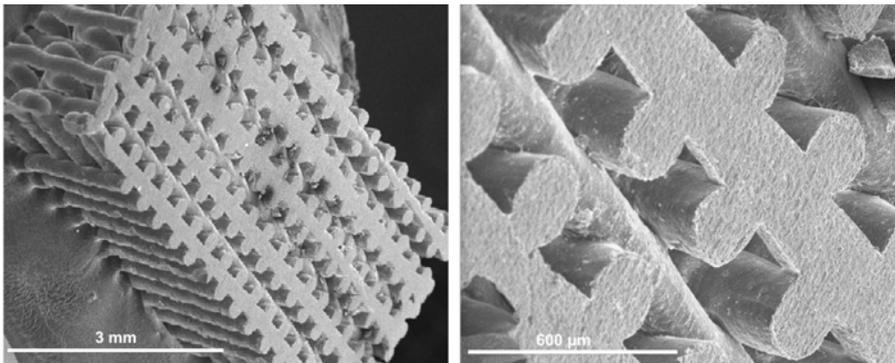


Figura 3.47: Imágenes de SEM de la estructura *woodpile* sinterizada a 1500 °C.

Durante el proceso de sinterización, la estructura sufre una contracción dimensional que conlleva a una mayor densidad y un aumento su resistencia. Debido a la aplicación final de la estructura, donde los parámetros geométricos son determinantes para la obtención de un *bandgap* completo, es necesario calcular esta contracción. En la Figura 3.48 se muestra el plano XY de la estructura *woodpile* de Al_2O_3 sin calcinar y sinterizada. En la imagen se observa que los filamentos han reducido considerablemente su diámetro al sinterizarse.

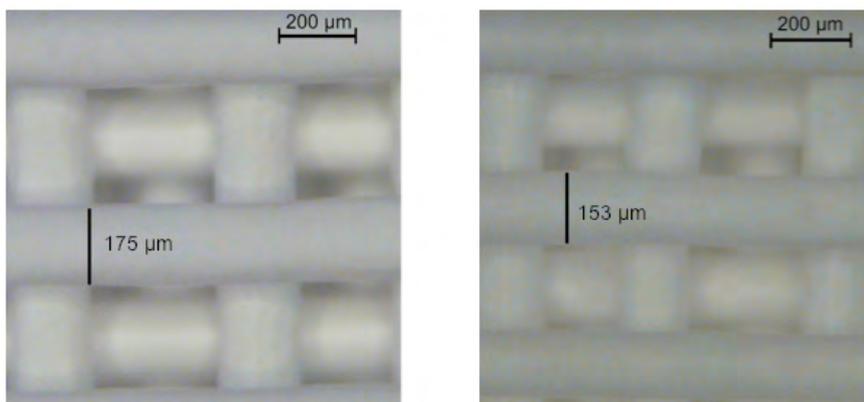


Figura 3.48: Plano XY de la estructura *woodpile* de alúmina antes de calcinar (izquierda) y sinterizada a 1500 °C (derecha). Se incluye un descriptor que informa sobre el diámetro de los filamentos.

Los parámetros geométricos de la estructura *woodpile* antes y después de sinterizar, medidos en la dirección transversal y longitudinal, así como la contracción lineal (ecuación 1.9) experimentada en cada caso, se presentan en la siguiente tabla.

Etapa	w (μm)	Δw (%)	d (μm)	Δd (%)	Tamaño estructura (mm^2)	Contracción estructura (%)
Diseño	200	-	566	-	7×7	-
Extrusión	175	12,5	400	29,3	$6,5 \times 6,5$	7,1
Sinterización	153	23,5	368	34,9	$5,3 \times 5,3$	24,3

Tabla 3.19: Parámetros estructurales obtenidos antes y después de la sinterización.

Los resultados de la contracción lineal sufrida en la estructura están en concordancia con los valores obtenidos en los ensayos de termogravimetría de la tinta, donde se obtiene que la tinta sufre una pérdida de masa del 20 % al someterla a altas temperaturas de calcinación (hasta 1000 °C).

Los parámetros estructurales obtenidos tras la sinterización no se ajustan a

una estructura *woodpile* con simetría fcc. La nueva relación entre parámetros geométricos es $w/d = 0,42$, que se desvía de la relación obtenida en el diseño inicial para una simetría fcc ($w/d = 0,35$). La estructura *woodpile* modificada tras la sinterización presenta simetría tetragonal (fct) y tiene dos constantes de red diferentes: $a_x = a_y = 520,4 \mu\text{m}$ y $a_z = 612 \mu\text{m}$. El diagrama de bandas para esta estructura es el siguiente:

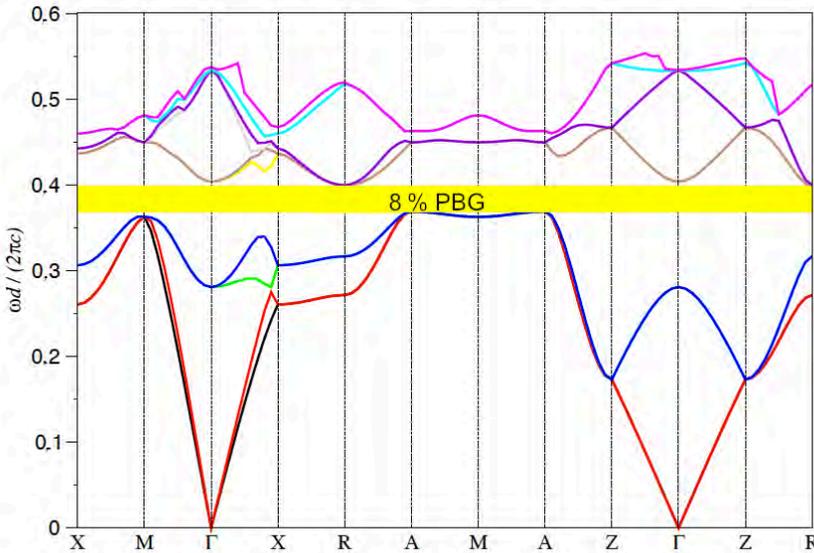


Figura 3.49: Diagrama de bandas de la estructura *woodpile* con simetría tetragonal de alúmina.

En el diagrama de bandas se observa que existe un *bandgap* completo comprendido entre los valores 0,369 y 0,399, que se corresponde con una frecuencia de 0,3 y 0,325 THz y un ancho de *bandgap* de $\Delta\omega/\omega_m = 8\%$. Si se compara con el diagrama de bandas de la estructura *woodpile* con simetría fcc donde se obtenía un ancho de 9,27 %, se produce una disminución del tamaño del *bandgap* y un ligero desplazamiento en frecuencia. Esta disminución de ancho de *bandgap* respecto a la estructura *woodpile* con simetría fcc es esperable, ya que como se comentó en el apartado 1.3.3, la estructura *woodpile* con simetría fcc es la que presenta un mayor *bandgap*.

3.6 Caracterización óptica de las estructuras de Al_2O_3

Para conocer la respuesta de la estructura fabricada a la transmisión de la radiación de THz, se realiza la medida del espectro de transmitancia mediante espectroscopía de terahercios en el dominio del tiempo (THz-TDS), utilizando el equipo descrito en el apartado 1.5.2. En la Figura 3.50, se muestra la curva de potencia transmitida en función de la frecuencia, a través del aire, de una muestra sólida sinterizada de Al_2O_3 y de la estructura *woodpile* de Al_2O_3 . El espectro de la pastilla de alúmina permite comprobar la transparencia de la alúmina en la banda de los THz. Esta pastilla se realiza a partir del polvo de alúmina, que se compacta mediante compresión axial, obteniéndose una muestra cilíndrica de 12 mm de diámetro por 3 mm de espesor. Una vez elaborada la pastilla, se somete al mismo tratamiento térmico que la estructura *woodpile* realizada mediante DIW. De esta forma, se obtiene una pastilla totalmente plana, de forma cilíndrica y sin porosidades ni defectos superficiales.

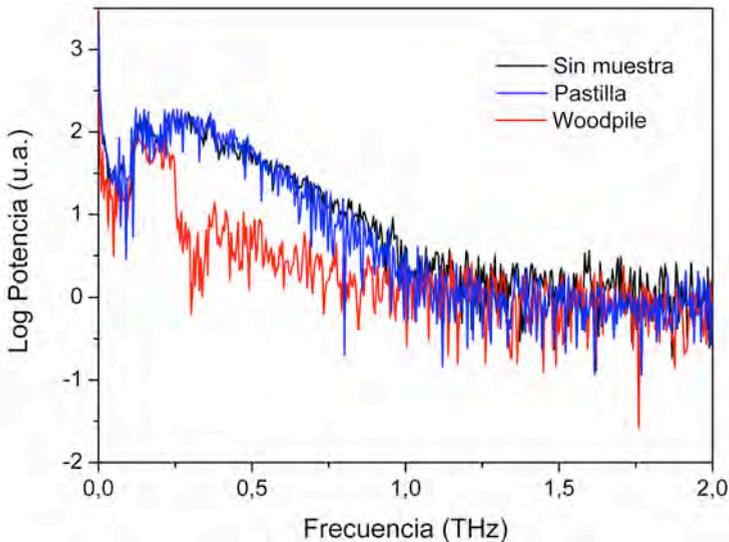


Figura 3.50: Potencia transmitida frente a la frecuencia para diferentes muestras.

En la figura anterior, se observa que en todo el rango de frecuencias, la respuesta de la pastilla de alúmina y el aire sigue la misma tendencia, presentando la pastilla de alúmina una muy ligera disminución de potencia respecto al aire. Este comportamiento demuestra que la alúmina es prácticamente transparente en este rango del espectro electromagnético. En el caso de la estructura *woodpile* el comportamiento es muy diferente respecto al caso de la Al_2O_3 sólida. Entre 0,25 y 0,8 THz la potencia resulta un 61 % menor que el valor que se obtiene para la pastilla. Es precisamente esta disminución, la asociada al mínimo de transmitancia, lo que indica la presencia de un *bandgap* para este rango de frecuencias en la dirección de medida de la transmitancia.

La Figura 3.51 presenta el espectro de transmitancia experimental de la estructura *woodpile* de Al_2O_3 . En este trabajo, se estudia la transmitancia de la estructura *woodpile* bajo incidencia normal. Por lo tanto, el espectro de transmitancia se obtiene para la dirección k_z (primera zona de Brillouin), que se corresponde con la dirección Γ -Z.

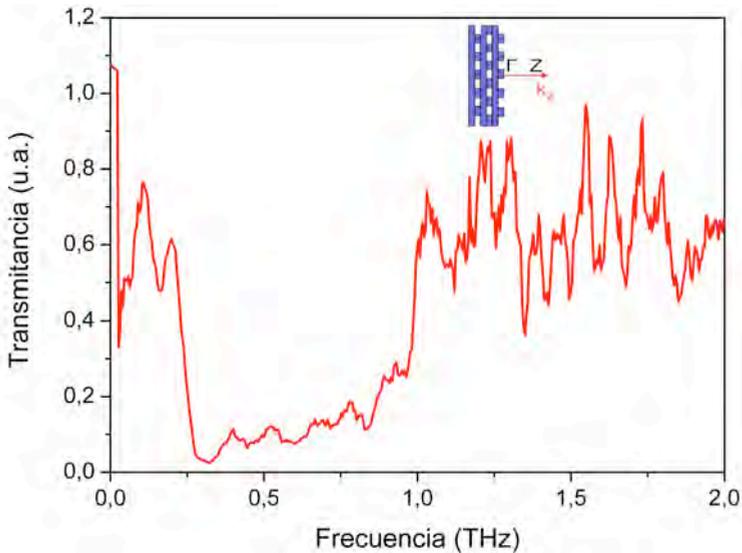


Figura 3.51: Espectro de transmitancia en la dirección Γ -Z de la estructura *woodpile* con simetría *fcc* de alúmina.

En la figura anterior se observa una región entre 0,27 y 0,97 THz, donde la transmisión está atenuada entre un 80 y un 98 %. Este *bandgap* se produce para la transmisión de la radiación de terahercios en la dirección Γ -Z. El *bandgap* completo que aparece en el diagrama de bandas (Figura 3.49) y que se encuentra centrado en 0,313 THz, se solapa con este, siendo significativamente más estrecho.

3.7 Conclusiones

- Se propone el diseño de una estructura *woodpile* con simetría fcc de alúmina ($\varepsilon = 9,8$) para obtener un *bandgap* completo. El tamaño del *bandgap* obtenido es de $\Delta w/w_m = 9,27$ % para unas dimensiones estructurales de $a_z = 800$ μm , $w = 200$ μm y $d = 566$ μm .
- Se preparan suspensiones acuosas (tintas) con distintos contenidos de alúmina mediante el método sol-gel. Las suspensiones se mantienen estables indefinidamente.
- A partir del modelo de Krieger-Dougherty y mediante pruebas de inyectabilidad se determina que contenido óptimo de alúmina en la tinta para utilizar en las agujas de 200 μm es de 50 % vol.
- Los ensayos de flujo estacionario indican que la tinta de alúmina (50 % vol.) presenta un comportamiento pseudoplástico con umbral de fluencia. El comportamiento de flujo de esta tinta se ajusta a los modelos de Sisko y Moore.
- Mediante ensayos dinámicos se describe el comportamiento viscoelástico de la tinta de alúmina (50 % vol.). El predominio de la componente elástica frente a la viscosa predice que la estructura que se realiza mediante DIW es estable, homogénea y rígida.
- Mediante la técnica de DIW se obtienen estructuras *woodpile* homogéneas y

libres de defectos utilizando la tinta acuosa de alúmina (50 % vol.).

- Mediante la evaluación morfológica de las estructuras antes y después de ser sinterizadas, se determina que la contracción lineal sufrida por la estructura es de ~27,47 %.
- Las dimensiones de la estructura *woodpile* varían cuando es sinterizada, lo que provoca un cambio de simetría de fcc a fct. El tamaño del *bandgap* para todas las direcciones, determinado en el diagrama de bandas para la estructura sinterizada se encuentra centrado en 0,313 THz y es del 8%, ligeramente menor que el obtenido para la estructura inicial con simetría fcc.
- Las medidas de transmitancia de las estructura *woodpile* de Al₂O₃ permiten comprobar la existencia de una región donde la transmitancia en la dirección Γ -Z está atenuada entre un 80 y 98 %, en el rango comprendido entre 0,27 y 0,97 THz. La posición del *bandgap* teórico se encuentra dentro de esta región de baja transmitancia, por lo que existe buena correspondencia entre los resultados experimentales y teóricos.

Referencias

1. E. Ozbay, et al., *Terahertz spectroscopy of 3-dimensional photonic band-gap crystals*. Opt. Lett., 1994. **19**(15): p. 1155.
2. Z. Wu, et al., *Investigation of several terahertz electromagnetic band gap structures*. Microw. Opt. Techn. Lett., 2009. **52**(3): p. 678.
3. J.I. Kim, et al., *Two-dimensional terahertz photonic crystals fabricated by wet chemical etching of silicon*. J. Infrared Millim. W., 2012. **33**(2): p. 206-211.
4. K. Takeya et al., *Terahertz generation and optical properties of lithium ternary chalcogenide crystals*. J. Infrared Millim. W., 2011. **32**(4): p. 426-433.
5. M. Zalkovskij et al., *Ultrabroadband terahertz spectroscopy of chalcogenide glasses*. Appl. Phys. Lett., 2012. **100**(3): p. 031901.
6. H. Kitahara et al., *Terahertz wave dispersion in two-dimensional photonic crystals*. Phys. Rev B, 2001. **64**(4): p. 045202.

7. K. Takagi, M. Omote, and A. Kawasaki, *A microsphere assembly method with laser microwelding for fabrication of three-dimensional periodic structures*. J. Micromech. Microeng., 2012. **20**(3): p. 035032.
8. J. Lott et al., *Terahertz photonic crystals based on Barium titanate/polymer nanocomposites*. Adv. Mater., 2008. **20**(19): p. 3649.
9. R. Wilk, et al., *Liquid crystal based electrically switchable Bragg structure for THz waves*. Opt. Express, 2009. **17**(9): p. 7377-7382.
10. Y.Z. Yuan, J.Q.Yao, and W. Xu, *Terahertz photonic states in semiconductor-graphene cylinder structures*. Opt. Lett., 2012. **37**(5): p. 960-962.
11. K. Takagi and A. Kawasaki, *Fabrication of three-dimensional terahertz photonic crystals with diamond structure by particle manipulation assembly*. Appl. Phys. Lett., 2009. **94**(2): p. 021110.
12. W.W. Chen, S. Kirihara, and Y. Miyamoto, *Fabrication of three-dimensional micro photonic crystals of resin-incorporating TiO_2 particles and their terahertz wave properties*. J. Eur. Ceram. Soc., 2007. **90**(1): p. 92-96.
13. S. Kyosuke, N. Kei, and T. Tadao, *Fabrication and characterization of GaP photonic crystals for terahertz wave application*. Materials Transactions, 2007. **48**(9): p. 2340-2342.
14. J.S. Li, *Terahertz wave dielectric properties of GaAs*. Spectrosc. Spect. Anal., 2009. **29**(3): p. 577-579.
15. N. Ohta, T. Niki, and S. Kirihara, *Fabrication of terahertz wave resonators with alumina diamond photonic crystals for frequency amplification in water solvents*. Materials Science and Engineering, 2011. **18**: p. 072015.
16. D. Saeedkia, et al., *A low-loss dielectric waveguide structure for terahertz applications*, in *18th International Symposium on Space Terahertz Technology 2007*.
17. F. Rutz, et al., *Ceramic dielectric mirrors for the terahertz range*. Appl. Optics, 2006. **45**(31): p. 8070.
18. S. Cava et al., *Structural characterization of phase transition of Al_2O_3 nanopowders obtained by polymeric precursor method*. Mater. Chem. Phys., 2007. **103**: p. 394-399.
19. F. Mirjalili, et al., *Process for producing nano-alpha-alumina powder*. ISRN Nanotechnology, 2011. **2011**.
20. M.J. Ariza, et al., *Modificación de una membrana de alúmina($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$): Caracterización mediante parámetros electroquímicos y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X*. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 2002. **41**(1): p. 122-125.

21. A. Cruz Ramírez, et al., *Caracterización de fundentes para molde de colada continua de acero*. Acta Universitaria, 2007. **17**(1): p. 52-58.
22. S. Kiriara, et al., *Terahertz wave properties of alumina photonic crystals*. Advances in Multifunctional Materials and Systems. Vol. 216. 2009. 121-127.
23. H. Kanaoka, S. Kiriara, and Y. Miyamoto, *Terahertz wave properties of alumina microphotonic crystals with a diamond structure*. J. Mater. Res., 2008. **23**(4): p. 1036-1041.
24. S. Kiriara, M. Kaneko, and T. Niki, *Terahertz wave control using ceramic photonic crystals with a diamond structure including plane defects fabricated by microstereolithography*. Int. J. Appl. Ceram. Tech., 2009. **6**(1): p. 41-44.
25. X. Lu and et al., *Solvent-based paste extrusion solid freeforming*. J. Eur. Ceram. Soc., 2010. **30**: p. 1-10.
26. J. E. Smay, et al. *Robocasting of photonic band gap structures*. in *Twelfth Solid Freeform Fabrication Symposium*. 2001. Univ. of Texas.
27. J. M. Benito, A. Conesa, and M.A. Rodriguez, *Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización*. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 2004. **43**(5): p. 829.
28. H. Y. Yang, et al., *Mechanical strength of extrusion freeformed calcium phosphate filaments*. J. Mater. Sci: Mater. Med., 2010. **21**: p. 1503-1510.
29. S. Mueller, E. W. Llewelin, and H. M. Mader, *The rheology of suspensions of solid particles*. Proc. R. Soc. A, 2012. **466**: p. 1201-1228.
30. P. Durán, *El procesado de polvos cerámicos nanoparticulados*. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 1999. **38**(5): p. 403-415.
31. S Baklouti, et al., *Processing of aqueous α -Al₂O₃, α -SiO₂ and α -SiC suspensions with polyelectrolytes*. J. Eur. Ceram. Soc., 1997. **17**: p. 1387-1392.
32. J. Cesarano III and I. A. Aksay, *Processing of highly cocentrated aqueous α -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes*. J. Am. Ceram. Soc., 1988. **71**(12): p. 1062-67.
33. X. Lu and et al., *Fine lattice structures fabricated by extrusion freeforming: process variables*. J. Mater. Process Tech., 2009. **209**: p. 4654-4661.
34. X. Lu and et al., *Extrusion freeforming of millimeter-wave electromagnetic bandgap (EBG) photonic crystals*. Tsinghua Science and Technology, 2009. **14**(S1): p. 168.

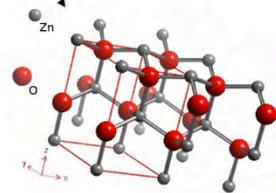
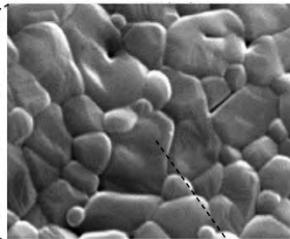
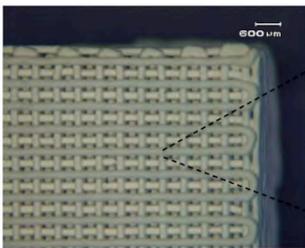
35. R. B. Rao, et al., *Microfabricated deposition nozzles for direct-write assembly of three-dimensional periodic structures*. *Adv. Mater.*, 2005. **17**(3): p. 289.
36. C. Zhu and J. E. Smay, *Thixotropic rheology of concentrated alumina colloidal gels for solid freeform fabrication*. *J. Rheol.*, 2011. **55**(3): p. 655-672.
37. C. Zhu and J.E. Smay. *Rheology and flow behaviour of concentrated colloidal gels for direct-write assembly of 3D mesoscale structures*. in *The twenty international SFF symposium*. 2010.
38. W. M. Sigmund, N. S. Bell, and L. Bergstöm, *Novel powder-processing methods for advanced ceramics*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000. **83**(7): p. 1557-74.
39. J. A. Lewis, *Colloidal processing of ceramics*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000. **10**: p. 2341-59.
40. R. Moreno, J. S. Moya, and J. Requena, *Electroquímica de suspensiones cerámicas*. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 1987. **26**(6): p. 355-365.
41. L. L. Schramm, *Emulsions, foams and suspensions*, ed. J.W. Sons 2006.
42. M. I. Aguilar, et al., *Tratamiento físico-químico de aguas residuales. Coagulación-Floculación*, ed. Editum 2002.
43. P. Tomasik et al., *The role of organic dispersants in aqueous alumina suspensions*. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003. **23**: p. 913-919.
44. B. P. Singh et al., *Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of Darvan C*. *Ceram. Int.*, 2004. **30**: p. 939-946.
45. M. Burke, R. Greenwood, and K. Kendall, *Experimental methods for measuring the optimum amount of dispersant for seven Sumitomo alumina powders*. *J. Mater. Sci.*, 1998. **33**: p. 5149-5156.
46. S. S. Nadkarni and J. E. Smay, *Concentrated Berium Titanate Colloidal Gels Prepared by Bridging Flocculation for Use in Solid Freeform Fabrication*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006. **89**(1): p. 96-103.
47. P. Miranda et al., *Fracture modes under uniaxial compression in hydroxyapatite scaffolds fabricated by robocasting*. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2008. **83**(3): p. 646-55.
48. A. Sakar-Deliormanli, E. Celik, and M. Polat, *Rheological behavior of PMN gels for solid freeform fabrication*. *Colloid. Surface. A*, 2008. **324**: p. 159-166.
49. J. E. Smay, et al., *Directed colloidal assembly of 3D periodic structures*. *Adv. Mater.*, 2002. **14**(18): p. 1279-1283.

50. Dickinson, E., *Stability and rheological implications of electrostatic milk protein-polysaccharide interactions*. Trends Food Sci. Tech., 1998. **9**(10): p. 347-354.
51. S. W. Sofie and F. Dogan, *Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol*. J. Am. Ceram. Soc., 2001. **84**(7): p. 1459.
52. Z. F. Liu, Y. L. Wang, and Y. X. Li, *Combinational study of ceramic tape-casting slurries*. ACS Combinational Science, 2012. **14**(3): p. 205-210.
53. M. Burke, R. Greenwood, and K. Kendall, *Experimental methods for measuring the optimum amount of dispersant for seven Sumitomo alumina powders*. J. Mater. Sci., 1998. **33**: p. 5149-5156.
54. J. E. Smay, J. Cesarano, and J. A. Lewis, *Colloidal inks for directed assembly of 3-D periodic structures*. Langmuir, 2002. **18**: p. 5429-5437.
55. W. B. Russel and M. C. Grant, *Distinguishing between dynamics yielding and wall slip in a weakly flocculated colloidal dispersion*. Colloid. Surface, 2000. **161**: p. 271-282.
56. W. Wolthers, et al., *Shear history dependence of the viscosity of aggregated colloidal dispersions*. J. Rheol., 1996. **40**(5): p. 799-811.
57. H. J. M. Hanley, et al., *Shear induced restructuring of concentrated colloidal silica gels*. J. Phys-Condens. Mat., 1999. **11**: p. 1369-1380.
58. W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, ed. Cambridge University Press 1989.
59. H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters, *An introduction to rheology*, ed. Elsevier 1989.
60. D. Quemada, *Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective volume fraction revisited*. Eur. Phys. J. Ap., 1998. **1**: p. 119-127.
61. G. Tabilo-Munizaga and G. V. Barbosa-Cánovas, *Rheology for the food industry*. J. Food Eng., 2004. **67**(1-2): p. 147-156.
62. L. Bergström, *Shear thinning and shear thickening of concentrated ceramic suspensions*. Colloid. Surface. A, 1998. **133**: p. 151-155.
63. J. A. Lewis, *Colloidal processing of ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 2000. **83**(10): p. 2341-59.
64. G. Chang, J. Koo, and K. Song, *Wall slip of vaseline in steady shear rheometry*. Korea-Australia Rheology Journal, 2003. **15**(2): p. 55-61.
65. X. Wang and L. Guo, *Effect of processing route on the stability of aqueous ZrO₂ suspensions*. J. Mater. Sci. Technol., 2006. **22**(4): p. 495.

66. A. K. Nikumbh and P.V. Adhyapak, *Formation characterization and rheological properties of zirconia and ceria-stabilized zirconia*. Natural Science, 2010. **2**(7): p. 694-706.
67. S. Ramanathan, et al., *Role of dispersion conditions on grindability of yttria stabilized zirconia (YSZ) powders*. Bull. Mater. Sci., 2005. **28**(2): p. 109-114.
68. J. F. Steffe, *Rheological methods in food process engineering*, ed. Freeman Press 1996.
69. G. M. Channell and C. F. Zukoski, *Shear and compressive rheology of aggregated alumina suspensions*. AIChE J., 1997. **43**(7): p. 1700.
70. R. Greenwood, E. Roncari, and C. Galassi, *Preparation of concentrated aqueous alumina suspensions for tape casting*. J. Eur. Ceram. Soc., 1997. **17**: p. 1393-1401.
71. M. P. Groover, *Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas*, ed. Pearson. Prentice Hall 1997.
72. W. N. Findley, J. S. Lai, and K. Onaran, *Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials: with an introduction to linear viscoelasticity*, ed. Courier Dover Publications 1989.
73. S. Sahin and S. G. Sumnu, *Physical properties of foods*, ed. Springer 2006.
74. R. P. Chhabra and J. F. Richardson, *Non-Newtonian flow in the process industries*, ed. O. Butterworth-Heinemann 1999.
75. C. San Marchi, et al., *Alumina-aluminum interpenetrating-phase composites with three-dimensional periodic architecture*. Scripta Mater., 2003. **49**: p. 861-866.
76. C. L. Huang, J. J. Wang, and C. Y. Huang, *Sintering behaviour and microwave dielectric properties of nano alpha-alumina*. Materials Letters, 2005. **59**: p. 3746-3749.
77. J. Chandradass and M. Balasubramanian, *Sol-gel based extrusion of alumina-zirconia fibres*. Mat. Sci. Eng. A-Struct., 2005. **408**: p. 165-168.
78. J. G. J. Peelen, *Alumina: sintering and optical properties*, 1977, Eindhoven University of Technology: Eindhoven.
79. M. Aminzare, et al., *Sintering behaviour of an ultrafine powder shaped by pressure filtration and dry pressing*. Mat. Sci. Eng. A-Struct., 2010. **527**: p. 3807-3812.

Capítulo 4

Diseño y fabricación de cristales fotónicos de ZnO para la banda de los terahercios



4.1 Introducción

Al igual que el Al_2O_3 , el óxido de zinc (ZnO) es un material adecuado para fabricar cristales fotónicos en la banda de los THz, ya que es transparente en el rango de los THz además del visible, IR medio y cercano y cerca del ultravioleta [1, 2] y además tiene un elevado índice de refracción ($n = 2,9$) en la banda de los THz [3]. Este óxido es un material semiconductor de tipo n. La diferencia de electronegatividades entre los átomos de zinc (1,65) y oxígeno (3,44) produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiendo al ZnO en uno de los materiales más iónicos [4]. Esta propiedad provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea de tipo wurtzita (hexagonal). El ZnO también presenta la fase blenda de zinc (cúbica), que crece sobre sustratos con estructura cristalina cúbica y la fase sal de roca (cúbica) que se obtiene a altas presiones [5]. Presenta un intervalo de energías prohibidas (3,2 eV a $T = 300$ K) y tiene una elevada eficiencia cuántica de emisión de luz, por lo que se utiliza en el desarrollo y fabricación de dispositivos emisores de luz en el visible. Además posee un elevado punto de fusión (~ 2000 °C), estabilidad química y tiene gran estabilidad a altas energías de radiación. En la Tabla 4.1 se resumen algunas de sus propiedades más relevantes.

Propiedad	ZnO
Densidad	5,6 g/cm ³
Punto de fusión	1975 °C
Punto de sublimación	1800 °C
Punto de ebullición	2360 °C
Módulo de Young	128 GPa
Coef. de expansión térmica	$2,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Tabla 4.1: Propiedades físicas del ZnO.

El ZnO presenta propiedades fotoconductoras, por lo que se utiliza para la generación de señales de THz debido a su gran ancho de banda y a sus valores de movilidad y resistividad [2, 6]. Debido al conjunto de propiedades optoelectrónicas, fotoquímicas y eléctricas, sus principales aplicaciones en la actualidad se centran en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos [7], electrodos transparentes [8], termoeléctricos [9], odontología [10], varistores [11], fabricación de láseres en el ultravioleta [12], sensores de gas [13], piezoeléctricos [14] y celdas solares [15].

La estructura más estable del ZnO es la wurzita (hexagonal) que pertenece al grupo espacial $P6_3mc$ (presenta una alta simetría), con parámetros de red: $a = 0,32$ y $c = 0,52$ nm. Esta estructura se puede describir como un empaquetamiento hexagonal compacto de iones O^{2-} apilados a lo largo del eje c , con los cationes Zn^{2+} ocupando la mitad de las posiciones tetraédricas.

Una de las características de la estructura wurzita es que posee planos cristalográficos polares. Esto provoca una orientación preferencial en una dirección de crecimiento que puede ser en la dirección del eje a o el eje c . Según la dirección de crecimiento se pueden obtener nanoestructuras 1D anisotrópicas diferentes y únicas [16]. El diseño y la caracterización óptica de este tipo de estructuras con diferentes morfologías ha sido el centro de atención de numerosos trabajos en la banda de los THz. Las estructuras obtenidas y evaluadas son: películas delgadas [2, 17, 18], nanoguías y nanopartículas [18], nanoestructuras con forma de tetrápodos [1, 17], con forma de prisma y nanotubos [17].

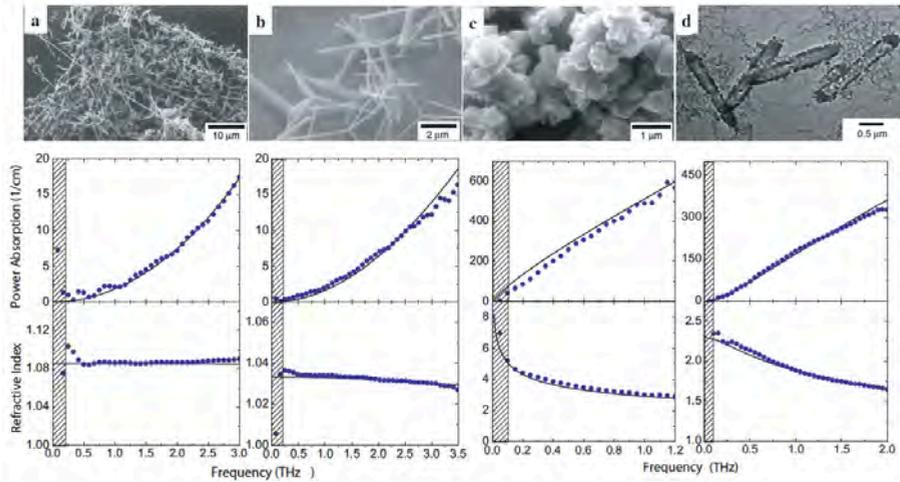


Figura 4.1: Diferentes morfologías de ZnO con sus correspondiente caracterización óptica. a) Nanoguías, b) tetrápodos, c) tubular y d) prismas [17].

En el presente trabajo se estudia la posibilidad de fabricar estructuras de ZnO con la geometría óptima para obtener cristales fotónicos con *bandgap* completo en el rango de los THz. Para diseñar la estructura *woodpile* con simetría fcc de ZnO se utilizan los mismos parámetros que en el caso del Al_2O_3 en el capítulo anterior ($a = 800 \mu\text{m}$, $w = 200 \mu\text{m}$ y $d = 566 \mu\text{m}$). La diferencia que existe entre ambos casos es el índice de refracción del ZnO ($n = 2,9$), que es menor que el del Al_2O_3 ($n = 3,1$).

En el diagrama de bandas de la Figura 4.2, se observa que existe un *bandgap* completo entre 0,43 y 0,461, que se corresponde con 0,228 y 0,244 THz con un tamaño del $\Delta w/w_m = 6,78 \%$. El tamaño del *bandgap* ha disminuido aproximadamente en un 26,9 % respecto del valor obtenido en el caso del Al_2O_3 . Esto se debe a que la constante dieléctrica del ZnO es menor que de la Al_2O_3 .

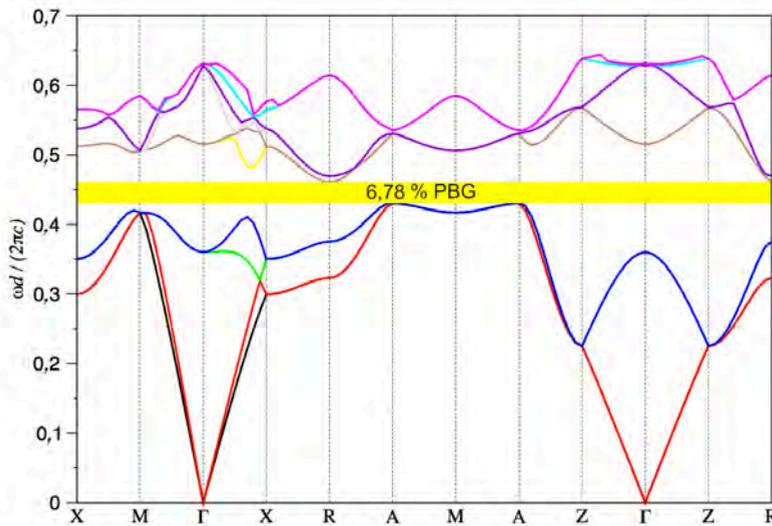


Figura 4.2: Diagrama de bandas de la estructura *woodpile* con simetría fcc de ZnO.

Para la fabricación de las estructuras *woodpile* de ZnO se emplean agujas de 200 μm de diámetro. Por esta razón, para preparar la tinta de ZnO se utiliza el método sol-gel coloidal, al igual que en la tinta de Al_2O_3 .

4.2 Síntesis y caracterización de la tinta de ZnO

4.2.1 Compuestos empleados

La síntesis de la tinta de ZnO se lleva a cabo según el procedimiento descrito en el capítulo 3 para la tinta de Al_2O_3 .

Función	Compuesto	Proveedor
Medio de dispersión	Agua desionizada	-
Dispersante	Darvan 821A	R.T. Vanderbilt
Viscosante	(Hidroxipropil)metil celulosa (HPMC)	Sigma-Aldrich
Floculante	Polietilenimina (PEI)	Sigma-Aldrich

Tabla 4.2: Compuestos empleados en la síntesis de la tinta de ZnO.

Polvo de ZnO

Se utiliza ZnO en forma de polvo (Sigma-Aldrich). Según los datos del fabricante presenta una pureza superior al 99%.

Propiedad	ZnO
Apariencia	Polvo blanco
Impurezas	$\leq 0,0005$ % Nitrógeno
Peso molecular	81,39 g/mol
Densidad relativa	5,610 g/cm ³

Tabla 4.3: Propiedades del ZnO empleado.

4.2.2 Caracterización de ZnO

Al igual que en el caso de la tinta de Al₂O₃, el primer paso en la caracterización del ZnO corresponde a la determinación de la densidad real, densidad aparente y posteriormente se determina el grado de empaquetamiento de las partículas.

	Densidad aparente (g/cm ³)	Densidad real (g/cm ³)	Empaquetamiento (%)
Polvo ZnO	0,546	5,894	9,26

Tabla 4.4: Características del ZnO utilizado.

Los resultados de granulometría se indican en la Tabla 4.5 y muestran que el 32,2 % de las partículas del polvo de ZnO son menores de 0,5 μm , y que el tamaño promedio es de $d_m = 0,7 \mu\text{m}$.

	50 $\mu\text{m} > d > 10 \mu\text{m}$	10 $\mu\text{m} > d > 0,5 \mu\text{m}$	$d < 0,5 \mu\text{m}$
Tamaño partícula	10,1 %	57,7 %	32,2 %

Tabla 4.5: Distribución del tamaño de partícula (d) del polvo de ZnO.

El siguiente paso consiste en determinar el diámetro de las partículas de ZnO a partir de la superficie específica mediante la ecuación 3.2. El valor obtenido para la superficie específica es de $S_v = 5,25 \text{ m}^2/\text{g}$, por lo que el diámetro es de $d_{BET} = 0,19 \text{ }\mu\text{m}$. La relación entre los diámetros calculados permite determinar el factor de aglomeración mediante la ecuación 3.3. Por lo tanto, el factor de aglomeración es de $F = 3,68$. Como este factor de aglomeración es tan bajo, no es necesaria una etapa previa de molienda en los polvos de ZnO.

Los resultados del estudio de DRX se observan en la Figura 4.3. El difractograma revela que los picos de difracción corresponden a una sola fase, con estructura wurzita, descrita por los ángulos 2θ igual a $31,85^\circ$, $34,5^\circ$, $36,35^\circ$, $47,6^\circ$ y $56,65^\circ$, correspondientes a las reflexiones de los planos cristalográficos (100), (002), (101), (102) y (110), siendo el (101) el de mayor intensidad. Los picos agudos del difractograma indican que el polvo de ZnO tiene un alto grado de cristalinidad. El tamaño de los cristales estimado a partir de la ecuación de Scherrer (ecuación 2.4) para los picos de mayor intensidad (100) y (101) es de $45,93 \text{ nm}$ y $45,98 \text{ nm}$ respectivamente.

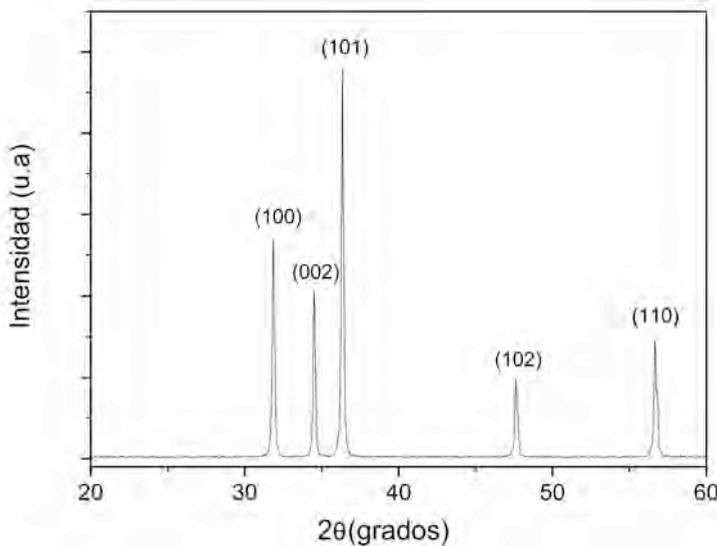


Figura 4.3: Difractograma obtenido para el ZnO.

4.2.3 Determinación de la cantidad óptima de dispersante en la tinta

Se realizan ensayos de sedimentación para determinar la cantidad de dispersante necesaria para estabilizar la tinta [19]. Las muestras a ensayar contienen un 0,5 %, 1,0 %, 1,5 % y 2 % en peso de dispersante respecto al sólido y un porcentaje de sólidos del 5 % en volumen. Se mezclan todos los componentes y se someten a ultrasonidos durante 30 minutos (Amplitud 90, ciclos de 1 s), para eliminar los aglomerados que el sólido pueda presentar y así que el dispersante actúe sobre la superficie de las partículas desaglomeradas. A continuación se añaden volúmenes idénticos de las muestras en viales y se evalúa la altura de la capa sedimentada al cabo de 15 días, lo que indica el porcentaje de floculación experimentado por cada una de las suspensiones. En la Figura 4.4 se muestra la evolución de la floculación en función del tiempo de sedimentación para la suspensión sin dispersante y para las suspensiones con las diferentes adiciones de dispersante.

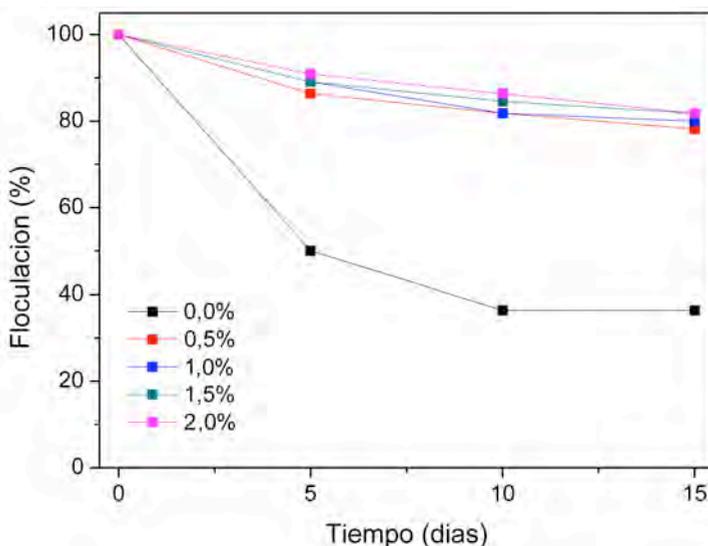


Figura 4.4: Floculación de las suspensiones acuosas de ZnO para los diferentes contenidos de dispersante.

En la gráfica anterior se observa que la floculación disminuye con el tiempo para la suspensión que no tiene dispersante, hasta un valor del 60 %. En los demás casos, se observa que la adición del dispersante modifica de manera similar y apreciable la floculación de la suspensión, siendo para el 2 % en peso, el que más impide la floculación de la suspensión. Por lo que se concluye que la floculación de la suspensión de ZnO es minimizada para un porcentaje óptimo de dispersante del 2 % en peso.

Para comprobar la estabilidad de la tinta se realizan medidas del potencial zeta para la suspensión sin dispersante y con dispersante (2 % en peso de Darvan 821A). Estas suspensiones se preparan siguiendo el mismo procedimiento que en la prueba de sedimentación, pero con una mayor dilución (1:1000). En el caso de la suspensión sin dispersante, el valor del potencial zeta es de -19,9 mV. En la muestra con dispersante se obtiene un valor de -33,6 mV, lo que indica un aumento de la estabilidad de esta suspensión respecto a la suspensión sin dispersante.

4.2.4 Síntesis de la tinta de ZnO

La síntesis de la suspensión acuosa de ZnO se lleva a cabo según el siguiente procedimiento:

1. Se prepara la suspensión de ZnO con un contenido en volumen inicial del 30 %. Para 112 g de ZnO se requieren 44,66 mL de agua y 4,8 mL de dispersante. Se mezclan los componentes y se someten a ultrasonidos durante 30 minutos (Amplitud 90, ciclos de 1 s).
2. Para obtener la suspensión con la viscosidad adecuada para extruir, se ajusta el contenido de ZnO, eliminando parte del agua contenida en la suspensión. Para ello, se centrifuga la suspensión a 2500 rpm durante 15 minutos en una centrífuga, y se elimina el exceso de sobrenadante. Se ajusta el contenido de ZnO a 44 % vol.

% vol. ZnO	% vol. H₂O y Darvan 821A	Volumen final de H₂O (mL)	Volumen sobrenadante (mL)
44	56	25,45	21,21

Tabla 4.6: Cantidades de los componentes de la tinta de ZnO.

3. Una vez eliminado el sobrenadante se mezcla y homogeneiza la suspensión en la mezcladora orbital a 2000 rpm durante 3 minutos.

4. A continuación se añade el viscosante HPMC manteniendo la relación de 0,13 % en peso de viscosante respecto de ZnO, que se corresponde a 146 mg. La suspensión permanece en agitación a 2000 rpm durante 1,5 min y a continuación se deja en reposo al menos durante 1 hora.

5. Finalmente se añade el agente gelificante PEI en relación $6,3 \cdot 10^{-3}$ mL por cada 1 mL de ZnO, por lo que el volumen de PEI es 0,126 mL. A continuación se somete la tinta a agitación en la mezcladora orbital a un ciclo de 2000 rpm durante 3 minutos y posteriormente a un ciclo de desaireado de 500 rpm durante 2 minutos. Este ciclo de mezcla y desaireado se repite tantas veces como es necesario hasta obtener la suspensión con la homogeneidad adecuada.

4.2.5 Determinación de la composición óptima de la tinta

El ensayo para determinar la composición óptima de extrusión se realiza con suspensiones con distinto contenido de ZnO: 44, 46, 48, 50 y 52 % vol. Para ajustar la concentración se evapora el agua de la tinta de ZnO preparada inicialmente al 44 % vol., y una vez ajustada la concentración se somete la tinta a varios ciclos de agitación en la mezcladora orbital a 2000 rpm durante 3 minutos.

% vol. ZnO	% vol. H ₂ O y Darvan 821A	Volumen final de H ₂ O (mL)
44	56	25,45
46	54	23,48
48	52	21,67
50	50	20
52	48	18,46

Tabla 4.7: Suspensiones utilizadas en la prueba de fluidez.

Los ensayos reológicos se llevan a cabo con el reómetro descrito en los capítulos anteriores. Se utiliza como sistema de medida los platos paralelos (20 mm de diámetro y 1 mm de separación entre platos) con trampa de disolvente y bajo las mismas condiciones experimentales (espesor de muestra, temperatura y tiempo de equilibrio) que las utilizadas con la tinta de Al₂O₃. Para determinar las curvas de viscosidad de las tintas con diferentes contenidos de ZnO (44, 46, 48, 50 y 52 % vol.), se someten éstas a un barrido de velocidad que va desde 0 a 50 s⁻¹.

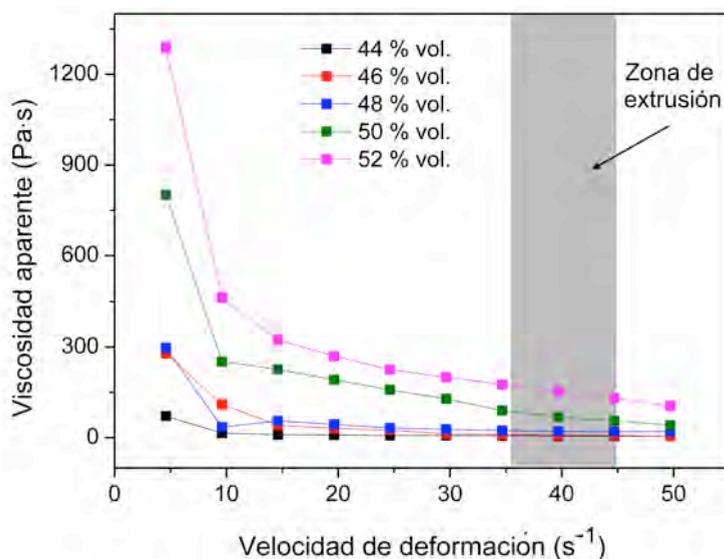


Figura 4.5: Viscosidad aparente de la tinta de ZnO en función de la velocidad de deformación.

Se observa que todas las tintas muestran un comportamiento similar, característico de un fluido pseudoplástico. En todos los casos, las curvas presentan una alta viscosidad a bajos valores de velocidad de deformación, seguido de un descenso de viscosidad, y a elevados valores de velocidad de deformación la viscosidad permanece constante. En todo el rango de velocidades se observa que cuanto mayor es el contenido de ZnO, mayor viscosidad presenta la tinta y por lo tanto más difícil resultaría extruirla.

En la gráfica anterior se toman los valores de viscosidad para los diferentes contenidos de ZnO a una velocidad de deformación constante de 40 s^{-1} . A continuación se representa la viscosidad relativa frente a las diferentes contenidos de ZnO y se realiza un ajuste a la ecuación de Krieger-Dougherty (ecuación 3.8), de donde se determina la carga crítica ϕ_{max} y el rango de composición óptima de extrusión de la tinta.

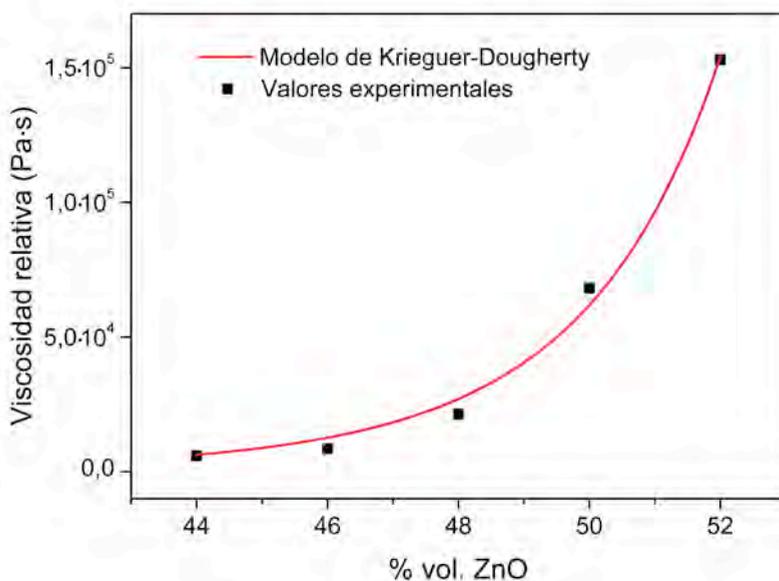


Figura 4.6: Evolución de la viscosidad relativa con el contenido de ZnO para una velocidad de deformación de 40 s^{-1} . La línea roja corresponde al ajuste al modelo de Krieger-Dougherty.

Tinta	ϕ_{max} (% vol.)	n	R^2
ZnO	70,68	8,98	0,992

Tabla 4.8: Parámetros de ajuste a la ecuación de Krieger-Dougherty.

El coeficiente de determinación de 0,992 indica que se produce un buen ajuste entre el modelo propuesto y los datos experimentales. El valor de carga crítica mostrado en la tabla anterior indica que la zona de transición de pseudoplástico a dilatante es menor del 70,68 % vol. En la gráfica se observa como a medida que aumenta la fracción en volumen de ZnO, aumenta la viscosidad de la tinta. Se selecciona la zona entre 48 - 50 % vol. de ZnO para realizar los ensayos de fluidez de la tinta, por tratarse de un rango en el que la tinta tiene comportamiento pseudoplástico y presenta una viscosidad suficientemente alta.

4.2.6 Inyectabilidad de la tinta

Una vez determinado el rango de contenido de ZnO para la extrusión, se procede a fijar el valor exacto mediante pruebas de fluidez. Para ello, se realiza un estudio de la evolución del flujo volumétrico con la presión de extrusión para los diferentes contenidos de ZnO (48 y 50 % vol.). Es conveniente que la tinta de ZnO presente un flujo volumétrico generado con velocidades de fabricación por debajo de 10 mm/s y presiones de extrusión por debajo de 49 bar que son los valores máximos de fabricación. En la Figura 4.7 se representa el flujo volumétrico frente a la presión de extrusión para los diferentes contenidos de ZnO.

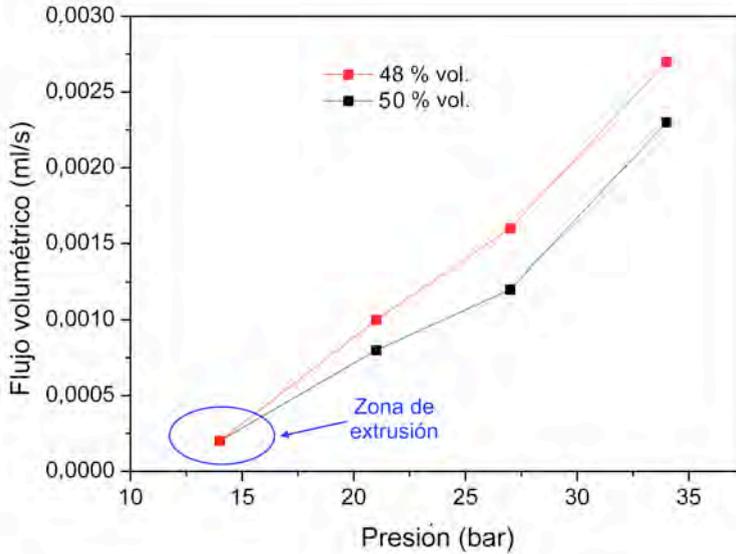


Figura 4.7: Representación del flujo volumétrico frente a la presión de extrusión para las tintas con diferentes contenidos de ZnO.

Experimentalmente, se comprueba que el contenido óptimo de extrusión es de 48 % vol., utilizando una presión de extrusión de 14 bar.

4.2.7 Evaluación reológica de la tinta para la fabricación de estructuras de ZnO mediante DIW

A) Ensayos reológicos en estado estacionario

A1) Caracterización del comportamiento de flujo

Una vez determinado el contenido de ZnO óptimo para la extrusión, se ajustan las curvas de viscosidad y flujo obtenidas en el ensayo en modo CR del apartado anterior. La Figura 4.8 muestra la curva de flujo de la tinta de ZnO (48 % vol.). El comportamiento observado en esta tinta es claramente no newtoniano, dado que la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación no es lineal.

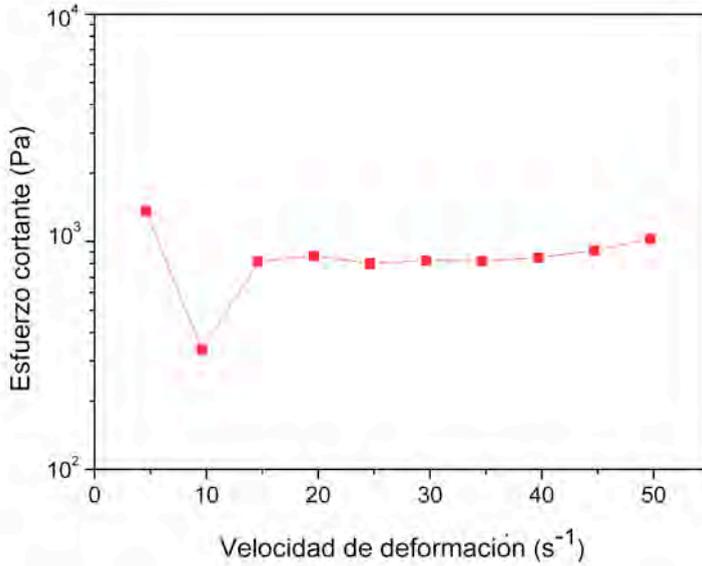


Figura 4.8: Curva de flujo para la tinta de ZnO al 48 % vol.

En la Figura 4.9 se representa la curva de viscosidad, donde se aprecia que la viscosidad aparente disminuye con la velocidad de deformación, lo que indica un comportamiento pseudoplástico fluidificante, según el cuál el aumento de la velocidad de deformación consigue desestructurar progresivamente la tinta, observándose así una disminución de la pendiente. Con el fin de modelizar el comportamiento reológico, se emplean modelos matemáticos ya utilizados en la caracterización de la tinta de Al_2O_3 . Con la curva experimental de la viscosidad, se muestran los ajustes a los modelos de Sisko y Moore, que son los que presentan mejor regresión.

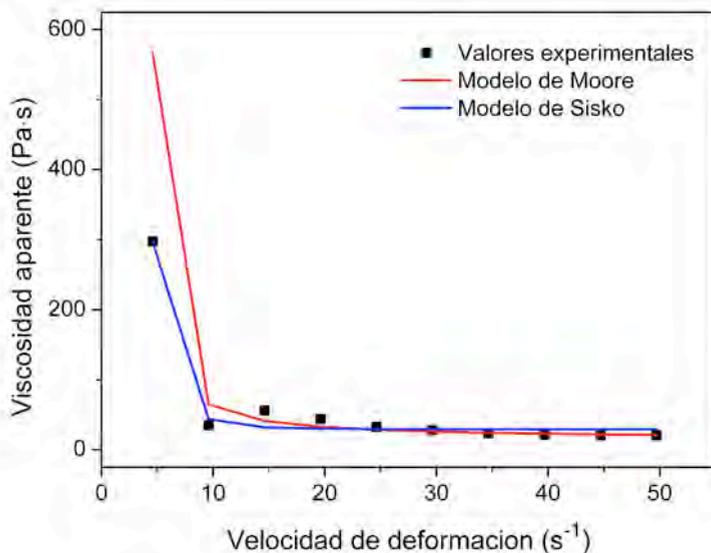


Figura 4.9: Curva de viscosidad para la tinta de ZnO (48 % vol.).

Modelo matemático	Parámetros de ajuste	Coefficientes de ajuste
Ley de la potencia	$n = 0,042$ $k = 721,3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	$R = 0,09$ $R^2 = 0,008$
Newtoniano	$\eta = 1,284 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	$R = 0,078$ $R^2 = 0,006$
Casson	$k_I = 0,198 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $\sigma_y = 38,90 \text{ Pa}$	$R = 0,529$ $R^2 = 0,279$
Moore	$\eta_\infty = 15,25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $\eta_0 = -51,69 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $k = -0,245 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	$R = 0,994$ $R^2 = 0,987$
Bingham	$\eta_B = 1,284 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $\sigma_y = 826,6 \text{ Pa}$	$R = 0,077$ $R^2 = 0,006$
Sisko	$n = 3,932$ $k_2 = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $\eta_\infty = 29,21 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	$R = 0,991$ $R^2 = 0,983$

Tabla 4.9: Parámetros reológicos obtenidos al ajustar la curva de viscosidad a los modelos matemáticos.

En la tabla anterior se muestra el valor del índice de flujo n y sus correspondientes coeficientes de correlación y determinación. El valor de n es menor que 1, lo cual confirma que el comportamiento de la tinta de ZnO se corresponde con el de un fluido pseudoplástico.

A2) Determinación del umbral de fluencia

Para determinar el umbral de fluencia se aplica a la tinta un barrido de esfuerzo desde 0,1 a 200 Pa y se evalúa la viscosidad en dicho rango de esfuerzo, tomándose como umbral de fluencia el punto donde se produce una inflexión en la viscosidad, que es consecuencia del inicio del flujo. En la siguiente gráfica se observa que la viscosidad va aumentando según aumenta el esfuerzo cortante, hasta llegar a un punto máximo a partir del cual empieza a disminuir. El valor de este punto máximo se corresponde con 3 Pa.

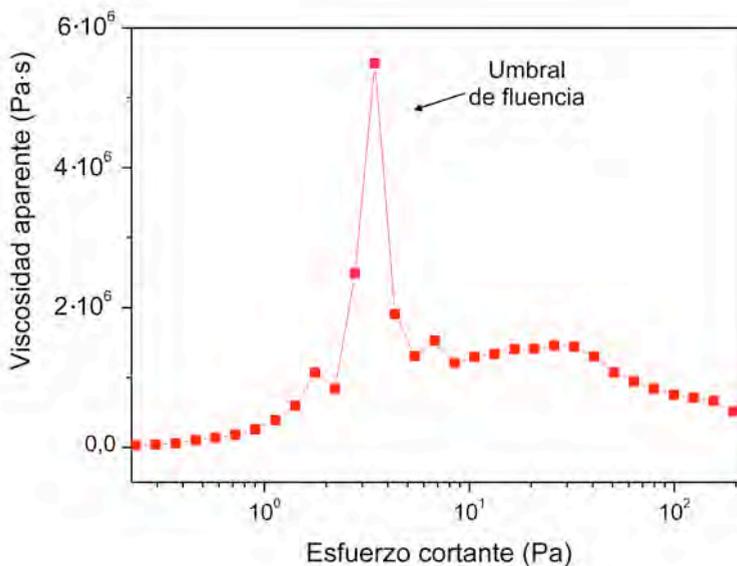


Figura 4.10: Curva de viscosidad frente al esfuerzo cortante para la tinta de ZnO (48 % vol.).

El valor de la pendiente una vez superado el umbral de fluencia está relacionado con la uniformidad microestructural de la tinta, y por lo tanto con la facilidad que presenta la tinta a ser extruida. Cuanto mayor es el valor de la pendiente, mayor es la fluidez de la tinta. En el caso de la tinta de ZnO, la pendiente es muy pronunciada, por lo que la tinta de ZnO presenta una elevada fluidez.

A3) Determinación del tiempo de gelificación

Para estudiar el tiempo de gelificación de la tinta de ZnO se determinan las curvas de viscosidad a diferentes tiempos de medida (0, 30, 60, 90, 120 y 150 min), tomando como tiempo 0, tres minutos después de que la tinta es retirada de la mezcladora. Las curvas de viscosidad correspondientes a la tinta de ZnO, evaluada en el rango de velocidad de deformación de 0 a 30 s^{-1} , para diferentes tiempos de medida, se muestra en la siguiente figura.

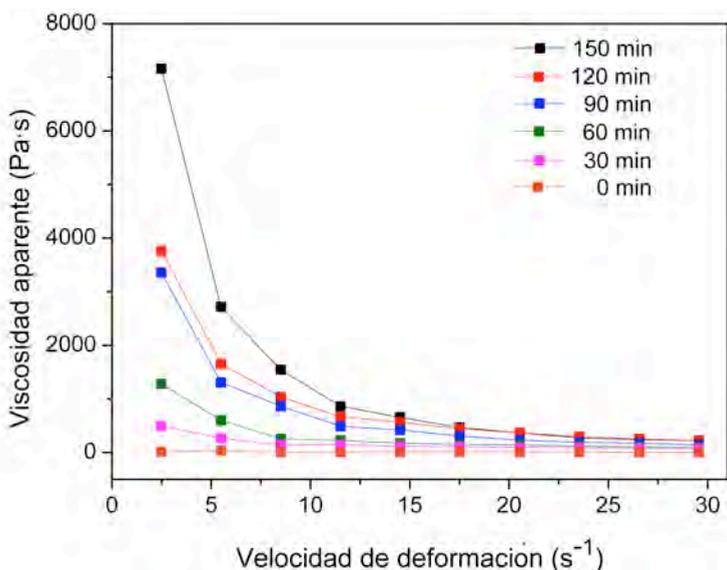


Figura 4.11: Curvas de viscosidad de la tinta de ZnO (48 % vol.) a diferentes tiempos.

La dependencia de la viscosidad aparente con el tiempo de medida se presenta en la Figura 4.12. La viscosidad aparente se calcula a partir de los datos experimentales obtenidos en la Figura 4.11 para bajas velocidades de deformación (5 s^{-1}).

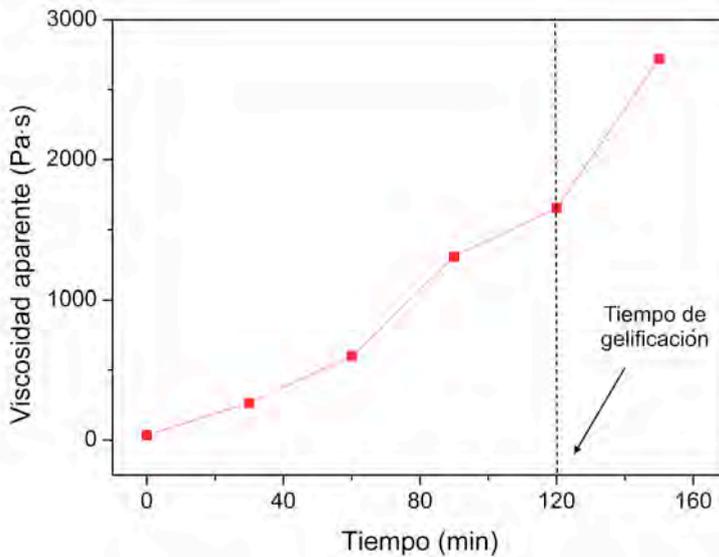


Figura 4.12: Variación de la viscosidad aparente con el tiempo para una velocidad de deformación constante de 5 s^{-1} .

Analizando la dependencia de la viscosidad con el aumento del tiempo de medida, se observa que la viscosidad aparente cambia bruscamente de 1500 a 2700 Pa·s. Este cambio brusco se corresponde con un tiempo de 120 minutos, momento en el que comienza la gelificación de la tinta de ZnO. Teniendo en cuenta que la suspensión debe contar con unas características de flujo adecuadas para la extrusión, es recomendable extruir la tinta antes de que se produzca su gelificación, para que no se produzcan atascos en la aguja.

B) Ensayos dinámicos u oscilatorios

B1) Barrido de esfuerzo

Para establecer la región RVL de la tinta de ZnO (48 % vol.), se realizan ensayos oscilatorios de baja amplitud a una frecuencia constante ($f = 1$ Hz) y valores de esfuerzo cortante entre 0 y 100 Pa. En la siguiente figura se muestra la dependencia del módulo elástico G' en función del esfuerzo cortante al cual se somete la tinta.

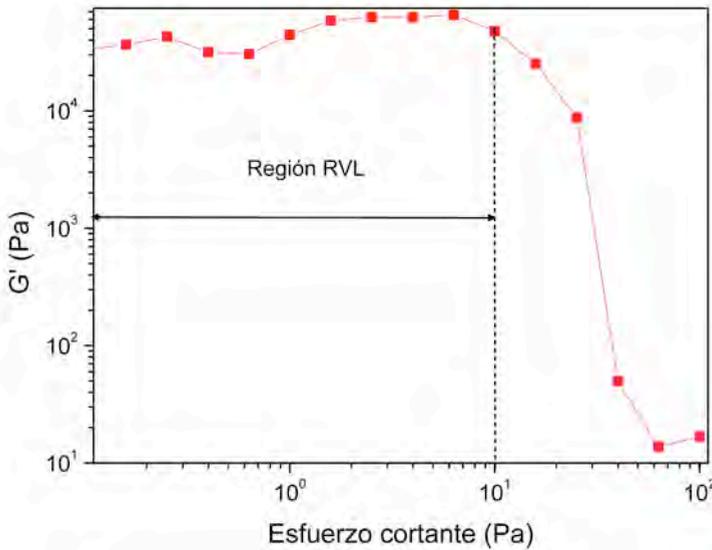


Figura 4.13: Módulo elástico G' en función del esfuerzo cortante para la tinta de ZnO (48 % vol.).

Los resultados muestran que el módulo elástico G' presenta una tendencia y un punto de inflexión bien definidos, es decir, una región RVL en el cual G' es constante en un rango amplio de esfuerzo después del cual hay una discontinuidad. A partir de este punto de inflexión, G' comienza a decrecer proporcionalmente con el aumento del esfuerzo cortante, lo que es indicativo de que las partículas que constituyen la tinta se orientan, de manera que la estructura interna del fluido se rompe y la tinta empieza a fluir. A partir de esta gráfica se obtiene que la región RVL está comprendida desde 0 hasta 10 Pa.

B2) Barrido de frecuencia

Una vez seleccionada la región RVL, se estudia la dependencia de los módulos elástico G' y viscoso G'' y el ángulo de fase con la frecuencia. Esta caracterización se realiza en un intervalo de frecuencias de 0,1 a 10 Hz y a un esfuerzo cortante constante que pertenece al intervalo de la región RVL.

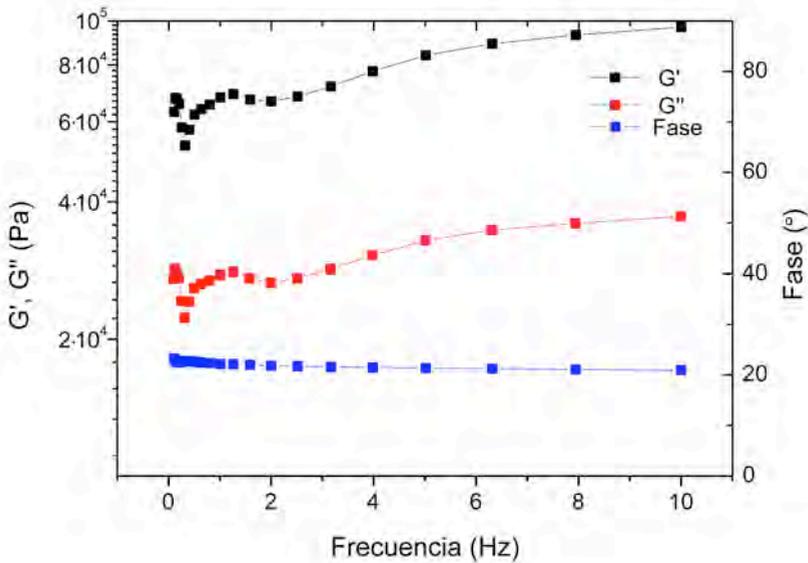


Figura 4.14: Barrido de frecuencia de la tinta acuosa de ZnO (48 % vol.) aplicando un esfuerzo de 8 Pa.

A bajas frecuencias (0,01 - 1 Hz) los módulos G' y G'' disminuyen, mientras que a altas frecuencias (1 - 10 Hz) el módulo elástico G' comienza a aumentar y el viscoso G'' permanece casi constante, y se observa que la respuesta es elástica ($G' > G''$). La aparición de una región ascendente para G' se atribuye a la formación de una estructura tipo gel, originada por los entrecruzamientos físicos entre las cadenas poliméricas.

Los módulos viscoelásticos a altas frecuencias tienen una dependencia potencial con la frecuencia: $G'(w) \sim w^j$ y $G''(w) \sim w^j$. A partir de los valores el parámetro j de los módulos elástico y viscoso se determina el comportamiento viscoelástico de la tinta. Los datos experimentales obtenidos para los módulos

viscoelásticos a altas frecuencias y las funciones resultantes del ajuste potencial se representan en la siguiente figura.

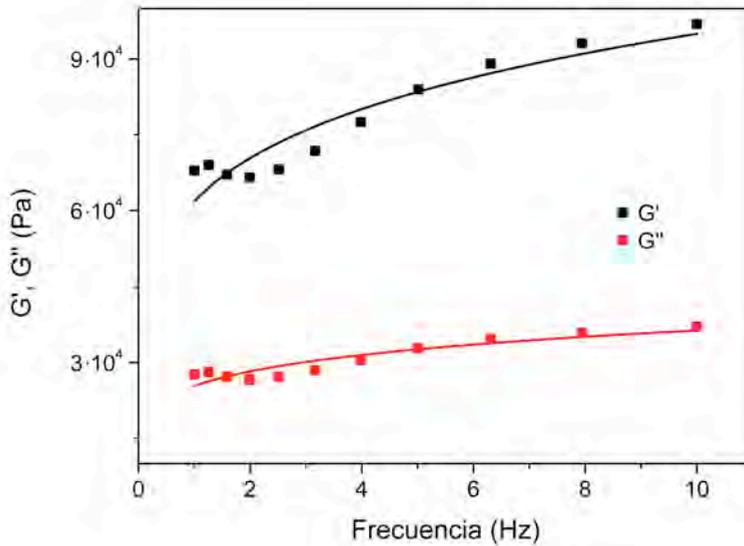


Figura 4.15: Ajuste de los módulos elástico G' y viscoso G'' a altas frecuencias (1-10 Hz).

El parámetro j correspondiente a los módulos elástico y viscoso, se presenta en la Tabla 4.10. Los altos valores de R^2 demuestran el buen ajuste de los módulos viscoelásticos con el ajuste potencial. Un análisis de los valores obtenidos indica que j presenta en ambos casos valores similares: $G' \sim G'' \sim w^j$, por lo que según el criterio de Winter *et al.*, se deduce que la tinta de ZnO tiene propiedades típicas de un gel.

Módulos viscoelásticos	Parámetro j	R^2
G'	0,186	0,880
G''	0,157	0,837

Tabla 4.10: Parámetros obtenidos del ajuste.

Por otra parte, el comportamiento aproximadamente constante del ángulo de fase de la Figura 4.15, muestra que la fluidez de la muestra no presenta grandes variaciones en el rango de frecuencia estudiado. Se observa que en todo el rango de frecuencias el valor del ángulo de fase es menor de 45° , lo que indica el predominio del comportamiento elástico sobre el viscoso. La evolución de las funciones viscoelásticas con la frecuencia que presenta la tinta de ZnO es similar a la encontrada en la tinta de Al_2O_3 , siendo siempre el módulo elástico mayor que el viscoso, en el intervalo de altas frecuencias, con una tendencia al desarrollo de una región ascendente en G' y constante en G'' .

B3) Barrido de tiempo

Por último, se analiza la evolución dinámica del módulo elástico G' en función del tiempo de relajación que va desde 0 hasta 300 s. Este ensayo se realiza a un esfuerzo cortante constante de 1 Pa y sirve para indicar los cambios estructurales que sufre la tinta como consecuencia de la acción de este esfuerzo.

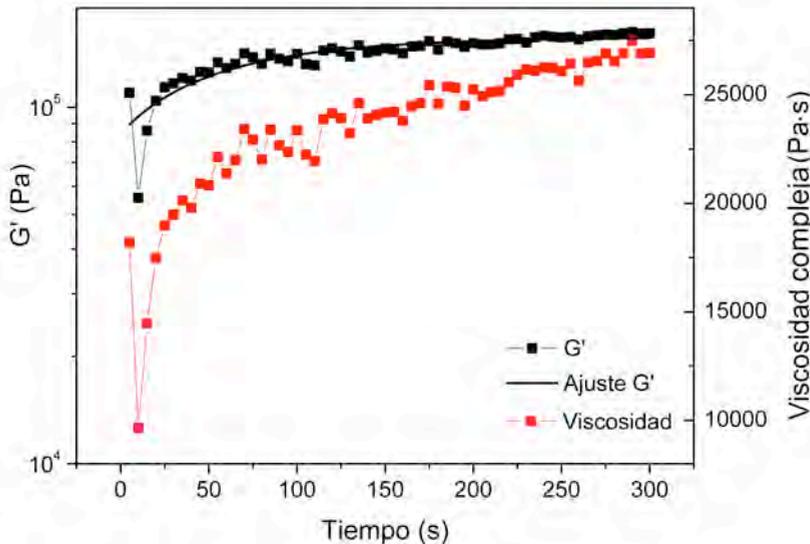


Figura 4.16: Evolución del módulo elástico y viscosidad compleja con el tiempo para la tinta de ZnO (48 % vol.). La línea negra corresponde con el ajuste al modelo de Rueb y Zukoski.

En la figura anterior se observa que la evolución del módulo elástico G' es creciente en todo el rango del tiempo evaluado. La evolución de G' con el tiempo se ajusta a la ecuación sugerida por Rueb y Zukoski (ecuación 1.40). En la siguiente tabla se muestran los valores del módulo elástico G' cuando $t = 0$ y $t = \infty$, y el parámetro α obtenidos tras el ajuste a esta ecuación.

Tinta	G_{∞} (Pa)	G_0 (Pa)	α	R^2
ZnO (48 % vol.)	$1,6 \cdot 10^5$	$0,8 \cdot 10^5$	0,145	0,844

Tabla 4.11: Valores tras ajuste al modelo de Rueb y Zukoski.

Para que la estructura *woodpile* con simetría fcc de ZnO realizada mediante la técnica de DIW mantenga su diseño inicial y que los filamentos no sufran curvaturas, el módulo elástico G' debe tener un valor mayor o igual que el determinado por la ecuación 1.41. En el caso de la tinta de ZnO (48 % vol.), teniendo en cuenta que la densidad de la tinta es $\rho_{tinta} = 3,024 \text{ g/cm}^3$ (ecuación 3.10), éste valor debe ser mayor o igual que 133,06 Pa. Según los datos obtenidos tras el ajuste a la ecuación de Rueb y Zukoski, $G' = 0,8 \cdot 10^5$ Pa. Este valor determina que la tinta de ZnO (48 % vol.) puede utilizarse en la técnica de DIW para realizar la estructura *woodpile* diseñada.

C) Ensayo de fluencia-recuperación

Para realizar este ensayo, se aplica a la tinta de ZnO un esfuerzo cortante constante de 30 Pa durante 60 segundos. Transcurrido ese tiempo, se continua midiendo la evolución de la deformación resultante durante 180 segundos. En la Figura 4.17 se observa la evolución de la fluencia respecto al tiempo $J(t)$. Inicialmente se produce un crecimiento no lineal conforme aumenta el tiempo, con un progresivo aumento de la pendiente de la curva. Una vez que el esfuerzo desaparece ($t > 60$ s), la variación de la función fluencia, cambia con una disminución progresiva de la pendiente y decrece exponencialmente.

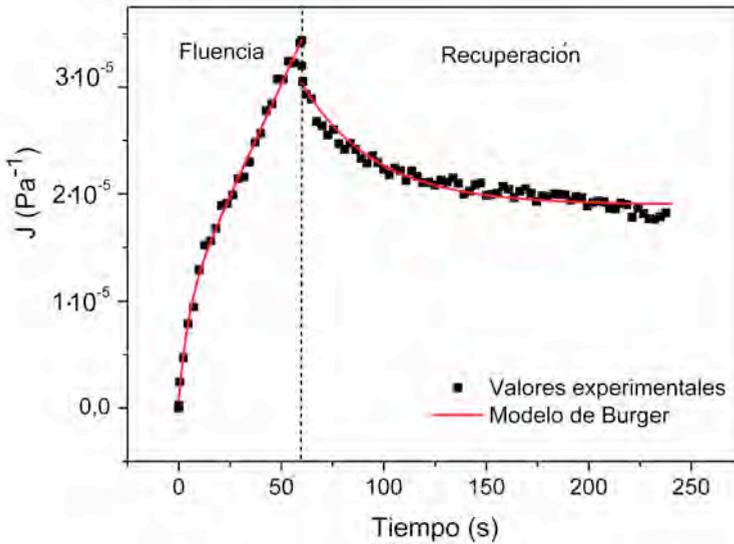


Figura 4.17: Ensayo de fluencia-recuperación de la tinta de ZnO (48 % vol.). La línea roja corresponde al ajuste al modelo de Burger.

La evolución de la función fluencia con el tiempo se ajusta al modelo de Burger. En la Tabla 4.12 se muestran los valores de los parámetros obtenidos tras el ajuste a éste modelo, con un coeficiente de determinación $R^2 > 0.9$, que es indicativo de un buen ajuste entre la curva experimental y el modelo teórico.

Parámetros	Fluencia	Recuperación
$1/G_0$ (Pa^{-1})	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$-4,6 \cdot 10^{-5}$
$1/G_1$ (Pa^{-1})	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$
η_1/G_1 (s)	4,78	35,71
$1/\eta_0$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	–
J_{max} (Pa^{-1})	–	$3,4 \cdot 10^{-5}$
R^2	0,995	0,946

Tabla 4.12: Parámetros obtenidos tras el ajuste al modelo de Burger.

Los resultados obtenidos en la Figura 4.17 muestran que no se produce una recuperación total por parte de la tinta con el paso del tiempo, pese a que

experimenta una recuperación parcial debido a su carácter elástico. Esta recuperación estructural se cuantifica a partir del parámetro δJ (ecuación 1.46). Por lo tanto, teniendo en cuenta que en este caso $J(60\text{ s}) = 3,4 \cdot 10^{-5}\text{ Pa}^{-1}$ y $J(240\text{ s}) = 1,7 \cdot 10^{-5}\text{ Pa}^{-1}$, el porcentaje de recuperación al cabo de 3 minutos es del 48,16 %. La recuperación es mayor por parte de la tinta de ZnO que en el caso de la tinta de Al_2O_3 que es del $\sim 20\%$.

Como se puede observar en la Tabla 4.12 el tiempo de relajación de la tinta de ZnO es pequeño 4,78 s, por lo que el valor del número de Déborah que se calcula a partir de la ecuación 1.47 es de $De = 0,08$, valor propio de un material viscoelástico.

4.2.8 Análisis térmico ATD/TG

Con el fin de obtener información sobre los fenómenos que ocurren cuando la tinta está sometida a la acción de la temperatura y poder determinar la pérdida de peso que sufre, la tinta de ZnO (48 % vol.) se caracteriza mediante análisis térmico ATD/TG. El ensayo se realiza en aire con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, en un intervalo de 25 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

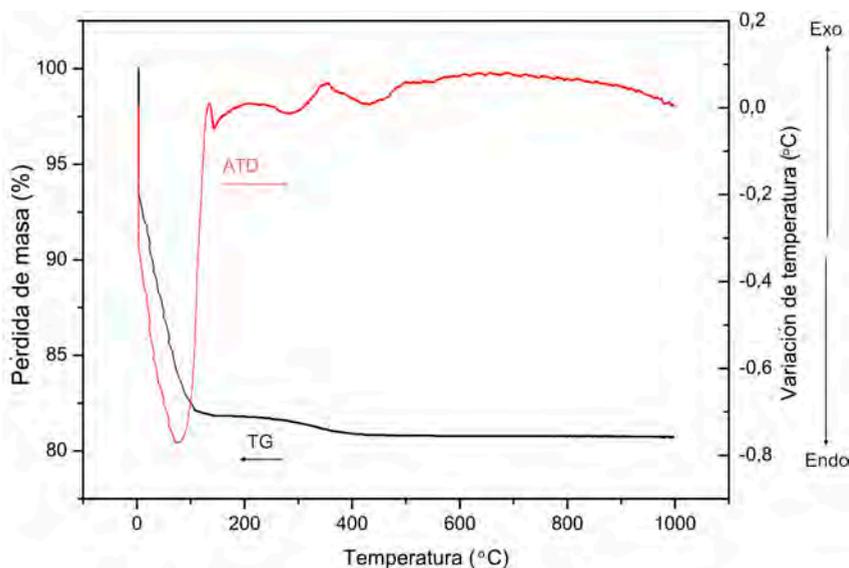


Figura 4.18: Curvas de ATD/TG de la tinta de ZnO (48 % vol.).

En la curva termogravimétrica se distinguen varios tramos que se asocian a la presencia de los diferentes componentes de la tinta. Desde temperatura ambiente hasta 100 °C se produce una pérdida de masa del 18 %. Ésta corresponde a la desorción y eliminación del agua y viene acompañada por un gran pico endotérmico a 95 °C que se atribuye a la eliminación del agua. La siguiente pérdida de masa (~ 2 %), de pendiente más suave se produce en el intervalo de temperaturas de 100 - 500 °C. Esta pérdida de peso está acompañada por un pico endotérmico entorno a 325 °C que corresponde al pico de degradación del polímero PEI. Y finalmente, la pérdida de masa se estabiliza a partir de 500 °C con una pérdida total del 20 %.

4.3 Fabricación de las estructuras de ZnO mediante DIW

En el ensayo de inyectabilidad se determina como presión de extrusión 14 bar. A partir de la ecuación 1.27 que relaciona los parámetros geométricos (diámetro de la aguja D y longitud de la aguja L) y los parámetros de fabricación (presión de extrusión y velocidad de traslación de la aguja) con los parámetros reológicos de la tinta (índice de flujo n y consistencia k) se determina la velocidad de traslación de la aguja. En la siguiente tabla se presentan los datos experimentales para la tinta de ZnO.

Tinta	D (μm)	L (mm)	n	k (Pa·s)	P (bar)	v (mm/s)
ZnO (48 % vol.)	200	12,70	0,042	721,3	14	$3,96 \cdot 10^{18}$

Tabla 4.13: Características geometrías de la aguja y propiedades reológicas de la tinta de ZnO (48 % vol.).

El valor de la velocidad de traslación de la aguja según estos cálculos predice que la velocidad es de $3,96 \cdot 10^{18}$ mm/s. A continuación, se realiza una evaluación experimental, manteniendo la presión de extrusión constante ($P = 14$ bar) y variando la velocidad de traslación de la aguja.

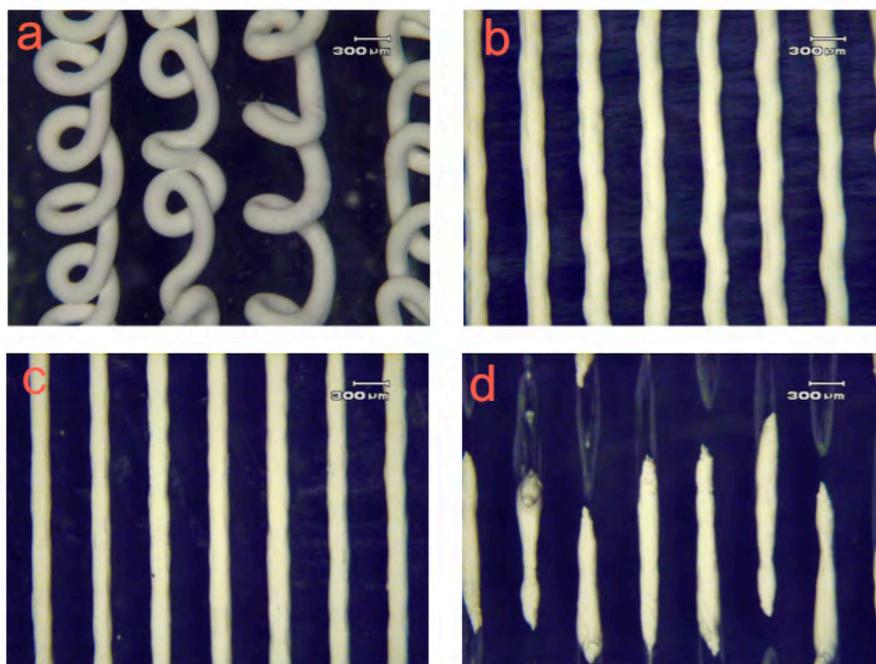


Figura 4.19: Pruebas de velocidad de traslación de la aguja a diferentes velocidades: a) 1 mm/s, b) 3 mm/s, c) 4 mm/s y d) 8 mm/s.

En la figura anterior se observa que se obtienen filamentos con diámetros óptimos cuando se combina la presión de extrusión de $P = 14$ bar con velocidades de fabricación de $v = 4$ mm/s. Comparando el valor de la velocidad de traslación de la aguja teórico con el experimental se observa que el valor teórico es mucho más alto. Esta diferencia se debe a que al desarrollar la ecuación 1.27 en la teoría del flujo en un capilar, no se tiene en cuenta el efecto de deslizamiento (*slip*) en la pared de dicho capilar y el umbral de fluencia. El deslizamiento afecta a las ecuaciones de esfuerzo cortante, flujo volumétrico y velocidad de corte, donde habría que añadir términos adicionales [20].

Tras obtener los parámetros de fabricación se realiza la estructura *woodpile* con simetría fcc libre de defectos y totalmente uniforme y homogénea.

4.4 Tratamiento térmico de las estructuras de ZnO

i) Secado:

Una vez extruidas las estructuras, el secado se lleva a cabo a temperatura ambiente durante 24 horas.

ii) Calcinación y sinterización:

A diferencia de lo que ocurre con la Al_2O_3 , existen pocos estudios sobre la sinterización del ZnO [21, 22]. Por lo tanto, se realizan una serie de ensayos para verificar cuál es la temperatura óptima de sinterización para las estructuras fabricadas con ZnO. Para determinar el rango de temperatura de estudio, se tiene en cuenta que la temperatura de sinterización debe ser inferior a la temperatura de fusión. La estructura debe calcinarse al 60 u 80 % de la temperatura de fusión del ZnO (1975 °C), por lo que se elige el rango de 1200 - 1500 °C para evaluar cuál es la temperatura de sinterización óptima. Este tratamiento se hace en atmósfera de aire a diferentes tiempos de retención de 2,5 y 5 horas con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min y 5 °C/min, respectivamente.

La caracterización morfológica de las estructuras sinterizadas se realiza mediante SEM, para observar la microporosidad y la posible presencia de grietas o defectos en las estructuras. La temperatura de sinterización óptima permite garantizar que todos los procesos físico-químicos que ocurren en la estructura se produzcan de forma controlada y se alcance la mayor densificación de las piezas. En la siguiente figura se observan las estructuras sinterizadas a diferentes temperaturas (1200, 1300, 1400 y 1500 °C) y a diferentes tiempos de retención (2,5 y 5 h).

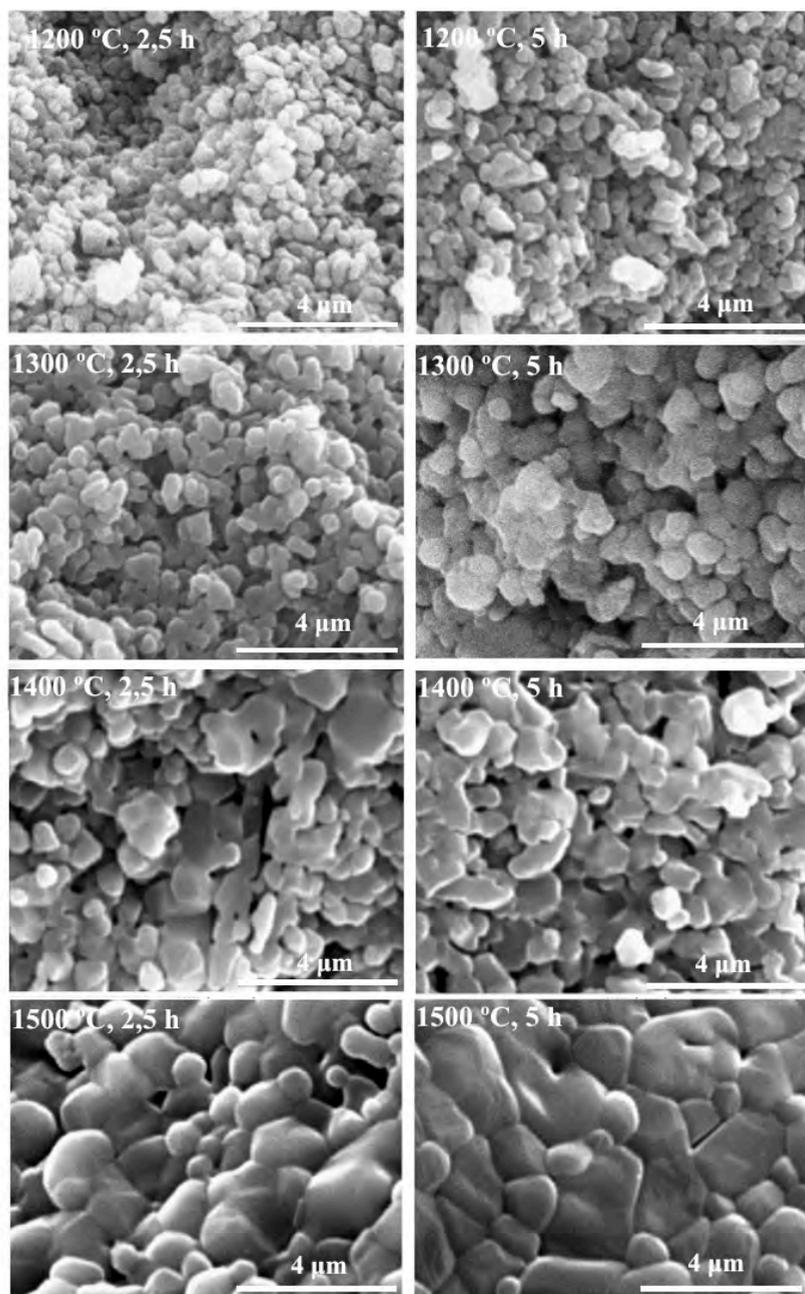


Figura 4.20: Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de las estructuras sinterizadas a diferentes temperaturas y diferentes tiempos de retención.

En la figura anterior se observa que a bajas temperaturas de sinterización, la morfología resulta heterogénea, con granos finos, aglomerados esféricos y con algunos microporos (diámetros $< 0,5 \mu\text{m}$) con morfologías irregulares. Estos poros no sólo son evidentes en la sección transversal de la muestra, sobre la superficie de los filamentos, también se observan poros con la misma morfología que en la sección transversal. A partir de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ se observa un cambio en la superficie con la formación de cuellos de sinterización, lo que indica que comienza el proceso de sinterización. A $1500 \text{ }^\circ\text{C}/2,5 \text{ h}$ los poros no han desaparecido totalmente, mientras que a $1500 \text{ }^\circ\text{C}/5 \text{ h}$ ya no se aprecia la presencia de poros, lo que es indicativo de que se ha cubierto la segunda etapa del proceso de sinterización. De la relación entre la sinterizabilidad y la microporosidad de las estructuras se concluye que para obtener estructuras altamente densificadas es conveniente calcinar las muestras a $1500 \text{ }^\circ\text{C}/5 \text{ h}$.

4.5 Caracterización estructural y morfológica de las estructuras de ZnO

4.5.1 Difracción de rayos X

Para evaluar cualitativamente las fases cristalinas de ZnO y descartar la presencia de impurezas, se lleva a cabo un análisis por DRX del polvo obtenido al calcinar la tinta de ZnO (48 % vol.) a $1500 \text{ }^\circ\text{C}/5 \text{ h}$. El difractograma que se muestra en la Figura 4.21 pone de manifiesto que para el tratamiento a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ toda la tinta ha reaccionado para formar la fase wurzita del ZnO, no detectándose otras fases o impurezas. Estos resultados están de acuerdo con la literatura, donde se obtiene que el ZnO a alta temperatura cristaliza en fase wurzita [22, 23]. La dirección (101) es la de mayor intensidad, ya que esta dirección de crecimiento es la más densamente empaquetada y la más favorable termodinámicamente. Los picos del difractograma formados son estrechos lo que es indicativo de un gran orden de cristalinidad.

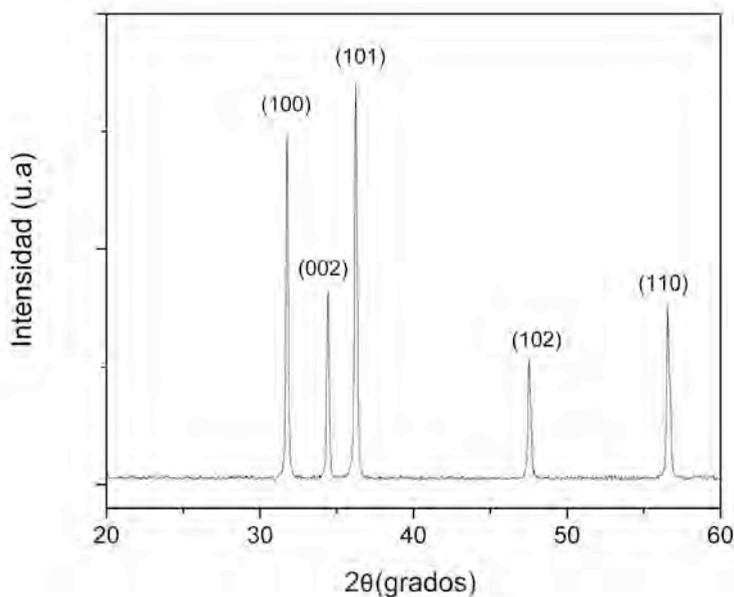


Figura 4.21: Difractograma de la tinta de ZnO (48 % vol.) calcinada.

El tamaño de los cristales de ZnO se determina para los picos (100) y (101), a partir de la ecuación de Scherrer. El valor obtenido para cada uno de ellos es de 48,62 nm y 43,79 nm, respectivamente. El tamaño de cristal se mantiene constante respecto a la muestra sin calcinar [22, 23].

4.5.2 Caracterización morfológica de las estructuras de ZnO

Para evaluar la morfología superficial, se obtienen imágenes de microscopía óptica y de SEM de las superficies de las estructuras y de las secciones transversales de éstas, antes y después de sinterizar. En la Figura 4.22 se muestra la estructura realizada con la tinta de ZnO (48 % vol.) antes de calcinar.

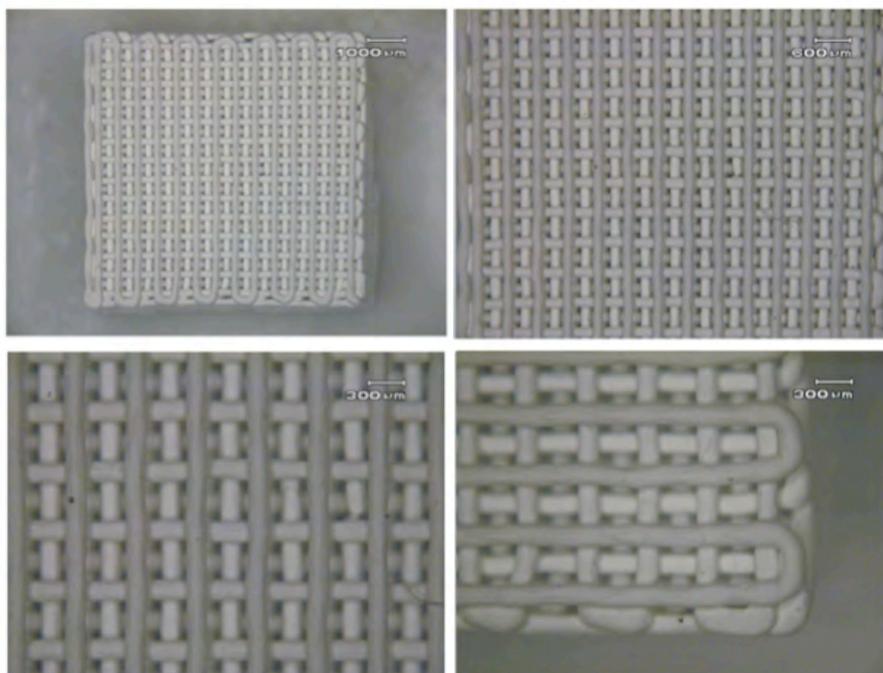


Figura 4.22: Estructura *woodpile* de ZnO sin calcinar realizada con una aguja de 200 μm de diámetro a diferentes escalas.

En la imagen anterior se observan superficies casi lisas, de color uniforme, sin defectos superficiales, indicando que la fabricación de la estructura se ha llevado a cabo satisfactoriamente.

La Figura 4.23 muestra la superficie de las estructuras de ZnO tras la correspondiente sinterización. En las imágenes se observa que la estructura es uniforme y sin defectos superficiales. Además se comprueba que el tratamiento térmico elegido a simple vista no genera ningún tipo de tensión residual que pueda producir defectos.

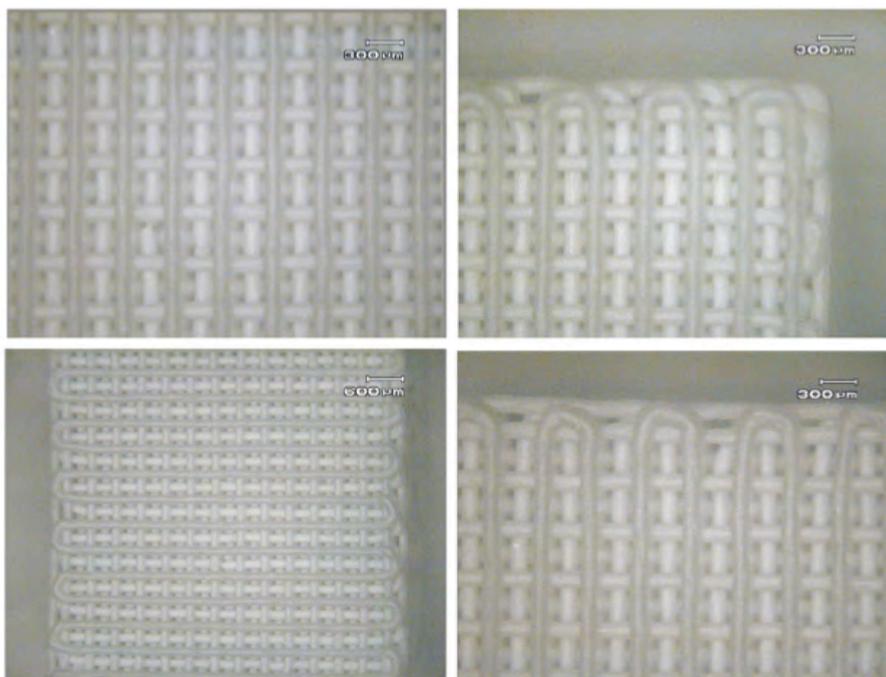


Figura 4.23: Estructura *woodpile* de ZnO sinterizada a 1500 °C a diferentes escalas.

Para comprobar la morfología de los filamentos y de la estructura *woodpile*, se observa la sección transversal de las estructuras una vez sinterizadas. La Figura 4.24 muestra una imagen del plano YZ de la estructura de ZnO sinterizada. En ella se aprecia el aspecto de los filamentos con perfil cilíndrico, manteniendo la geometría del diseño inicial.

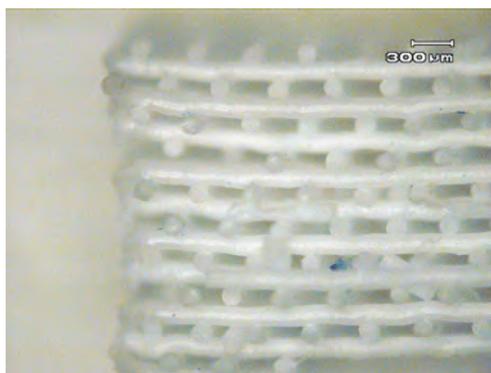


Figura 4.24: Plano YZ de la estructura *woodpile* de ZnO sinterizada.

A partir de las siguientes imágenes se observa cómo afecta el tratamiento térmico al tamaño de las estructura. Se observa que la contracción es equivalente en toda la estructura, y que ésta ha reducido considerablemente su tamaño tras la sinterización. En el detalle a mayor aumento del plano XY (Figura 4.26), se aprecia la contracción lineal sufrida por los filamentos.

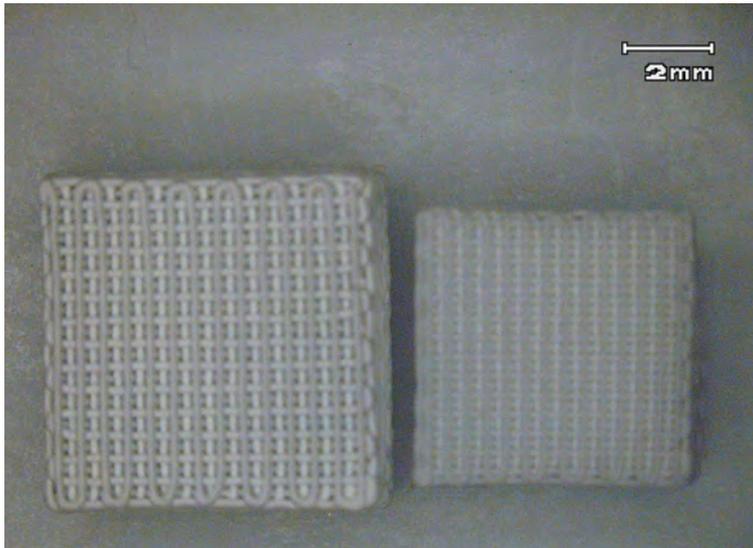


Figura 4.25: Estructura *woodpile* de ZnO antes (izquierda) y después de sinterizar (derecha).

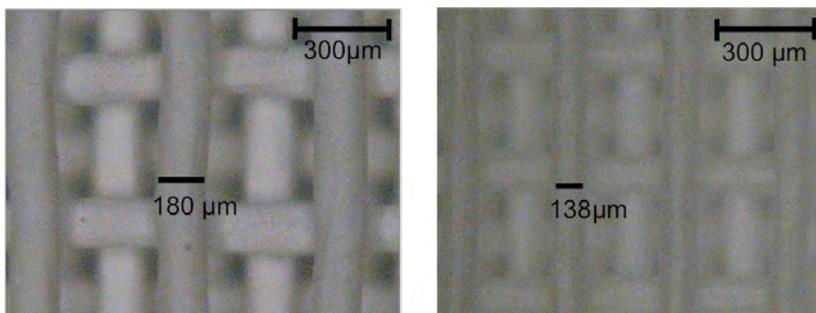


Figura 4.26: Estructura *woodpile* de ZnO antes (izquierda) y después de sinterizar (derecha). Se incluye un descriptor que informa sobre el diámetro de los filamentos en el plano XY.

Con el fin de determinar la contracción lineal (ecuación 1.9) respecto al diseño original se determina el diámetro del filamento w y la separación entre los filamentos d , a partir de las imágenes anteriores.

Etapa	w (μm)	Δw (%)	d (μm)	Δd (%)	Dimensión estructura (mm^2)	Contracción estructura (%)
Diseño	200	-	566	-	7×7	-
Extrusión	180	10	490	13,4	$6,7 \times 6,7$	4,3
Sinterización	138	31	369	34,8	5×5	28,6

Tabla 4.14: Dimensiones de la estructura *woodpile* de ZnO antes y después la sinterización.

La contracción lineal sufrida por el diámetro de los filamentos y la separación entre filamentos es la misma tanto en el plano XY como en el plano YZ ($w_x \cong w_y \cong w_z$ y $d_x \cong d_y$). Al igual que ocurría en la estructura de Al_2O_3 en este caso, la estructura *woodpile* sinterizada no tiene simetría fcc ($w/d = 0,35$), ya que ahora la relación entre parámetros geométricos es de $w/d = 0,37$. Por lo tanto, la estructura que se obtiene tras la sinterización presenta simetría tetragonal. Para comprobar como afecta este cambio de simetría al tamaño y posición del *bandgap* se realiza el diagrama de bandas con los nuevos parámetros geométricos.

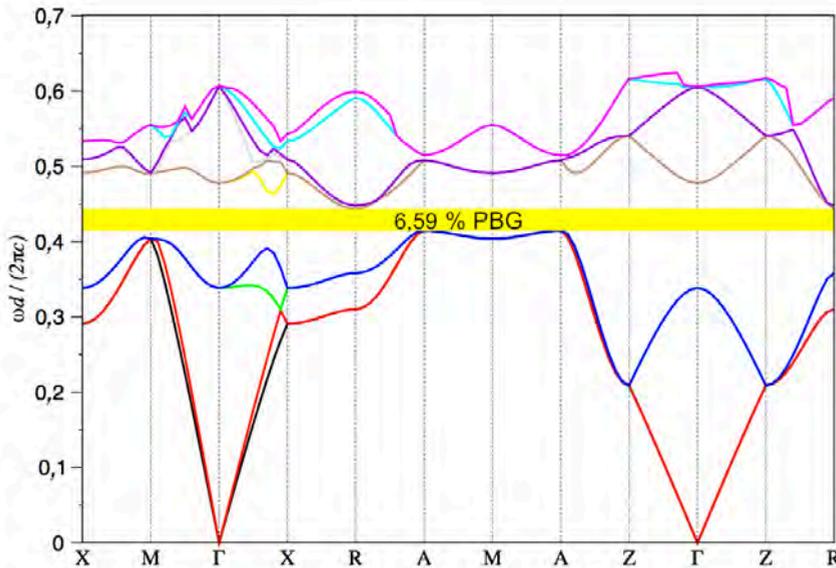


Figura 4.27: Diagrama de bandas de la estructura *woodpile* de ZnO con simetría tetragonal.

En el diagrama de bandas obtenido se observa una variación apreciable del tamaño del *bandgap*. Se obtiene un ancho de $\Delta\omega/\omega_m = 6,59 \%$, inferior al valor obtenido en la estructura *woodpile* con simetría fcc (6,78 %). Este resultado es esperable, teniendo en cuenta la desviación observada respecto a la relación óptima para obtener la simetría fcc. Este *bandgap* aparece en el rango de frecuencias que se extiende de 0,414 y 0,443, que se corresponde con 0,337 a 0,36 THz.

4.6 Caracterización óptica de las estructuras de ZnO

Para conocer la respuesta de las estructuras fabricadas al paso de la radiación de THz, se mide su espectro de transmisión utilizando el equipo descrito en el apartado 1.5.2. Tal y como se realizó con la Al_2O_3 , se elabora una pastilla libre de defectos y porosidad de ZnO para comprobar su transparencia en el rango de los terahercios. En la Figura 4.29 se muestran las medidas de transmitancia realizadas para la estructura *woodpile* de ZnO con simetría fct, junto con el espectro obtenido para una pastilla de ZnO y a través del aire.

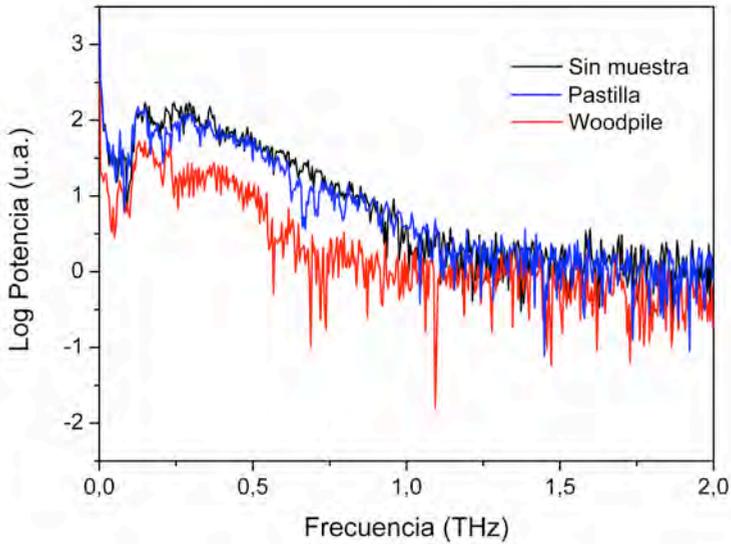


Figura 4.28: Potencia transmitida para diferentes estructuras en la banda de los THz.

Para la pastilla de ZnO, la potencia medida prácticamente coincide con la obtenida a través del aire, lo que indica que el ZnO es transparente en este rango de frecuencias. En el espectro medido para la estructura *woodpile* de ZnO, la potencia disminuye un 33 % respecto a la obtenida para la pastilla de ZnO, en el rango de frecuencias entre 0,1 y 1,1 THz. Esta disminución es indicativa de la presencia de un *bandgap* para estas frecuencias en la dirección de medida Γ -Z.

La medida de transmisión en la dirección Γ -Z de la estructura *woodpile* de ZnO se muestra en la Figura 4.29. En esta figura se observa que la transmitancia decrece hasta valores próximos al 0 % entre las frecuencias que van desde 0,205 a 0,995 THz. El *bandgap* teórico obtenido en el diagrama de bandas (Figura 4.27), se encuentra dentro de esta zona de baja transmitancia.

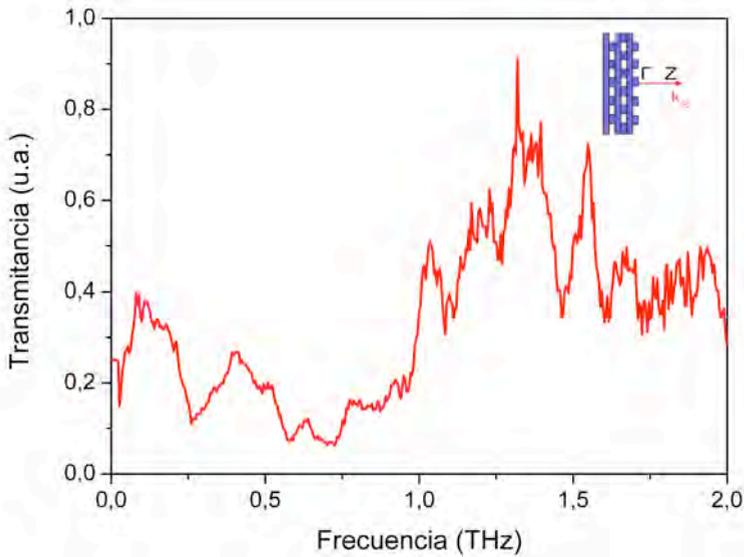


Figura 4.29: Espectro de transmittancia en la dirección Γ -Z de la estructura *woodpile* con simetría tetragonal de ZnO.

Si se comparan los resultados de transmittancia experimental en la dirección Γ -Z de la estructura de ZnO con los obtenidos para la estructura de Al_2O_3 , se observa que los resultados son similares. En ambos casos, se obtiene un mínimo en transmisión a bajas frecuencias, donde se encuentra el *bandgap* teórico. El ancho del mínimo de transmittancia no es el mismo en ambos casos. Esto demuestra la importancia del factor de llenado en ambas estructuras *woodpile*, y el efecto de la diferencias en la constante dieléctrica de ambos materiales.

4.7 Conclusiones

- Inicialmente se diseña una estructura *woodpile* con simetría fcc, al igual que en el caso de la tinta de Al_2O_3 . En el diagrama de bandas de esta estructura se muestra que hay un *bandgap* completo de $\Delta w/w_m = 6,78\%$ de tamaño.
- Las tintas de ZnO preparadas utilizando una suspensión acuosa con alto contenido en sólidos son estables y homogéneas.

- Mediante ensayos reológicos y de fluidez se determina que el contenido óptimo de ZnO de la tinta para ser extruida a través de las agujas de 200 μm de diámetro es de 48 % en volumen.
- Las tintas de ZnO (48 % vol.) exhiben un comportamiento pseudoplástico presentando valores de índice de flujo inferiores a la unidad. La curva de viscosidad de la tinta de ZnO se ajusta a los modelos de Sisko y Moore, al igual que la tinta de Al_2O_3 .
- La tinta de ZnO manifiesta una rápida reestructuración al ser sometida a una deformación oscilatoria.
- El ciclo de sinterización propuesto favorece los mecanismos de densificación y eliminación de microporosidad. Se obtienen estructuras de ZnO con buena estabilidad y libre de microporosidades mediante un tratamiento térmico de 1500 $^\circ\text{C}/5$ h.
- La estructura *woodpile* sinterizada de ZnO tienen simetría tetragonal. El diagrama de bandas de esta estructura confirma la presencia de un *bandgap* completo en todas las direcciones centrado en 0,349 THz y con un ancho de $\Delta w/w_m = 6,59$ %.
- Mediante la medida de transmitancia de las estructuras *woodpile*, se observa una buena concordancia con los cálculos teóricos. Se obtiene una región comprendida entre 0,205 y 0,995 THz, donde la transmitancia en la dirección Γ -Z está atenuada. El *bandgap* completo teórico para esta estructura se encuentra dentro de esta región.

Referencias

1. J. Han et al., *Optical and dielectric properties of ZnO tetrapod structures at terahertz frequencies*. Appl. Phys. Lett., 2006. **89**: p. 031107.
2. S. Ono et al., *Generation of terahertz radiation using zinc oxide as photoconductive material excited by ultraviolet pulses*. Appl. Phys. Lett., 2005. **87**: p. 261112.
3. Y. Kim, et al., *Terahertz Birefringence in Zinc Oxide*. Jpn. J. Appl. Phys., 2011. **50**: p. 030203.
4. C. Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications*, ed. Elsevier 2006.
5. H. Morkoc and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: fundamentals, materials and device technology*, ed. John Wiley & Sons 2008.
6. R. Umezawa, et al., *Terahertz-radiation photoconductive antenna in sputtered zinc oxide thin film*. Jpn. J. Appl. Phys., 2009. **48**(3): p. 030209.
7. J. -H. Lim, e.a., *UV electroluminescence emission from ZnO light-emitting diodes grown by high-temperature radiofrequency sputtering*. Adv. Mater., 2006. **18**: p. 2720-2724.
8. C. Battaglia, et al., *Nanomoulding of transparent zinc oxide electrodes for efficient light trapping in solar cells*. Nat. Photonics, 2011. **5**: p. 535-538.
9. Y. Tanaka, et al., *Thermoelectric properties of ZnO-based materials*. J. Mater. Sci. Lett., 1997. **16**: p. 155-157.
10. J.W., N., *The chemistry of medical and dental materials*, ed. J.A. Connor 2002.
11. O. Ozer, E. Suvazi, and S. Bernik, *Microstructure-property relationship in textured ZnO-based varistors*. Acta Mater., 2010. **58**: p. 4126-4136.
12. A. Ohtomo and et al., *Room temperature ultraviolet laser emission from ZnO nanocrystal thin films grown by laser MBE*. Mat. Sci. Eng. B-Solid., 1998. **54**(1-2): p. 24-28.
13. S.K. Gupta, A. Joshi, and M. Kaur, *Development of gas sensors using ZnO nanostructures*. J. Chem. Sci., 2010. **122**(1): p. 57-62.
14. S. Park, *Two-step deposition process of piezoelectric ZnO film and its application of film acoustic resonators*. J. Vac. Sci Technol. A, 2000. **18**(5): p. 2432-2436.
15. M. Giannouli and F. Spiliopoulou, *Effects of the morphology of nanostructured ZnO films on the efficiency of dye-sensitized solar cells*. Renewable Energy, 2012. **41**: p. 115-122.

16. Z. L. Wang, *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*. J. Phys-Condens. Mat., 2004. **16**: p. R829-R858.
17. Han et al., *Terahertz response of bulk and nanostructured ZnO*. Piers Online, 2008. **4**(3): p. 391.
18. J. B. Baxter and C. A. Schmittenmaer, *Conductivity of ZnO nanowires, nanoparticles and thin films using time resolved terahertz spectroscopy*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**: p. 25229-25239.
19. Z. F. Liu, Y. L. Wang, and Y. X. Li, *Combinational study of ceramic tape-casting slurries*. ACS Combinational Science, 2012. **14**(3): p. 205-210.
20. J. E. Smay, J. Cesarano, and J. A. Lewis, *Colloidal inks for directed assembly of 3-D periodic structures*. Langmuir, 2002. **18**: p. 5429-5437.
21. A. Sedky, T. A. El-Brolosy, and S. B. Mohamed, *Correlation between sintering temperature and properties of ZnO ceramic varistors*. J. Phys. Chem. Solids, 2012. **73**: p. 505-510.
22. M. Chaari, A. Matoussi, and Z. Fakhfakh, *Structural and dielectric properties of sintering zinc oxide bulk ceramic*. Materials Sciences and Application, 2011. **2**: p. 765-770.
23. B. K. Roul and et al., *Micro-Raman and XPS studies of pure ZnO ceramics*. Physica B, 2010. **405**: p. 2492-2497.

Conclusiones

- Se demostró que las tintas de Ti dopadas, de Al_2O_3 y de ZnO obtenidas mediante el método sol-gel, presentan propiedades fisicoquímicas y reológicas adecuadas para ser extruidas mediante la técnica de DIW.
- La adición de cationes dopantes a la tinta polimérica de Ti, permite modificar considerablemente el tamaño de grano y la relación de las fases cristalinas presentes una vez calcinada la tinta. Entre los cationes ensayados, los de Ce^{4+} y Zr^{4+} son los que proporcionan una mayor reducción del tamaño de grano.
- La caracterización reológica de las tintas de Ti, Al_2O_3 y ZnO permitió determinar la composición óptima de las tintas para ser extruidas, y realizar estructuras mediante la técnica de DIW. Los ensayos estacionarios indican que las tintas acuosas de Al_2O_3 y ZnO presentan un comportamiento pseudoplástico con umbral de fluencia y son descritas mediante los modelos de Moore y Sisko, mientras que las tintas de titanio (sin dopar y dopadas) presentan un comportamiento newtoniano. El comportamiento viscoelástico de todas las tintas es similar, y en ellas predomina el carácter elástico sobre el viscoso, lo que indica que es posible utilizarlas para fabricar estructuras mediante la técnica de DIW.
- En el caso de las tintas de Al_2O_3 y ZnO, se realizaron mediante la técnica de DIW estructuras *woodpile* con simetría fcc, utilizando agujas de 200 μm de diámetro. La sinterización de las estructuras *woodpile* de Al_2O_3 y de ZnO, induce una contracción de la estructura en las tres direcciones del espacio.

Esta contracción provoca un cambio de simetría en la estructura *woodpile*, que evoluciona desde una simetría fcc antes de la sinterización a una simetría tipo fct.

- Los diagramas de bandas de las estructuras sinterizadas de Al_2O_3 y ZnO , indican la presencia en ambos casos de un *bandgap* completo. Para la estructura de Al_2O_3 presenta un ancho del 8 % y está centrado en 0,313 THz, mientras que en el caso del ZnO presenta un ancho del 6,59 % y está centrado en 0,349 THz
- Las medidas de transmitancia realizadas mediante espectroscopía THz-TDS, confirman que las estructuras *woodpile* sinterizadas de Al_2O_3 y ZnO , presentan un amplio *bandgap* en la dirección de medida Γ -Z. En las regiones en que aparece el *bandgap*, la reducción de transmitancia alcanza casi el 100 %. En ambos casos, el *bandgap* completo obtenido mediante los diagramas de bandas, se solapa con el *bandgap* obtenido experimentalmente en la dirección Γ -Z, lo que indica una buena concordancia entre los valores teóricos y experimentales.

Anexos

Anexo A

Difractogramas de muestras de TiO_2

En las Figuras A.1- A.8 se presentan los resultados de los difractogramas de las tintas de titanio dopadas con los cationes Ce^{4+} , Zr^{4+} , Zn^{2+} y Nb^{5+} a bajos contenidos de dopaje (1 y 5 % mol).

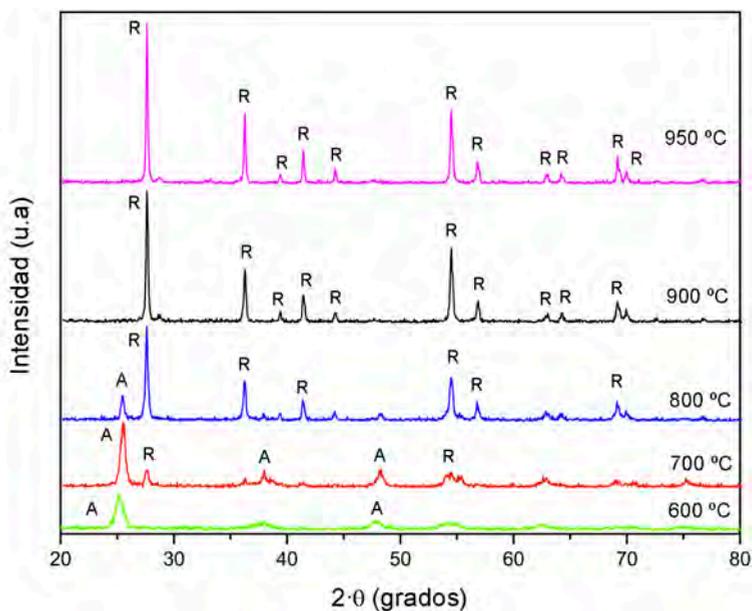


Figura A.1: Difractogramas de las muestras de TiO_2 dopada con CeO_2 (1 % mol). Fases presentes: (A) Anatasa y (R) Rutilo.

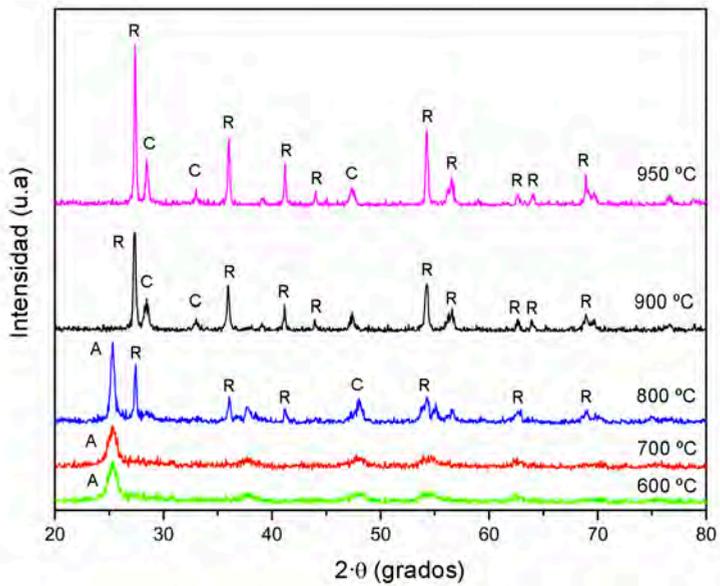


Figura A.2: Difractogramas de las muestras de TiO₂ dopada con CeO₂ (5 % mol). Fases presentes: (A) Anatasa, (R) Rutilo y (C) Cerianita.

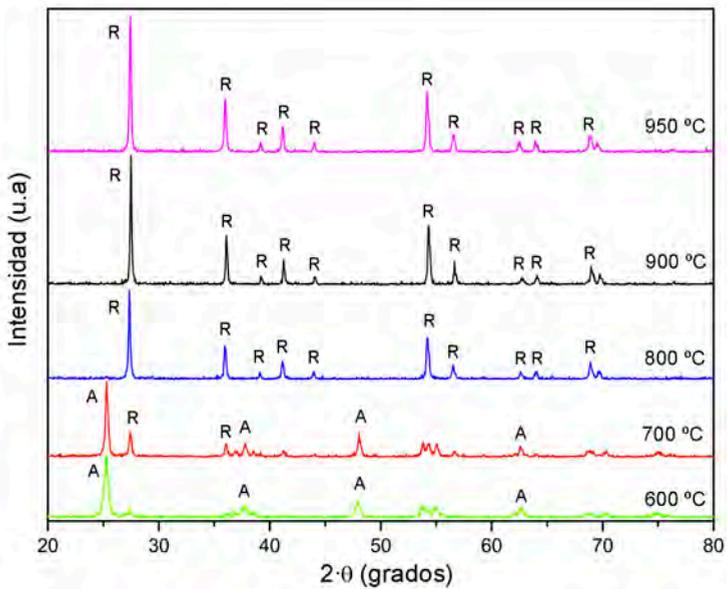


Figura A.3: Difractogramas de las muestras de TiO₂ dopada con ZrO₂ (1 % mol). Fases presentes: (A) Anatasa y (R) Rutilo.

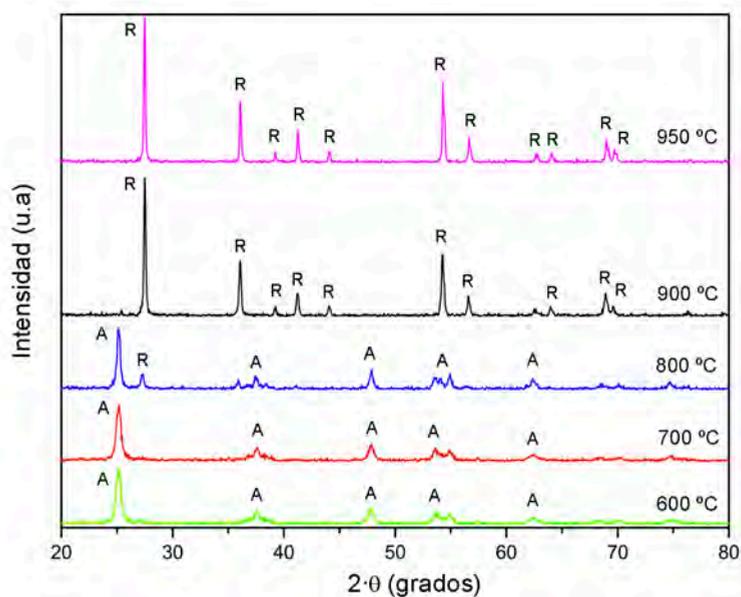


Figura A.4: Difractogramas de las muestras de TiO_2 dopada con ZrO_2 (5 % mol). Fases presentes: (A) Anatasa y (R) Rutilo.

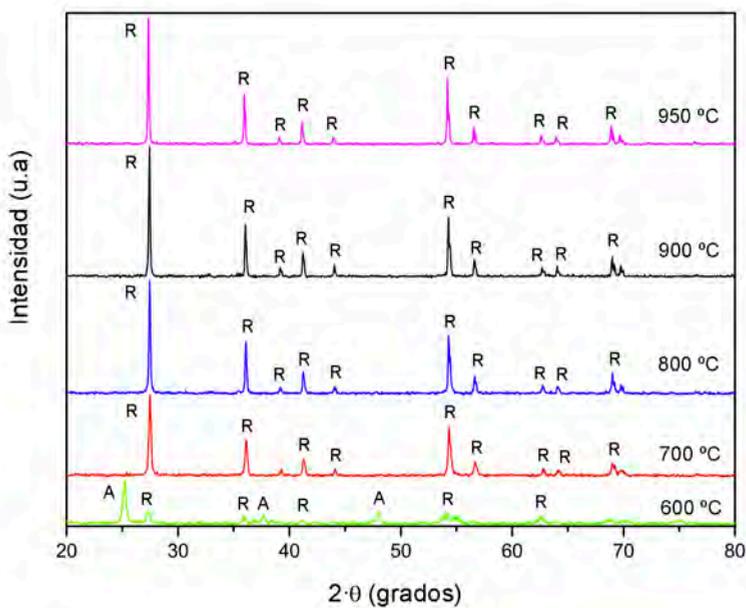


Figura A.5: Difractogramas de las muestras de TiO_2 dopada con ZnO (1 % mol). Fases presentes: (A) Anatasa, (R) Rutilo.

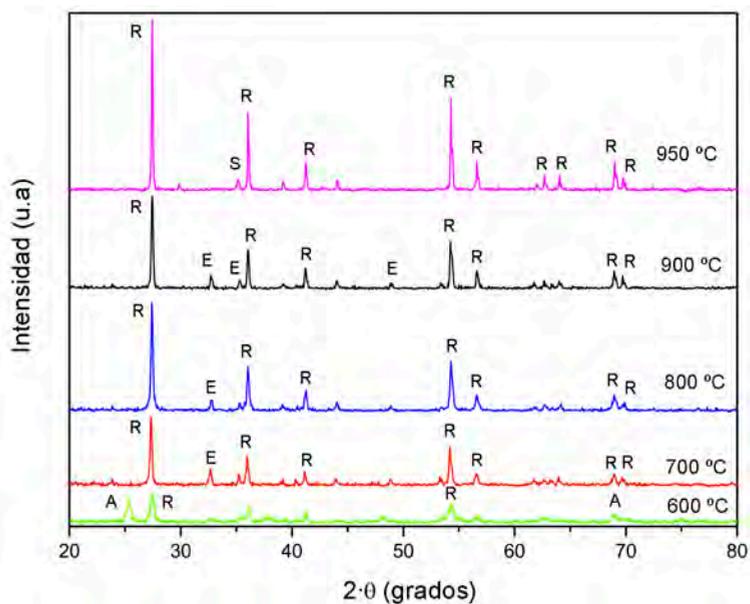


Figura A.6: Difractogramas de las muestras de TiO₂ dopada con ZnO (5 % mol). Fases presentes: (A) Anatasa, (R) Rutilo, (E) Eucandrewsita ZnTiO₃ y (S) Espinela Zn₂TiO₄.

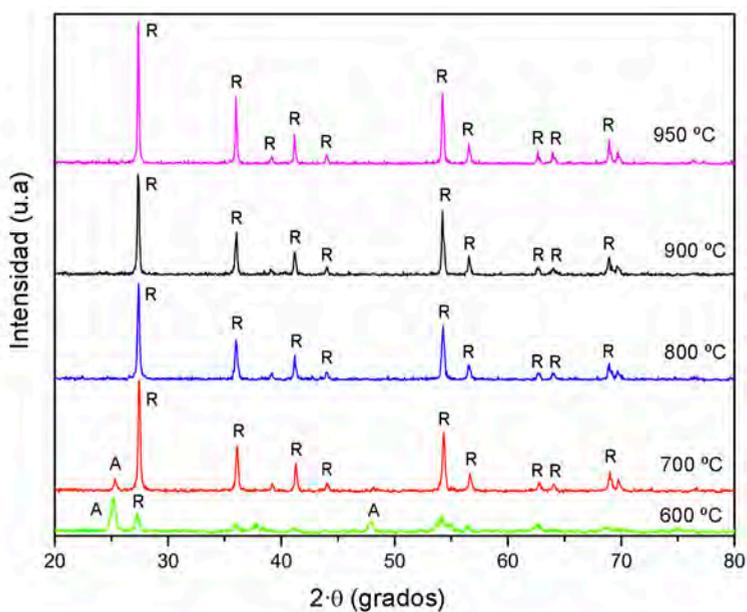


Figura A.7: Difractogramas de las muestras de TiO₂ dopada con Nb₂O₅ (1 % mol). Fases presentes: (A) Anatasa y (R) Rutilo.

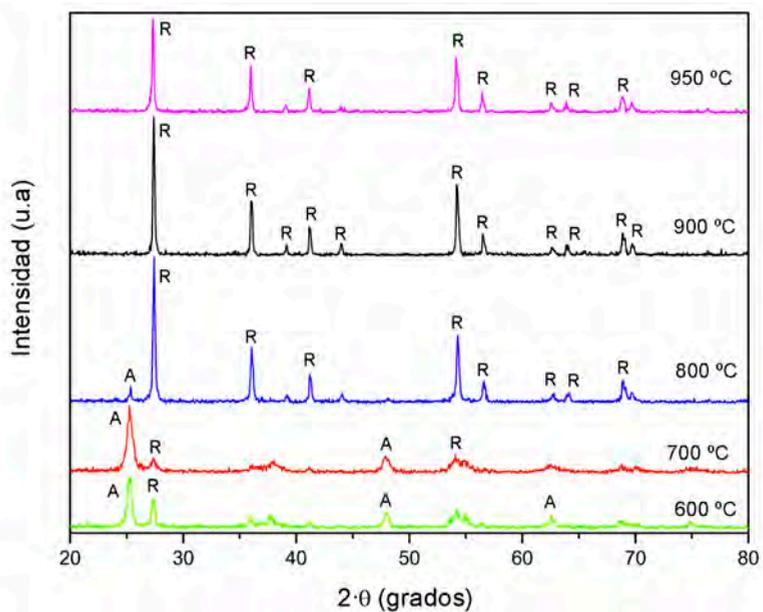


Figura A.8: Difractogramas de las muestras de TiO₂ dopada con Nb₂O₅ (5 % mol). Fases presentes: (A) Anatasa y (R) Rutilo.

Anexo B

Publicaciones y contribuciones a congresos

Lista de las publicaciones en revistas internacionales relacionadas directamente con el contenido de este trabajo:

1. C. R. Tubío, F. Guitián, A. Gil. **Caracterización de tintas de titanio dopadas con óxidos metálicos**. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (2009) 48:1-4
2. C. R. Tubío, F. Guitián, A. Gil. **Preparation and characterization of Ce-doped and Zr-doped sol-gel inks titanium alkoxide**. J. Sol-Gel Sci. Technol. (2012) 64:436-411

Lista de participaciones en congresos relacionados directamente con el tema de este trabajo:

1. Carmen Rial Tubío, Francisco Guitián Rivera and Alvaro Gil González. **Grain growth of TiO₂ inks doped with metal oxides**. 7th International Workshop on Interfaces: New Materials via Interfacial Control. Santiago de Compostela, Spain, June 22-26, 2008
2. C. R. Tubío, F. Guitián y A. Gil. **Caracterización de tintas de titanio dopadas con óxidos metálicos**. XLVIII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Oviedo, España. 29, 30 y 31 de Octubre de 2008
3. C. R. Tubío, J. R. Salgueiro, F. Guitián and A. Gil. **Three-dimensional terahertz photonic crystals of Al₂O₃ fabricated by direct ink writing**. 8th International Workshop on Interfaces at the boundary between natural and

- synthetic materials. Santiago de Compostela. 26, 27, 28, 29 y 30 de Junio 2011
4. C. R. Tubío, J. R. Salgueiro, F. Guitián and A. Gil. **Direct ink writing of ZnO three-dimensional terahertz photonic crystals**. 3rd Spanish NanoPhotonics Conference. Carmona (Sevilla). 1, 2, 3 y 4 de Octubre de 2012
 5. José Antonio Nóvoa, Ismael Ordóñez, Carmen Rial, Jorge Martín, Álvaro Gil, José Ramón Salgueiro. **Time domain spectroscopy for characterizing photonic periodic structures in the THz range**. VIII Reunión Española de Optoelectrónica, OPTOEL'13. Alcalá de Henares, Spain. 10, 11 y 12 Julio de 2013
 6. José Antonio Nóvoa, Carmen Rial, Jorge Martín, Álvaro Gil y José Ramón Salgueiro. **Espectroscopía en dominio temporal para la evaluación de cristales fotónicos tipo woodpile diseñados para la banda de THz**. Simposio sobre Óptica Cuántica y Óptica No Lineal, Valencia. 16 y 17 de Julio de 2013

Caracterización de tintas de titanio dopadas con óxidos metálicos

C. R. TUBÍO, E. GUTIÁN, A. GIL

Instituto de Cerámica, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Sur, 15782, Santiago de Compostela

Se prepararon tintas de Diisopropóxido de titanio bisacetilacetato) por el método sol-gel para aplicar en la elaboración de nanoestructuras mediante la técnica de escritura directa. Esta técnica permite estructurar materiales con alto índice de refracción a escala micro y nanométrica en tres dimensiones mediante extrusión, para elaborar cristales fotónicos. El tratamiento de las nanoestructuras extruidas a temperaturas elevadas para transformarlas en otras de TiO_2 con alto índice de refracción, provoca crecimiento de grano del TiO_2 , lo que degrada sus propiedades ópticas, mientras que bajas temperaturas de calcinación, conducen a una pobre estabilidad mecánica de las estructuras. Para aumentar la estabilidad mecánica evitando a la vez el incremento del tamaño de grano tras la calcinación, se doparon las tintas con compuestos de Niobio y Zinc. Mediante difracción de rayos X de alta resolución se estudió la influencia del dopante en el crecimiento de grano del TiO_2 , a distintas temperaturas de calcinación para así evaluar las posibilidades de utilizar dichas tintas dopadas para aplicaciones fotónicas. Los resultados obtenidos indican que la adición de dopantes basados en óxidos metálicos tiene un significativo efecto en la temperatura de conversión de anatasa a rutilo y deprimen el crecimiento de grano.

Palabras clave: Método de sol-gel, Cristales fotónicos, Escritura directa con tintas, TiO_2 .

Characterization of titanium inks doped with metal oxides

Sol-gel inks based in titanium diisopropoxide bisacetylacetonate were prepared to develop nanostructures using the direct ink writing technique. This technique facilitates the structuring of materials with high refractive index at micro and nano scale. Thermal treatment of extruded nanostructures at high temperatures to transform them on TiO_2 structures with high refractive index, causes grain growth of TiO_2 . Calcining at higher temperatures must be avoided to prevent significant grain growth that can cause degradation of optical properties of the structure. Low temperatures of calcination lead to a poor mechanical stability of the structures. To increase the mechanical stability of the structures avoiding the growth of grain size during calcination, inks based on titanium diisopropoxide bisacetylacetonate were doped with niobium and zinc compounds. Using high-resolution X-ray diffraction, we studied the influence of the niobium and zinc oxides over the grain growth of TiO_2 calcinating at different temperatures, and doing so evaluating the use of these dyes doped photonic applications. The results indicate that the addition of metal oxides has a significant effect on temperature conversion of anatase to rutile and depresses the grain growth of TiO_2 .

Keywords: Sol-gel method, Photonic Crystals, Direct-Ink Writing, TiO_2 .

1. INTRODUCCIÓN

La posibilidad de fabricar estructuras ordenadas en tres dimensiones a escala micro y nanométrica tiene una gran variedad de aplicaciones en varios campos tecnológicos como la fotónica (1), los biomateriales (2), la ingeniería de tejidos (3), los sistemas microelectromecánicos (4), etc. Mediante la técnica de escritura directa con tintas, es posible el diseño y elaboración de estructuras tridimensionales partiendo de materiales poliméricos, coloidales o semiconductores (5-7), obteniéndose complejas arquitecturas de forma rápida y relativamente sencilla. Esta técnica consiste en extruir tintas elaboradas con los materiales citados a través de finas agujas inyectoras que proyectan de forma continua filamentos del material que se van estructurando capa a capa hasta obtenerse la estructura deseada. Los principales problemas encontrados para la elaboración de microestructuras por escritura directa

son el control de la composición de las tintas para obtener las propiedades reológicas adecuadas para su extrusión, los parámetros de secado tras ser inyectadas y la estabilidad mecánica de las estructuras una vez elaboradas.

La fabricación de cristales fotónicos implica la necesidad de construir microestructuras ordenadas con materiales que presenten un elevado índice de refracción. Existen varios estudios (8,9) que demuestran la posibilidad de elaborar estas estructuras a escala nanométrica e incluso cristales fotónicos con bandgap en tres dimensiones, pero siempre bajo el esquema de elaboración que implica la creación una estructura de bajo índice de refracción que actúa como molde, que debe ser infiltrada con un material de elevado índice de refracción con la posterior eliminación del molde, obteniéndose así la estructura inversa. Para evitar la compleja

y delicada etapa en el proceso de fabricación de infiltrar el molde y la posterior eliminación de la estructura inicial, una apropiada solución consiste en inyectar tintas mediante escritura directa que aunque no presenten a priori valores elevados del índice de refracción, pueden ser tratadas por calcinación, para transformar la estructura en otra de elevado índice de refracción. Ello es posible inyectando tintas poliméricas que contienen Titanio como átomo central (10). Estas tintas tienen un índice de refracción demasiado bajo para poder actuar como cristales fotónicos con bandgap completo, pero es posible transformarlas en estructuras de TiO_2 que presentan índices de refracción comprendidos entre 2,5 y 2,5 en función de la fase cristalina obtenida (anatasa, rutilo o mezcla de ambas) al calcinarlas a distintas temperaturas. El principal inconveniente que se produce al calcinar estas estructuras a temperaturas superiores a 600°C es la aparición de un significativo crecimiento de grano lo que conduce a un aumento de la rugosidad en la superficie de los filamentos extruidos (11), lo cual degrada las propiedades ópticas de la estructura. Por otra parte la calcinación a bajas temperaturas conduce a una pobre estabilidad mecánica de la estructura. Por esta razón, hemos estudiado el crecimiento de grano de TiO_2 que se produce tras calcinar a distintas temperaturas, tintas elaboradas mediante el método de sol gel, obtenidas a partir de diisopropóxido de titanio bis(acetilacetato). Para impedir el crecimiento de grano a temperaturas de calcinación elevadas hemos estudiado la variación en su crecimiento dopando estas tintas con compuestos de Niobio y Zinc, que se transforman tras la calcinación, en sus correspondientes óxidos metálicos, ZnO (12) y Nb_2O_5 (13).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos

Se utilizó el Diisopropóxido de titanio bis(acetilacetato) (DTA) (Sigma-Aldrich) como precursor del TiO_2 , Polivinilpirrolidona (PVP) (Sigma-Aldrich), NH_4OH concentrado (14.1 N), Etanol absoluto (Merck) y Agua desionizada. Como dopantes se emplearon: Acetato de Zinc hidratado ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) y Etilóxido de Niobio (V) ($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, Sigma-Aldrich).

2.2. Síntesis de las tintas

Las tintas se prepararon por el método sol-gel disolviendo 0,31 g de polivinilpirrolidona en 4 ml de etanol absoluto, a los que se añadió 6,25 g de diisopropóxido de titanio bis(acetilacetato). A continuación se añadieron 4 ml de etanol, 0,93 ml de agua desionizada y 0,67 ml de NH_4OH . La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta su total disolución y homogenización durante aproximadamente 15 minutos. Para dopar las tintas, se añadieron en cada caso las cantidades adecuadas de Acetato de Zinc y Etilóxido de Niobio para lograr concentraciones de dopante de 1, 5 y 10 % molar respecto al DTA. Tras la disolución total y homogenización de las mezclas, se evaporaron en un rotavapor a 40°C durante aproximadamente 15 minutos para eliminar el disolvente y así obtener las tintas que a continuación fueron calcinadas a $600, 700, 800, 900$ y 950°C durante una 1 hora. Para lograr esas temperaturas se programó el horno con una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

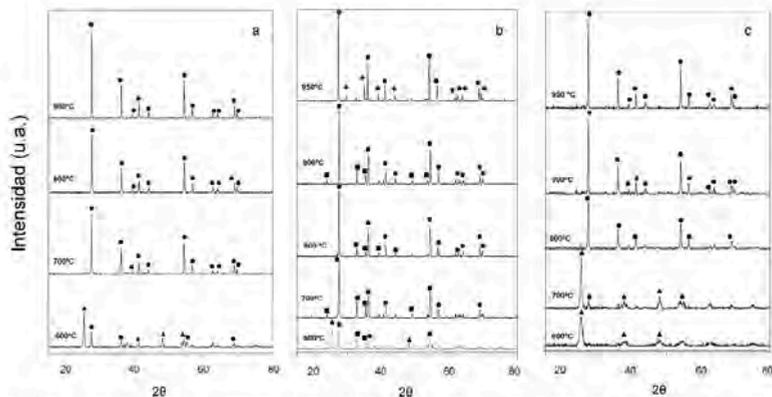


Fig.1. Difractogramas de Rayos X de las muestras de TiO_2 : a) Puro, b) 10% mol ZnO , c) 10% mol Nb_2O_5 , Anatasa (\blacktriangle), Rutilo (\bullet), ZnTiO_3 (\blacksquare), TiO_2 (\times).

2.3. Caracterización

El polvo resultante tras la calcinación se analizó mediante difracción de Rayos X, para ello se molieron previamente todas las muestras en un mortero de ágata. La difracción de Rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D5000 utilizando radiación Cu K α con una longitud de onda de 1,5418 Å. La intensidad fue medida en el intervalo de barrido de 2 θ comprendido entre 15° y 80°, con un paso de 0,5.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La calcinación de las tintas dopadas y sin dopar dio lugar a un polvo de color blanco. En la figura 1 se observan los espectros de difracción de rayos X de la muestra sin dopar y las muestras dopadas con 10 % mol de Nb $_2$ O $_5$ y ZnO. En dichos diagramas se identificaron como principales picos de difracción los correspondientes a los planos cristalográficos (101) de la anatasa y al (110) del rutilo. Tal y como se puede apreciar en el espectro de la figura la correspondiente al TiO $_2$ sin dopar, a 700 °C ya se ha producido el cambio de fase de anatasa a rutilo. Este comportamiento es similar al que se observa en el espectro correspondiente a la muestra dopada con un 10 % mol de ZnO (figura 1b). Para esta muestra, además de las fases anatasa y rutilo del TiO $_2$, también aparecen escandresita (ZnTiO $_3$) a las temperaturas comprendidas entre 600 y 900 °C. A 950 °C aparecen picos correspondientes a espinela (Zn $_3$ TiO $_7$). Por el contrario, en el difractograma

correspondiente a la muestra dopada con Nb $_2$ O $_5$ (figura 1c), se observa que la presencia del dopante condiciona la temperatura a la que se produce la transición anatasa rutilo. Las muestras dopadas con Nb $_2$ O $_5$ presentan en todas las temperaturas estructuras cristalinas bien definidas como son la anatasa y el rutilo, y no hay evidencia de otras especies. Para las tintas dopadas al 1 y 5 % mol tanto con ZnO como con Nb $_2$ O $_5$, se obtienen difractogramas con los mismos resultados que para las tintas dopadas al 10 %.

Aplicando la ecuación de Spurr y Meyers (14) se han determinado las proporciones de las fases anatasa y rutilo en las distintas muestras. Dependiendo del dopante utilizado, la desaparición de la anatasa y la aparición del rutilo se produce a distintas temperaturas. En la figura 2 se muestra la evolución para la transformación de fase de la muestra sin dopar y de las muestras dopadas al 1, 5 y 10% mol. En el caso del ZnO se observa que para todas las proporciones, la transformación de fase se produce en la misma medida que para la muestra pura, habiendo desaparecido en ambos casos la totalidad de anatasa a partir de 700 °C. En cambio, para la muestra dopada con Nb $_2$ O $_5$, la transición de fase del TiO $_2$ de anatasa a rutilo se produce de forma más gradual que para la muestra pura o la dopada con ZnO y no tiene lugar la transformación total a rutilo hasta alcanzar temperaturas superiores a los 800 °C, dependiendo de la cantidad de agente dopante empleado.

Partiendo de la anchura media del tamaño de los picos de difracción correspondientes a los planos (101) para la anatasa y (110) para el rutilo y aplicando la ecuación de Scherrer (15) se calculó el tamaño de grano promedio de las

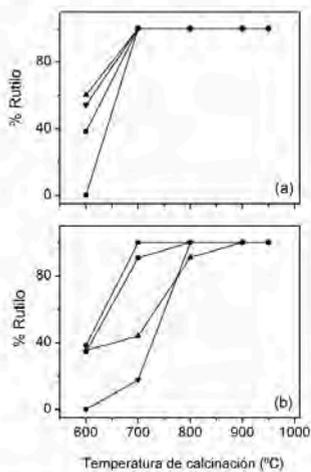


Fig. 2. Evolución de la transformación de fase para las diferentes muestras en función de la temperatura de calcinación: a) Nb $_2$ O $_5$, b) ZnO. ■ Puro, ● 1% mol, ▲ 5% mol y ▼ 10% mol.

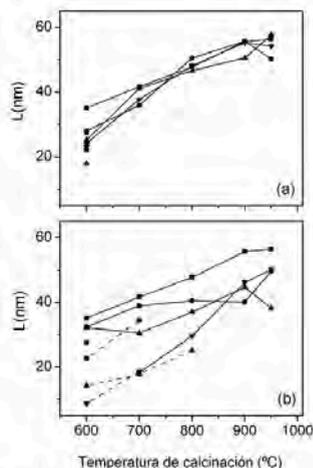


Fig. 3. Evolución del tamaño de grano para las diferentes muestras en función de la temperatura de calcinación: a) ZnO, b) Nb $_2$ O $_5$. ■ Puro, ● 1% mol, ▲ 5% mol y ▼ 10% mol. — Anatasa, — Rutilo.

muestras calcinadas a diferentes temperaturas. Los resultados experimentales obtenidos se presentan en la figura 3. El tamaño promedio de las partículas calculado para la muestra sin dopar tratada a 600 °C fue de 31 nm, incrementándose hasta 56 nm para la muestra a 950 °C. La presencia de Nb_2O_5 en las tintas conduce a una reducción considerable del tamaño de grano de TiO_2 , obteniéndose la mayor reducción en las muestras dopadas al 10 % mol (9 nm a 600 °C y 50 nm a 950 °C). Por una parte, se observa que esta disminución del tamaño de grano es más significativa cuanto mayor es la proporción de Nb_2O_5 en la mezcla, mientras que dentro de cada proporción, la disminución es menor cuanto mayor es la temperatura de calcinación excepto en el caso de las muestras dopadas con 1 % mol de Nb_2O_5 a 900 °C y 5 % mol a 950 °C. En el caso de las tintas dopadas con ZnO la disminución del tamaño de grano es mucho menos significativa que con el Nb_2O_5 y su comportamiento es prácticamente el mismo para todas las proporciones de dopante y temperatura de calcinación.

4. CONCLUSIONES

Se estudio el crecimiento de tamaño de grano y la transición de fase del TiO_2 tras calcinar tintas de diisopropóxido de titanio bis(acetilacetionato) a distintas temperaturas y se compararon con tintas dopadas con ZnO y Nb_2O_5 en distintas proporciones. Se encontró que en la tinta dopada con Nb_2O_5 , se induce el cambio de anatasa a rutilo a mayor temperatura (800 °C) respecto a la tinta pura. Este comportamiento se observa para todas las proporciones de Nb_2O_5 en la tinta estudiadas. La presencia de Nb_2O_5 reduce el tamaño de grano a todas las temperaturas de calcinación respecto a la tinta sin dopar, siendo la disminución más significativa en la muestra dopada al 10 % mol. Las tintas dopadas con ZnO apenas se ven afectadas respecto a la tinta sin dopar tanto en el crecimiento de grano como en la temperatura de transición de fase. Por lo tanto las tintas de diisopropóxido de titanio bis(acetilacetionato) dopadas con un 10 % de Nb_2O_5 resultan las más apropiadas para conseguir una reducción considerable del tamaño de grano del TiO_2 , incluso calcinando las tintas a temperaturas por encima de los 800 °C.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por la Consellería de Innovación e Industria de la Xunta de Galicia con el proyecto: PGIDIT06PXIB239155PR.

BIBLIOGRAFÍA

1. F. Pisal, D.M. Littleman, V.L. Colvin, A photonic crystal sensor based on the superlattice effect, *Opt. Mater.*, 29, 1, 56-59 (2006)
2. F. Zhao et al., Preparation and histological evaluation of biomimetic three-dimensional hydroxyapatite/chitosan/gelatin network composite scaffolds, *Biomaterials*, 23, 15, 3227-3234 (2002)
3. V. Jayaraman, M. Ali, T.A. Jewett, A.F. Milbrø, S. Siami, J.E. Gough, R.V. Ulijn, Nanofabricated hydrogels for three-dimensional cell culture through self assembly of fluorine/methoxycarbonyl-dipeptides, *Adv. Mater.*, 15, 611-614 (2003)
4. L. Li, G.P. Peterson, 3-Dimensional numerical optimization of silicon based high performance parallel microchannel heat sink with liquid flow, *J. Heat Transfer*, 50, 2896-2904 (2007)
5. B. Ge, R.L. Parkhill, W.L. Warren, J.E. Sney, Direct Writing of Three-Dimensional Polymer Scaffolds Using Colloidal Gels, *Adv. Funct. Mater.*, 16, 1658-1669 (2006)
6. J.E. Sney, J. Cosmano, J.A. Lewis, Colloidal Inks for Directed Assembly of 3D Periodic Structures, *Langmuir*, 18, 5429 (2002)
7. J.A. Lewis, Direct Ink Writing of 3D Functional Materials, *Adv. Funct. Mater.*, 16, 2193-2204 (2006)
8. G.M. Graham, F. García-Santamaría, V. Loussé, M. Xu, S. Fan, J.A. Lewis, P.V. Braun, Direct Write Assembly of Three-Dimensional Photonic Crystals: Conversion of Polymer Scaffolds to Silicon Hollow-Woodpile Structures, *Adv. Mater.*, 18, 461-465 (2006)
9. F. García-Santamaría, M. Xu, V. Loussé, S. Fan, P.V. Braun, J.A. Lewis, A Germanium Inverse Woodpile Structure with a Large Photonic Band Gap, *Adv. Mater.*, 19, 1567-1570 (2007)
10. E. B. Duoss, M. Twardowski, J. A. Lewis, Sol-Gel Inks for Direct Write Assembly of Functional Oxides, *Adv. Mater.*, 19, 21, 3485-3489 (2007)
11. D.J. Reilly, J.D. Holmes, M.A. Morris, The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO_2 and doped- TiO_2 , *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 1527-1534 (2006)
12. Y. Shang et al., Preparation, microstructure and electrobiological property of nano-sized TiO_2 particle materials doped with metal oxides, *J. Mater. Sci.*, 42, 2586-2590 (2007)
13. M. Sacrofoli et al., XAS investigation of lanthanum and niobium in nanostructured TiO_2 anatase, *J. Solid State Chem.*, 177, 1751-1758 (2004)
14. R.A. Spurr, H. Myers, Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer, *Anal. Chem.*, 29, 760-762 (1957)
15. A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev.*, 56, 958-962 (1939)

Recibido: 05/12/2008
Aceptado: 14/01/2009

Preparation and characterization of Ce-doped and Zr-doped sol-gel inks of titanium alkoxide

C. R. Tubio · F. Guitián · A. Gil

Received: 21 May 2012 / Accepted: 31 August 2012 / Published online: 11 September 2012
© Springer Science+Business Media, LLC 2012

Abstract Inks of titanium diisopropoxide bisacetylacetonate ($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) are suitable for the fabrication of photonic bandgap materials by direct ink writing (DIW). Using this method we are able to obtain micro-periodic titania (TiO_2) structures with high refractive index by calcining the structures built with those inks. Calcining at high temperatures causes titania grain growth and surface roughness of the structure, which has an influence over its optical properties. In order to inhibit the grain growth of titania nanocrystals when the structures are calcined, we have synthesized using the sol-gel technique titanium diisopropoxide bisacetylacetonate inks doped with Cerium (III) nitrate hexahydrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and Zirconium nitrate hydrate ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). The grain growth process of titania powders derived from the calcined doped sol-gel inks during various heat-treatment programs has been investigated by the X-ray line-broadening analysis. It was demonstrated how the dopants reduce the grain growth of the rutile phase after heat treatment. The influence of the dopants on the rheological behaviour of doped inks were studied and compared with the undoped. The flow and oscillation curves as a function of time demonstrate that doped inks have the same rheological behaviour than undoped inks. Thermogravimetric analysis also proves that doped inks keep the same mass loss after calcination than undoped inks. These results show how doped inks can be applied for DIW in the same

conditions than undoped inks with a significant reduction of titania grain growth.

Keywords Direct ink writing · Sol-gel · TiO_2 · Photonic crystals

1 Introduction

Direct ink writing (DIW) is an emerging technology used to quickly and easily design and develop 3D structures based on polymers [1–3], colloidal or semiconductor materials [4–6], resulting in complex architectures [7–10]. This technique relies on direct writing of a continuous ink filament. Inks are extruded through a fine cylindrical nozzle to create filamentary elements. These filaments are patterned layer-by-layer with feature sizes ranging from microns to the submicron scale. It has been demonstrated that DIW of sol-gel inks based in a chelated titanium alkoxide is a suitable technology for the fabrication of 3D structures with high refractive index contrast for applications as photonic bandgap materials (PBG) [11]. The structures made with the chelated titanium alkoxide can be calcined and subsequently transformed in a titania structure with a high refractive index. This is in contrast to conventional techniques to fabricate 3D templates with low refractive index which are later infiltrated with a high refractive index material, followed by the removal of the original template structure [5]. To achieve a full PBG, a high refractive index material with low absorption in the spectral region of the bandgap is required [12–14]. The structures made with sol-gel inks based in a chelated titanium alkoxide have a low refractive index. However, they can be calcined to transform the polymeric structure in a titania structure with suitable refractive index (anatase

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s10971-012-2875-7) contains supplementary material, which is available to authorized users.

C. R. Tubio · F. Guitián · A. Gil (✉)
Instituto de Cerámica, Universidade de Santiago de Compostela,
Campus Vida 15706, Santiago de Compostela, Spain
✉ e-mail: alvaro.gil@usc.es

2.4, rutile 2.7) to get a PBG [15]. Titania also has low absorption in the visible and near infrared spectral region; therefore it is a good choice of material for applications in this range [16]. The treatment at high temperature (over 600 °C) makes possible the sintering of the titania, and therefore to increase the strength of the structure. Nevertheless, calcining at high temperatures causes grain growth and surface roughness of the structure with the subsequent degradation of its optical properties [17–19]. Calcination below 600 °C prevents the crystals from sintering and leads to poor mechanical stability of the structure.

In this paper, we report the grain growth process of Ce-doped and Zr-doped chelated titanium alkoxide sol-gel inks in order to reduce the grain growth of derived titania when inks are calcined over 600 °C. Doped titania with derived Ce and Zr oxides after ink annealing can be an useful way to control the phase transition temperature and grain size [17, 20–22]. Rheological parameters and mass loss after thermal treatment are compared in order to check if doped and undoped inks have the same physical properties to be used for DIW.

2 Materials and methods

2.1 Synthesis of titanium alkoxide inks

The undoped and doped titanium alkoxide inks were synthesized by a sol-gel process using a solution based on a chelated titanium alkoxide [11]: titanium diisopropoxide bisacetylacetonate ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, Aldrich 75 % in 2-propanol). In this process, the titanium diisopropoxide bisacetylacetonate (31.25 ml) and 1.55 g of Poly(vinyl pyrrolidone) (Aldrich, $M_w = 55,000 \text{ g mol}^{-1}$) were dissolved in 20 ml of absolute ethanol (EtOH, Merck). The solution was stirred magnetically for 15 min at room temperature. Then a mixed solution of EtOH (20 ml), deionized water (4.65 ml) and 3.35 ml of ammonium hydroxide (NH_4OH , 28–30 %, Merck) were slowly added to the reaction solution until pH value of 8.5. After the mixing process was over, the solvent was then removed under vacuum by rotary evaporation to provide the suitable viscosity for use on the printing process.

The dopant precursors selected to synthesize the doped inks, were Cerium(III) nitrate hexahydrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99 %) and Zirconyl nitrate hydrate ($\text{ZrO}(\text{NO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99 %). These precursors were chosen because the CeO_2 and the ZrO_2 derived after ink annealing have a high refractive index and low absorption in the visible and near infrared spectral region. Furthermore, they have a good solubility in the undoped ink. This makes these doped sol-gel inks suitable for fabrication of 3D structures for PBG materials. Dopant concentrations of 1, 5 and 10 mol per cent as metal content were prepared. The required amount of

dopant precursor was slowly added to the undoped titanium ink under vigorous stirring at room temperature. Finally, the solvent was evaporated to provide the suitable viscosity to the ink.

2.2 Characterization

Rheological behaviour of the inks was evaluated by a Kinexus rotational rheometer (Malvern, UK) with a cone-plate geometry (40 mm diameter cone with 4° angle and 65 mm diameter plate). All rheological experiments were carried out at constant temperature (25 °C) once ink solvent was removed under vacuum by rotary evaporation. All inks were pre-sheared at 1 s^{-1} for 2 min to minimize the effect of sample loading. The flow curves were determined in controlled shear rate mode (CR). The measurements were performed by increasing the shear rate from 10 to 300 s^{-1} . A dynamic rheological study was performed to check the gel formation in polymer inks and to determine the gel point during the gelation process. This study determines the changes in the elastic modulus (G') and viscous modulus (G'') as a function of time. The oscillatory test was performed applying a constant strain (0.01 %) at a frequency of 1 Hz.

The doped and undoped inks were subjected to thermogravimetric analysis (TGA) using a thermogravimetric analyser from Polymer Laboratories, Model STA-1640. All TGA experiments were conducted in continuous air flow at a heating rate of 10 °C/min ranging from room temperature to 1,000 °C. X-ray diffraction (XRD) analysis was used to determine the phase composition and to evaluate the grain size of the calcined inks. XRD spectra were obtained at room temperature on a Siemens D500 diffractometer. The X-ray source was a fixed-anode Cu K α tube ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$), operating at 40 kV and 30 mA. Data were collected over the range 2 θ –80° 2 θ in 0.05° θ steps, with a counting time of 1 s per step. The Brewster angle technique was employed to measure the refractive index of anatase and rutile powders. The refractive index was measured with a p-polarized He–Ne laser (632.8 nm). The linearly polarized light from the laser source was incident on a plane surface of press-tablets of 13 mm diameter and 3 mm height prepared from the anatase and rutile powders at a pressure of $3.6 \cdot 10^3 \text{ atm}$.

3 Results and discussion

3.1 Grain size studies

Doped and undoped inks were annealing at various heat-treatment programs (600–950 °C) for 1 h in air, with a heating rate of 10 °C/min to produce the desired functional oxide phase(s). The result of calcination of undoped and

Zr-doped ink was a nanocrystalline titania white powder for anatase and rutile, and a yellow powder for the anatase and rutile derived from calcined Ce-doped ink. The aspect of these powders is presented in the Electronic Supplementary Material (Figure ESM3). Doped inks at 10 mol % of metal showed the highest reduction of grain size of oxide phase(s). Figure 1 shows the XRD data of undoped and doped inks (10 mol %) obtained after calcining for 1 h at different temperatures. The corresponding XRD data of doped inks 1 and 5 mol % are reported in the supplementary material.

The crystals in the powder annealing at 600 °C are from anatase in the doped inks and a mixture of anatase and rutile in undoped ink. This means that anatase–rutile phase transition starts below 600 °C for undoped ink. Nevertheless, there is a strong variation of the anatase to rutile phase transition temperature as a function of dopant concentration. The phase transformation from anatase to rutile begins at a temperature higher than 600 °C for Ce-doped and Zr-doped inks and is not completed until 900–950 °C. These results show how the presence of ZrO₂ or CeO₂ has influence in the anatase–rutile transformation. The dopants affect the anatase to rutile transformation process by decreasing the rate of mass transport [17]. The samples with cerium content of 10 mol % present also trace diffraction peaks of a phase of cerium oxide (cerianite).

The average grain size of titania powders derived of the doped and undoped inks after annealing was measured by XRD line-broadening analysis applying the Scherrer formalism [23]. Grain growth in nanocrystalline materials can be regarded as the coalescence of some smaller neigh-

bouring grains where the movement of grain boundaries and the atomic diffusion is involved. The presence of CeO₂ or ZrO₂ may strongly inhibit the movement of grain boundaries, and consequently decrease the grain growth [24]. Figure 2 shows the dependence of the grain size of titania powders on temperature in the presence of the dopants. It was found that the grain growth of these powders was dependent on annealing temperature, i. e., the grain size increases in all cases as the temperature increases. This raising, as expected, is lower for doped inks compared to undoped. The highest reduction is achieved for titania doped-CeO₂ at 10 mol %.

3.2 Rheological studies

Duoss et al. [11] have successfully studied the rheological properties of undoped sol-gel inks based in a chelated titanium alkoxide suitable to extrude through fine nozzles and to produce patterned filaments that maintain their shape by DIW. In these conditions, the optimal ink viscosity-printing ranges from 2.1 to 4.2 Pa·s. This approach is based on the application of the Hagen-Poiseuille law under the assumption of a Newtonian flow in the nozzle [11]. We have studied the flow behaviour of Ce-doped and Zr-doped inks in the viscosity printing range from 2.1 to 4.2 Pa·s in order to check if doped inks show a Newtonian flow. The doped and undoped inks should be in this viscosity printing range and exhibit a Newtonian behaviour in order to extrude them through 1 µm deposition nozzles to build PBG materials in the visible and near infrared spectral region. We have analysed the experimental data

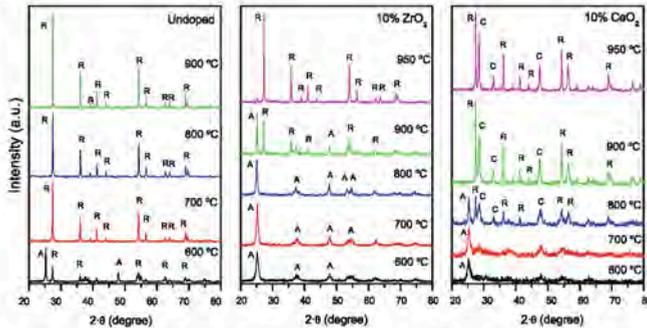


Fig. 1 XRD patterns of the nanocrystalline TiO₂ powders obtained after calcining the undoped and doped (10 mol %) sol-gel inks at different temperatures for 1 h. (A anatase, R rutile, C cerianite)

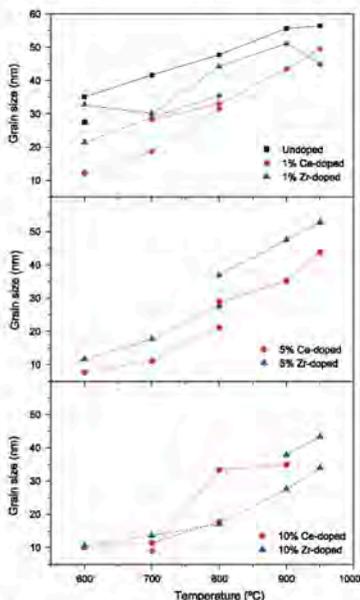


Fig. 2 Average grain size of anatase (line) and rutile (Thick line) in pure titania powders and Ce-doped and Zr-doped titania powders as a function of annealing temperature

applying the power-law model for which the shear stress τ is given by:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \tag{1}$$

where k is the consistency index, $\dot{\gamma}$ is the shear rate and n is the power-law index [25]. For a Newtonian fluid, in which the dynamic viscosity is independent of the shear rate, the power-law index is equal to one and the flow curve is a straight line where the slope of the line (k) is the dynamic viscosity [26]. Figure 3a shows flow curves for the undoped, Ce-doped and Zr-doped titania inks. The model has a good correlation coefficient with the experimental data ($R > 0.99$). In all cases, the power-law index ranges from 0.99 to 1.01, indicating a Newtonian behaviour. Experimental values of dynamic viscosity obtained from the flow curves were 4.16, 3.55 and 2.77 Pa s for the undoped, Ce-doped and Zr-doped inks respectively. These

viscosities are independent of shear rate, which means that doped and undoped sol-gel inks exhibit Newtonian flow behaviour at this range of viscosity.

Dynamic oscillatory experiments at small strain (0.01 %) and low oscillation frequency (1 Hz) were carried out to validate the gelation kinetics of inks. Figure 3b-d illustrates the evolution of dynamic properties for all inks. In all cases, the elastic modulus (G') and the viscous modulus (G'') increase with time at the observed time region. This proves the formation of clusters of networks in the polymeric matrix of the inks, and an increase of the clusters size with time.

The evolution of the modulus can be divided into two regions. Initially the behaviour is viscous due to G' is smaller than G'' . Then there is a crossover time (gel point) at which both modulus are identical. Above the crossover time, G' increases more rapidly than G'' . This increase of G' indicates a fast development of a three-dimensional network structure and a highly elastic behaviour. All inks gelled rapidly (<25 s). The corresponding gelation times for inks were 25, 23 and 18 s, respectively, for undoped, Ce-doped and Zr-doped inks.

Additionally, the elastic modulus (G') can provide information to design 3D periodic structures about the maximum acceptable deflection of the extruded rods by DIW. The minimum ink elasticity required to assemble a given periodic structure can be estimated by:

$$G' \geq 1.4\gamma s^2 D \tag{2}$$

where γ is the specific weight of ink ($\gamma = 0.25 \rho_{ink} g_0$), g_0 is the gravitational constant, s is the reduced span distance ($s = L/D$), L is the span distance and D is the rod diameter [27]. In Fig. 3b-d, the oscillatory time sweep test shows a faster increase of the G' with time for all inks. This rise is typical of the transformation of a viscous Newtonian fluid into elastic solid with a 3D network structure. The minimum ink G' required for print through a fine nozzle of 1 μm is 0.08 Pa. At $t = 1$ s all sol-gel inks exhibit a G' above 0.08 Pa. These results are suitable for shape retention of 3D structures printed by DIW for application as PBG materials at the infrared spectral range where L is around 2 μm and $D = 1 \mu\text{m}$.

3.3 Thermal analysis

Thermogravimetric analyses for the sol-gel inks are shown in Fig. 4. One can observe three well-defined regions for the weight loss: one below 225 °C, other from 225 to 500 °C, and another from 500 to 1,000 °C. At temperatures below 225 °C, the weight loss is due to evaporation of water and organic solvents. Between 225 and 500 °C, the weight loss is attributed to the combustion of organic constituents in the ink. There is no weight loss from 500 to

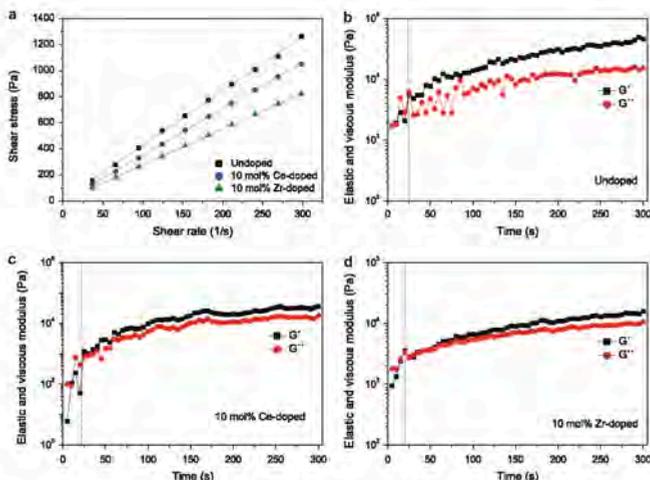


Fig. 3 Flow curves (a) and elastic and viscous modulus curves (b–d) measured as a function of time for the undoped and 10 mol % doped sol-gel inks at the viscosity printable range of 2.1–2 Pa·s. The vertical dashed line indicates the gel point

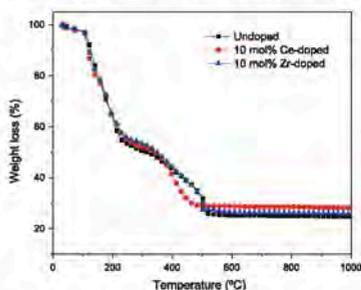


Fig. 4 Thermogravimetric analysis curves of doped and undoped sol-gel inks

1,000 °C; this indicates that the organic compounds were completely removed by calcining the inks above 500 °C, in agreement with the onset of crystallization. Doped and undoped inks show the same behaviour, with a final total mass loss of around 75 wt %.

3.4 Refractive index

The refractive index can be calculated using the equation $n = \tan \theta_B$ where θ_B is the Brewster angle. Values of refractive index ranged between 2.33–2.40 and 2.44–2.52 were obtained for anatase and rutile ink-derived powders of doped and undoped inks respectively. As expected and according to the literature [28], the ink-derived powders have high refractive index values.

4 Conclusions

We have developed Zr-doped and Ce-doped sol-gel inks for direct ink writing of metal oxides micro-patterned structures. Doped inks reduce the grain size of titania produced after calcination compared to the undoped ink. It has been demonstrated in this paper how undoped and Ce-doped and Zr-doped inks have the same rheological behaviour. This facilitates flow through fine deposition nozzles of doped inks as the undoped inks. The weight loss after calcination is very similar for doped and undoped inks. The inks with dopant concentration of 10 mol % were considered the best to reduce the grain size without changing the rheological

properties of the ink. These results demonstrate the possibility of raising the calcination temperature of the ink without dramatically increasing the grain size of titania. In other words, Ce and Zr doping can effectively limit the grain growth process in sol-gel-derived titania powders. This will enable sintering titania structures to increase their strength without compromising their optical properties.

Acknowledgments This work was funded by a grant from the Spanish Ministry of Science and Innovation awarded for the realization of the Project MAT2008.06870-C02-02.

References

1. Gratson GM, Xu M, Lewis JA (2004) *Nature* 428:386
2. Bruneaux J, Thériault D, Henzey M-C (2008) *J Micromech Microeng* 18:115020–115031
3. Gratson GM, Lewis JA (2005) *Langmuir* 21:457–464
4. Smay JE, Gratson GM, Shepherd KF, Cesarano J III, Lewis JA (2002) *Adv Mater* 14:1279–1283
5. Lewis JA (2006) *Adv Funct Mater* 16:2193–2204
6. Smay JE, Cesarano J III, Lewis JA (2002) *Langmuir* 18:5429–5437
7. Ahn BY, Duoss EB, Motala MJ, Guo X, Park S-I, Xiong Y, Yoon J, Nuzzo RG, Rogers RA, Lewis JA (2009) *Science* 323:1590–1593
8. Lebel LL, Aissa B, El Khakani MA, Thériault D (2010) *Adv Mater* 22:592–596
9. Ahn BY, Shoji D, Hansen CJ, Hong E, Dinnard DC, Lewis JA (2010) *Adv Mater* 20:2251–2254
10. Wu W, Hansen CJ, Aragón AM, Getbelle PH, White SR, Lewis JA (2010) *Soft Matter* 6:739–742
11. Duoss EB, Twardowski M, Lewis JA (2007) *Adv Mater* 19:3485–3489
12. Joannopoulos JD, Johnson SG, Winn JN, Meade RD (2008) *Photonic crystals: molding the flow of light*. Princeton University Press, Princeton, NJ
13. Kuon I, Kazuo O (2004) *Photonic crystals, fabrication and applications*. Springer, Berlin
14. Noda S, Tomeda K, Yamamoto N, Chuman A (2000) *Science* 289:604–606
15. Hou Y-Q, Zhuang D-M, Zhang G, Zhao M, Wu M-S (2003) *Appl Surf Sci* 218:98–106
16. Wang X, Fujimaki M, Awazu K (2005) *Opt Express* 13:1486–1497
17. Ruddy DJ, Holmes JD, Morris MA (2006) *J Eur Ceram Soc* 26:1527–1534
18. Ding X-Z, Qi Z-A, He Y-Z (1994) *Nanostruct Mater* 4:663–668
19. Yoshinaka M, Hirota K, Yamaguchi O (1997) *J Am Ceram Soc* 80:2749–2753
20. Weibel A, Bouchet R, Bouvier P, Knauth P (2006) *Acta Mater* 54:3575–3583
21. Hirano M, Nakahara C, Ota K, Tanaka O, Inagaki M (2003) *J Solid State Chem* 170:39–47
22. Jin Y, Zhu Y, Yang X, Wei C, Li C (2007) *Mater Chem Phys* 106:209–214
23. Patterson AL (1939) *Phys Rev* 56:978–982
24. Ding X, Liu X (1997) *J Alloy Compd* 248:143–145
25. Lindsay J (1990) *Principles of polymer engineering rheology*. Wiley, New York
26. Lewis JA (2000) *J Am Ceram Soc* 83:2341–2359
27. Smay JE, Cesarano J III, Lewis JA (2002) *Langmuir* 18:5429–5437
28. Winkler J (2003) *Titanium dioxide*. Vincent Network, Hannover

Carmen Rial Tubío, Francisco Guitián Rivera and Álvaro Gil González. **Grain growth of TiO₂ inks doped with metal oxides**. 7th International Workshop on Interfaces: New Materials via Interfacial Control. Santiago de Compostela, Spain, June 22-26, 2008



Grain growth of TiO₂ inks doped with metal oxides



Carmen Rial Tubío, Francisco Guitián Rivera, Álvaro Gil González

Instituto de Cerámica, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Sur, 15782 Santiago de Compostela, Spain

INTRODUCTION

Direct-ink writing is a high efficiency, rapidly technique that can be used to fabricate three-dimensional micro-periodic structures of metal oxides. These structures may find application for photonic materials, gas sensors, micro-fuel cells, biomaterials, etc. This technique use materials assembly through a layer-by-layer deposition of inks. The main problem in the design of these structures is the control of ink composition, drying parameters and mechanical stability of the structures after calcination. To calculate the ink structures is essential to transform it to metal oxide structure with high refraction index. Calcining at high temperatures involves significant grain growth and surface roughness that degrade optical properties while a low temperature lead a poor mechanic stability. We have been studied the grain growth of TiO₂ by doped of the precursor inks with several metal oxides how ZrO₂ and CeO₂ at different temperatures. We use TiO₂ based inks because it has advantageous physicochemical properties of our interest to fabricate photonic crystals as the transparency in the near infrared and a high refraction index.

METHODS AND RESULTS

Preparation of inks. The samples have been prepared by the sol-gel technique using titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) (TIA) as precursor. For the preparation of TiO₂ sol, 6.25 g of precursor was dissolved in a mixture of 0.31 g of polyvinyl-pyrrolidone (PVP) and 4 ml of ethanol. Then 4 ml of EtOH, 0.93 ml of deionized water and 0.67 ml of NH₃ were added to solution. The solution was stirring at room temperature.

Doping of TiO₂ with CeO₂ and ZrO₂ (5 and 10 mol %) was done by mixing the titania sol with cerium or zirconium nitrate solution [Ce(NO₃)₃·6H₂O and ZrO(NO₃)₂·H₂O]. After mixing, the mixture was evaporated and calcinated.

Characterization of samples. TiO₂ based inks have been calcinated at different temperatures. The calcined samples have been characterized using X-ray diffraction (XRD). Fig. 1 and 2 show how doping the samples retard the phase transformation from anatase to rutile. The effect of the ZrO₂ contribute to increase the temperature of phase transition more strongly than CeO₂.

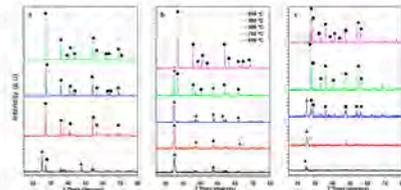


Fig. 1. XRD patterns of calcined inks at different temperatures: a) TiO₂, b) 10 mol % ZrO₂-TiO₂, c) 10 mol % CeO₂. (□) Anatase, (●) Rutile and (▲) Ceria.

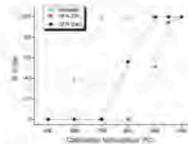


Fig. 2. Evolution of phase transformation with calcination temperature.

The grain size of TiO₂ was determined based on anatase and rutile peaks of XRD patterns using the Scherrer formula. The grain size of TiO₂ is considerably reduced after calcination in doped inks (Fig. 3).

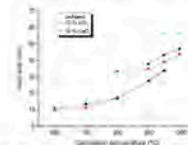


Fig. 3. Grain size of TiO₂ at different temperatures. (□) Anatase and (●) Rutile.

CONCLUSIONS

The presence of ZrO₂ and CeO₂ in Ti based inks change the grain size and retard the phase transition from anatase to rutile after ink calcination. The grain size of TiO₂ at the same calcination temperature is smaller for doped inks. This diminution is more significant in samples doped with ZrO₂.

The inks doped with cerium or zirconium oxides are suitable to increase the annealing temperature of Ti based inks without degrade the optical properties of the final structure.

REFERENCES

- Eric B. Duoss, Mariusz Twardowski and Jennifer A. Lewis, *Advanced materials*, 2007, 19, [21] 3485-3489.
- Yan-Li Shang et al., *J. Mater. Sci.*, 2007, 42, 2586-2590.

Funding: Consellería de Industria, Xunta de Galicia, PGIDIT09PXIB239155PR.



Caracterización de tintas de TiO₂ dopadas con diferentes óxidos metálicos



Carmen Rial Tubío, Francisco Guitián Rivera, Álvaro Gil González
 Instituto de Cerámica, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Sur, 15782 Santiago de Compostela

Introducción:

La capacidad para fabricar estructuras ordenadas en tres dimensiones presenta una gran variedad de aplicaciones tecnológicas como sensores, biomateriales, cristales fotónicos, etc. Mediante la técnica de estructura directa con tintas, es posible diseñar estructuras tridimensionales partiendo de materiales poliméricos, coloidales y semiconductores. Esta técnica consiste en estructurar tintas elaboradas con los materiales citados a través de finas agujas inyectoras que proyectan filamentos de forma continua, que se va estructurando capa a capa hasta producir la estructura deseada. Los principales problemas en la elaboración de microestructuras son el control de la composición de las tintas para obtener las propiedades reológicas adecuadas para su extrusión, los parámetros de secado tras ser inyectadas y la estabilidad mecánica de las estructuras. Mediante la técnica sol-gel es posible elaborar tintas poliméricas que contengan metales de forma que una vez creada la estructura esta pueda ser calcinada, obteniéndose otra formada por un óxido metálico de alto índice de refracción, lo que le otorga propiedades de cristal fotónico. Al someter las estructuras a calcinación a elevadas temperaturas se produce un crecimiento de tamaño de grano que degrada sus propiedades ópticas, mientras que con la calcinación a bajas temperaturas disminuye la estabilidad mecánica. Para mejorar la estabilidad mecánica de las estructuras, hemos estudiado el crecimiento de grano de tintas de titanio [1] dopadas con diferentes compuestos de Ca, Zr, Zr y Nb [2,3] en distintas proporciones. Hemos escogido el TiO₂ debido a sus propiedades óptimas para elaborar cristales fotónicos, ya que es transparente a la radiación infrarrojo cercano y presenta un elevado índice de refracción.

Métodos y resultados:

Preparación de las tintas: Las muestras han sido preparadas por el método sol-gel usando disopropóxido de titanio bis(acetacetonato) (DTA) como precursor. Para la preparación de la tinta de TiO₂ se disolvieron 0,28 g de precursor en una mezcla de 0,31 g de polivinilpirrolidona (PVP) y 4 ml de etanol. A continuación, se añadió una mezcla de 4 ml de etanol, 0,93 ml de H₂O desionizada y 0,67 ml de NH₃. La mezcla permaneció agitada a temperatura ambiente durante 30 minutos.

Para dopar las tintas con los compuestos de Ca, Zr, Zn y Nb, se añadieron las cantidades adecuadas de los diferentes precursores Ce(NO₃)₃·6H₂O, Zr(NO₃)₂·H₂O, Zn(CH₃COO)₂·H₂O y Nb(CH₃COO)₅, respectivamente, para lograr las proporciones 1, 5 y 10% molar respecto al DTA. Tras la disolución total, se evaporó la mayor parte del disolvente y las muestras fueron calcinadas a diferentes temperaturas durante 1 hora.

Caracterización: Las tintas calcinadas a diferentes temperaturas se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD).

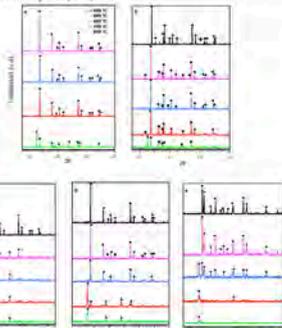


Fig 1. XRD de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas: a) TiO₂ puro, b) ZnO 10% molar, c) Nb₂O₅ 10% molar y d) CeO₂ 10% molar. (▲) Anatasa, (■) Rutilo, (▼) Cerianita, (◆) ZrTiO₄ y (◇) ZnTiO₄.

Las figuras 1 y 2 muestran como la presencia de los distintos dopantes afecta a la transición de fase de anatasa a rutilo. El tamaño de grano promedio (L) de las diferentes muestras fue determinado a partir de los difractogramas de rayos X (Figura 1) usando la fórmula de Scherrer. Las muestras dopadas y la muestra sin dopar exhiben un regular crecimiento de grano al aumentar la temperatura de calcinación. Dicho crecimiento es proporcional en todas las concentraciones utilizadas. El tamaño de grano se reduce considerablemente después de la calcinación (Figura 3) en todas las muestras dopadas menos en el caso del dopante con ZnO.

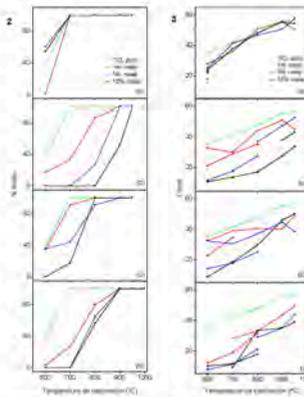


Fig 2. Evolución de la transformación de fase con la temperatura de calcinación para las diferentes muestras.

Fig 3. Evolución del tamaño de grano con la temperatura de calcinación a) ZnO, b) ZrO₂, c) Nb₂O₅, d) CeO₂, Anatasa (▲) y Rutilo (■).

Conclusiones:

La presencia de los distintos dopantes en las tintas de titanio, disminuyó el tamaño de grano y provocó que la transición de fase de anatasa a rutilo comenzó a producirse a mayor temperatura respecto a la tinta sin dopar. La muestra dopada con ZnO, es la que induce la transformación de fase a mayor temperatura (entorno a 950 °C). La disminución de tamaño de grano más significativa se produce en la muestra de TiO₂ dopada con CeO₂ 10% molar. El dopante que menos afecta tanto al crecimiento de grano como a la temperatura de transición de anatasa a rutilo es el ZnO, para todas las concentraciones utilizadas.

El empleo de dopantes permitirá calentar las tintas a altas temperaturas sin un crecimiento de grano significativo de TiO₂. La calcinación a altas temperaturas permitirá obtener una mayor estabilidad mecánica sin degradar las propiedades ópticas de las estructuras.

Referencias:

- 1 Eric Duoss, Marusz Twardowski and Jennifer A. Lewis, *Advanced materials*, 2007, 19, [21] 3485-3495
- 2 Yan-Li Shang et al., *J. Mater. Sci.* 2007, 42, 2596-2599.
- 3 Michela Saccedó et al., *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177, 1781-1788.

Proyecto financiado por la Consellería de Innovación e Industria, Xunta de Galicia, (PGIDIT06PXIB239165PR)

C. Rial, J. R. Salgueiro, F. Guitián and A. Gil. **Three-dimensional terahertz photonic crystals of Al_2O_3 fabricated by direct ink writing.** 8th International Workshop on Interfaces at the boundary between natural and synthetic materials. Santiago de Compostela. 26, 27, 28, 29 y 30 de junio 2011



UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Three-dimensional terahertz photonic crystals of Al_2O_3 fabricated by direct ink writing

C. Rial¹, J. R. Salgueiro¹, F. Guitián¹, A. Gil¹
¹IMMMAI or CITAEM, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain
²Departamento de Física Aplicada, Universidade de Vigo, Campus Air Cazañas, 32004 Ourense, Spain



UNIVERSIDADE DE VIGO

INTRODUCTION

Photonic crystals are materials with a structure of a dielectric medium that exhibits bandgaps in which electromagnetic waves propagation is forbidden. Among the various structures that support complete photonic bandgaps, the diamond and related woodpile structures stand out due to its wide and robust bandgap even with a moderate dielectric contrast. In recent years, an intensive effort has been made to obtain dielectric crystals that can be patterned in one single step. There is broad research on photonic crystals in the visible and infrared range, however there is limited research on the terahertz (THz) frequencies. Recent developments in the generation and detection of THz waves and new techniques based on this range of frequencies have been the interest in developing materials for guidance and processing of this kind of radiation. This work is on the fabrication and characterization of periodic structures -photonic crystals- to guide and process radiation in the THz spectral range. We report three-dimensional photonic crystals for THz frequencies patterned by direct-ink writing (DIW) in one step and further sintering at 1500 °C using Al_2O_3 . This technique relies on direct writing of a continuous filament in a layer-by-layer built sequence. Al_2O_3 was the selected material due to its high refractive index¹. The woodpile structure photonic crystal was designed using CAD software. In order to design the woodpile structure, structural parameters such as the rod width (w), lattice constant (a) and rod spacing (d) were determined by optimizing the bandgap in the THz frequency range.

EXPERIMENTAL

1. Ink preparation

Al_2O_3 (painted) (Diplo 8 µm) → Solvent (H₂O) → Dispenser (Corteco 521A) → Alumina suspension → Nozzle (30 µm) → Inkjet printing agent (Ceracubic trends) → Material roll

2. Robotic deposition

Material roll → Photographic studio → CAD model → Fabrication periods (3D settings) → Pressure (s=20) (nozzle speed=4 mm/min)

3. Processing

Drying and sintering at 1500 °C (1 h) → Al_2O_3 woodpile

RESULTS

4. Characterization

Rheological measurements were conducted using a rotational rheometer. The diameter and the height of the as-sintered rods were analyzed by stereomicroscope and SEM. The surface morphology of structure woodpile were investigated by SEM. Photonic-band structure was calculated using the MIT Photonic-Bands Package.

Ink rheology

The rheological properties of the Al_2O_3 ink are strongly affected by fabrication parameters including the pressure, deposition speed and the dimensions of syringe and nozzle. Proper combinations of these parameters are necessary in order to obtain 3D structures with the desired geometry. Ceramic inks containing particles flowing through the nozzle must exhibit a pseudoplastic behavior with yield stress. As shown in Fig 1a the Al_2O_3 ink at 50 wt% solids exhibited flow behavior as pseudoplastic (shear-thinning), i.e., viscosity decreased with the shear rate. The yield stress, the minimum shear stress required to start flow, is 2.58 Pa. Yield stress was calculated from the maximum viscosity using a stress ramp (Fig 1b).

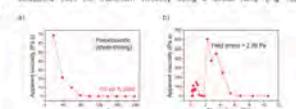


Figure 1. (a) Apparent viscosity vs shear rate of Al_2O_3 ink at 30 wt% solids. (b) Yield point determination from a stress ramp.

3D woodpile structure

The dimensions of the designed woodpile structure was 47 layers of 18 x 16 mm². For the as-printed structure the width of the rods (w) was 250 µm (same as the diameter of the nozzle) and the spacing between rods (d) was 532 µm. These dimensions changed after calculation and sintering of the structure at 1500 °C (Fig 2). The final w and d after calcination were 200 µm and 455 µm. The overall shrinkage in the horizontal plane was between 16-20%.



Figure 2. Stereomicroscopic images of the top layer of the as-printed (a) and sintered woodpile structure.

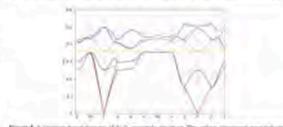


Figure 3. A photonic band diagram of Al_2O_3 woodpile structure. The yellow shaded area indicates the complete photonic band gap of the THz frequencies.

CONCLUSIONS

A alumina woodpile structure exhibiting rod diameters of 200 µm and a high degree of uniformity and collinearity was fabricated by DIW. The photonic band diagram calculated with the experimental parameters of the woodpile structure demonstrates the presence of a narrow bandgap at the THz frequencies. In future work the woodpile dimensions must be changed in order to extend the bandgap frequencies.

REFERENCES

1. Liu H., Yee J., Xu D. and Wang P. Opt. Express. 2007, 15(2), 695
2. Rial C., B. Kishor, A.L. Morales A.M. and Lewis J.A. Adv. Mater. 2005, 17, 289

Funding: Spanish Ministry of Science and Innovation, MAT2005-04671-CO3-BMAT, Ministry of PI, Innovation and Industry of the Galician Government, 10NAN200710006.

C. Rial, J. R. Salgueiro, F. Guitián and A. Gil. **Direct ink writing of ZnO three-dimensional terahertz photonic crystals.** 3rd Spanish NanoPhotonics Conference. Carmona (Sevilla). 1, 2, 3 y 4 de Octubre de 2012



Direct ink writing of ZnO three dimensional terahertz photonic crystals



C. Rial¹, J. R. Salgueiro¹, F. Guitián¹, A. Gil¹
¹Instituto de Cerámica, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782, Santiago de Compostela, Spain.
²Departamento de Física Aplicada, Universidade de Vigo, Campus As Lagoas, 36004, Ourense, Spain

UNIVERSIDADE DE VIGO

INTRODUCTION

Photonic crystals are materials with a structure of a dielectric medium that exhibit bandgaps in which electromagnetic waves propagation is forbidden. Among the different structures that support complete photonic bandgaps (PBG), the diamond and related woodpile structures have the widest and robust bandgaps.¹ In recent years, an intensive effort has been made to obtain photonic crystals that can be patterned in one single step. There is a broad research activity on photonic crystals in the visible and infrared range. However there is limited research focus on the terahertz (THz) frequencies. Recent developments in the generation and detection of THz waves and new technologies based in this range of frequencies have risen the interest in developing materials for guidance and processing of this radiation. The present work is on the fabrication and characterization of periodic structures-photonic crystals-to guide and process radiation in the THz spectral range. We report three-dimensional photonic crystals of ZnO for THz frequencies. ZnO is a highly desired material due to its high refraction index ($n=2.9$).² These photonic crystals are patterned by direct ink writing (DIW) in one step and further sintering at 900°C. DIW relies on direct writing of a continuous filament in a layer-by-layer build sequence. The woodpile structure was designed using CAD software. In order to design the woodpile structure, structural parameters such as the rod width (w), lattice constant (a) and rod spacing (d) were determined by optimizing the bandgap in the THz frequency range.



3D woodpile structure

For the as-printed structure the width of the rods (w) was 200 μm (the same as the diameter of the nozzle) and the spacing between rods (d) was 550 μm . The final w and d after calcining the ZnO structure at 900 °C were 150 μm and 450 μm , respectively (Fig. 2d). The overall shrinkage in the horizontal plane was in the range of 25 to 30%. Surface and cross-section SEM images (Fig. 2e) show the sintering woodpile structure with a face-centered-tetragonal (fct) lattice symmetry and the interconnected rods.

EXPERIMENTAL

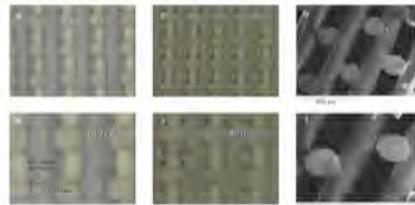
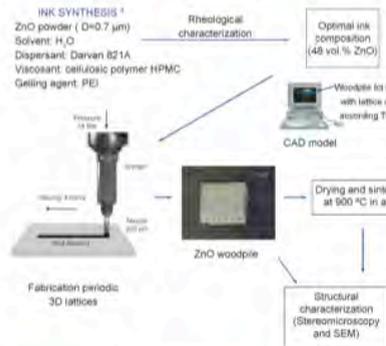


Figure 2. a) Top layer of the dried woodpile structure. b) High magnification of the dried rods. c) Image of the sintered woodpile structure. d) Detail of the sintered rod. e) Cross-sectional SEM image of the sintered structure. f) High resolution SEM image of sintered rod

Fig. 3 shows the photonic band structure of a fct woodpile structure of ZnO rods in air. The calculated band structure shows a complete PBG of 6.8% at the THz frequencies. The lattice constant (a) and filling fraction ($f = w/d$) are 0.6 mm and 0.375, respectively.

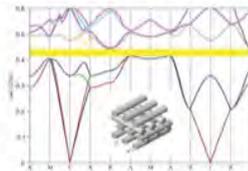


Figure 3. Band diagram of ZnO woodpile structure. The yellow shadowed area indicates the complete photonic bandgap at the THz frequencies.

RESULTS

Ink rheology

In order to extrude aqueous colloidal inks through fine nozzles, they must exhibit a pseudoplastic behaviour with yield stress. As shown in Fig. 1a the optimum concentration for ZnO ink is 48 vol % (the concentration of the transition from Newtonian to dilatant behaviour). At this solid loading, the ZnO ink exhibited flow behaviour as pseudoplastic (shear-thinning). Shear modulus measurements (Fig. 1b) show that ZnO ink at 48 vol % had a high elastic modulus (>10⁸ Pa) with a yield stress of 16.17 Pa. This high elastic modulus is suitable for fabricating structures with minimum deflection.

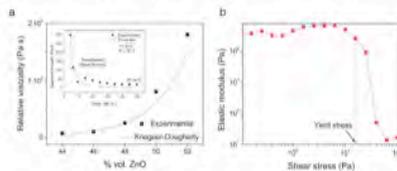


Figure 1. a) Relative viscosity suspension as function of ZnO volume fraction at shear rate of 40 s⁻¹ (Inset: Apparent viscosity of ZnO inks at 48 vol % solids vs. shear rate). b) Elastic modulus vs. shear stress

CONCLUSIONS

Woodpile structures of ZnO ink were fabricated by direct ink writing applying micro-nozzles with diameter of 200 μm . These structures showed a high degree of uniformity. The photonic band diagram calculated with the experimental parameters of the woodpile structure demonstrates the presence of a complete bandgap at the THz frequencies. In future work, the woodpile dimensions must be changed in order to extend the bandgap frequencies.

REFERENCES

1. H. Liu, J. Yao, D. Xu and P. Wang, Opt. Express 2007, 15(2), 895.
2. Y. Kim, J. Ahn, B.G. Kim, D.-S. Yee, Jpn. J. Appl. Phys. 2011, 50(3), 032003.
3. J.E. Smay, G.M. Gratson, R.F. Shepherd, J. Cesarano III and J.A. Lewis, Adv. Mater. 2002, 14(18), 1279.

Funding: This work was funded by a grant from the Galician Government (Xunta de Galicia) for the realization of the project 10PXIB205118PR

José Antonio Nóvoa, Ismael Ordóñez, Carmen Rial, Jorge Martín, Álvaro Gil, José Ramón Salgueiro. **Time domain spectroscopy for characterizing photonic periodic structures in the THz range.** VIII Reunión Española de Optoelectrónica, OPTOEL'13. Alcalá de Henares, Spain. 10, 11 y 12 julio de 2013

8ª Reunión Española de Optoelectrónica, OPTOEL'13

Time domain spectroscopy for characterizing photonic periodic structures in the THz range

José Antonio NÓVOA⁽¹⁾, Ismael ORDÓÑEZ⁽¹⁾, Carmen RIAL⁽²⁾, Jorge MARTÍN⁽¹⁾, Álvaro GIL⁽²⁾, José Ramón SALGUEIRO⁽¹⁾

1. Departamento de Física Aplicada, Universidad de Vigo, As Lagoas, s/n, 32004 Ourense

2. Instituto de Cerámica de Galicia, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Sur, 15782 Santiago de Compostela

Contact name: José R. Salgueiro (jrs@uvigo.es), Álvaro Gil (alvaro.gil@usc.es)

ABSTRACT:

In this work we describe an experimental set up made to analyze and characterize periodic structures designed for the terahertz range of frequencies, by means of the Time Domain Spectroscopy technique (TDS). The periodic structures present a woodpile shape and were fabricated by the direct ink writing technique using alumina and zinc dioxide. The process of chemical synthesis of the ink and the processing steps carried out to get the final structures are described. Finally we present some preliminary results on the detection of the bandgap of the structures.

Keywords: terahertz, time domain spectroscopy, photonic crystals, woodpile, direct ink writing.

1.- Introduction

Electromagnetic radiation at the THz band, i.e. that of frequencies between 1 and 10 THz, corresponding to wavelengths between 1 mm and 30 μm , has recently attracted a lot of attention by scientists due to the large number of technological applications and particularly those related to tomography, structural analysis of materials and substance detection [1-6]. The technique known as Time Domain Spectroscopy (TDS) is at the moment one of the cheapest and versatile for a number of those applications. In this paper we use the technique to investigate and measure the bandgap of photonic crystals designed for this range of frequencies [7]. Different periodic bandgap structures were already fabricated using a variety of techniques[8,9]. The structures described in this work are of the woodpile type and were made of transparent high index materials at THz frequencies (like alumina or zinc dioxide) [10]. The technique used to fabricate them was Direct Ink Writing (DIW), which

leads to this kind of periodic structures easily [11].

The woodpile structure is very interesting for technological applications because by means of a proper design of their geometrical dimensions it can be made to present a full bandgap. In fact, the structure is formed by a number of layers each one formed by a set of long elements (usually cylinders but a different transversal geometry for the section is possible) located parallel to each other in the plane (separated a distance d). Consecutive layers present the cylinders perpendicularly (i.e. both planes are rotated 90 degrees to each other) and cylinders belonging to every second plane present a relative shift of half a period. This makes the structure present a general tetragonal primitive cell with dimensions $d \times d \times 4w$, being w the cylinder diameter. It can also be described by a face centered tetragonal (FCT) cell, which turns into a diamond-like face centered cubic FCC when parameters d and w are properly adjusted. This is the optimal choice for obtaining a full largest bandgap.

In the following sections we describe the process of fabrication of the woodpile photonic crystals as well as the time domain spectroscopy technique. Finally we present the results of the bandgap measurements.

2.- Materials and fabrication methods

2.1.- Materials

Zinc dioxide (ZnO, 99%) with an average particle size of 0.7 μm and Alumina (Al_2O_3 , 99%) with an average particle size of 0.57 μm were used as the structural materials. Poly(acrylic acid) salt was used as dispersant for the ZnO and Al_2O_3 powders. Hydroxypropyl methylcellulose was added to the ceramic inks as a viscosifier. To get the gelation of colloidal suspension a cationic polyelectrolyte: poly(ethylenimine) was added to the inks.

2.2.- Preparation of the ceramic ink

The concentrated ZnO and Al_2O_3 inks were prepared by the gelation of colloidal suspension [11]. The initial solid volume fraction of ZnO or Al_2O_3 powder in the aqueous suspension was set at 30 vol.%. The amount of dispersant added to the ink was 2 wt.% for the ZnO ink and 0.5 wt.% for Al_2O_3 ink. The suspensions of the ceramic powders were dispersed by an ultrasonic probe for 30 min. The suspensions were then centrifuged at 2500 rpm for 15 min. After centrifuging the supernatant was removed to increase the solids loading approximately 50 vol. %. In order to increase the viscosity of the suspension, hydroxypropyl methylcellulose was added. The cellulose concentration in the aqueous phase was 5 mg per ml of ceramic. To get the gelation of colloidal suspension poly(ethylenimine) was added in the relation of 6.3×10^{-3} mL per mL of ceramic. The ink was mixed in a degasser and conditioning planetary mixer at 2500 rpm for 3 min to achieve an optimum homogenization. This device makes it possible for the processes of mixing and bubble removal to be carried out simultaneously.

2.3.- 3D ceramic woodpile fabrication

A robocasting system consisting in a 3-axis micropositioning stage whose motion was controlled by computer-aided design soft-

ware was used to create 3D microperiodic woodpile structures. The concentrated ceramic inks were housed in a syringe (barrel diameter = 11.1 mm, volume = 3 mL) and placed into a high pressure-dispensing tool which was connected to an air-powered fluid dispenser. The fluid dispenser controls the ink flow rate and pressurizes the high pressure barrel multiplying the output of the fluid dispenser up to seven times. The syringe barrel was attached to the syringe holder of the robocasting system. The inks were extruded through nozzles of 200 μm in diameter onto a glass substrate in air under ambient conditions, being relative humidity ~ 60-70% and temperature 23 - 25 $^{\circ}\text{C}$. The applied pressure was 200 psi at the X-Y displacement velocity of 4 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. The filament extrusion velocity is equal to the X-Y velocity, and was controlled by the fluid dispenser. The periodic structures were obtained by printing a linear array of parallel rodlike filaments in the X-Y plane, in which adjacent layers were orthogonal to each other. The woodpile geometry is obtained by shifting alternating X and Y layers by half the in-plane center-to-center rod spacing. For the woodpile structures with optimal diamond structure, the rod spacing d depends on the rod diameter w ($d=566 \mu\text{m}$ and $w=200 \mu\text{m}$ for the present design).

2.4.- Sintering of woodpile structures

After printing, the samples were dried in the ambient conditions for 24h. Debinding and sintering were accomplished in a conventional furnace in one step in air. The heating program was: room temperature to 1500 $^{\circ}\text{C}$ at heating rate of 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Next, there was a dwell of 5h at 1500 $^{\circ}\text{C}$ to sintering the structures, and the cooling rate was 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.5.- Structure characterization

In order to determine the lattice constant and the structural changes produced during sintering, the samples were imaged using a scanning electron microscope. The surface morphology of the dried and sintered woodpile structures was obtained using a stereo microscope with a camera. In Fig. 1 a image of the finished block structure is shown as well as a lateral cut off where the location

and disposition of the different cylinders forming the woodpile can be seen.

The process of fabrication induces a modification in the structure dimensions respect to those for which they were designed. In this particular case the final dimensions were $d = 368$ nm, $w = 153$ nm for alumina structures and $d = 369$ nm, $w = 138$ nm for ZnO struc-

tures. This means that the geometry of the periodic structures shift far from the optimal designed diamond-like structure, but it remains a woodpile and still maintains a bandgap, though narrower, as is easily checked by numerical calculation of the photonic band structure [12].



Fig. 1: Images of the fabricated woodpile structures. On the left the woodpile block, on the right a cut showing the cylinder arrangement

3.- THz time domain spectrometer

We put together the set up shown in Fig. 2. A laser beam from a Ti-Za laser (wavelength 810 nm, duration 75 fs) is divided in two beams and respectively directed and focused into a pair of photoconductive antennas, used to produce and detect THz pulses. The emitter is connected to a bias voltage of 30V in order to create an electric field to accelerate electrons promoted to the valence band by the laser pulse generating in that way the THz radiation. On the other hand, detection is performed using the inverse phenomenon: the THz pulse moves the promoted electrons generating a small current at the antenna, which can be amplified and measured. In order to scan the THz pulse a motorized delay line is installed to change the optical path difference between both laser beams. Programming the scanning stage to run at a fixed velocity makes possible to take a set of measurements of the THz-electric field for different times. The output of the receiving antenna is a current in the range of the tenths

of nA which is transformed into a voltage using a low-noise transimpedance preamplifier and then further enhanced using a lock-in amplifier. For this a mechanical chopper is placed to interrupt the emitter laser beam and introduce a frequency of 500 Hz in the THz signal. The output of the lock-in amplifier is read by a data acquisition device from the same computer controlling the scanning stage, so that measurements can be automatically taken.

The set up also includes an He-Ne laser whose beam is superposed to the Ti-Za laser in order to perform the system alignment more comfortably and safely. Besides, a half wave plate and a polarizing beam splitter are used to adjust the beam power which should not rise over 10 mW to avoid damage on the antennas. Another polarizing beam splitter and a combination of a half and a quarter wave plates are used to separate the two fractions of the laser beam used for the emitter and receiver.

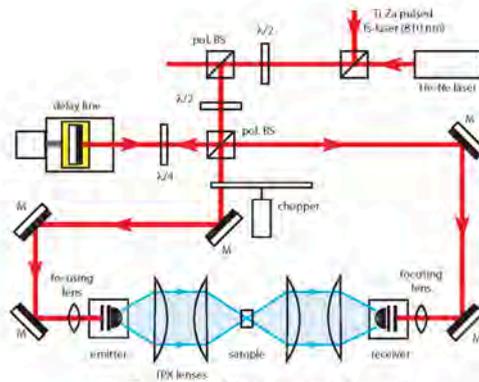


Fig. 2: Sketch of the spectrometer set up.

The THz radiation is precollimated by a silicon hyper-hemispherical lens and then collimated and focused into the sample by a pair of plano-convex IPX polymer lenses. Another set of two plano-convex and hyper-hemispherical lenses are used to direct the output to the receiver. The optical path of the laser impinging the emitter plus the THz radiation path between emitter and receiver should compensate the optical path of the laser incident on the receiver, so that the THz pulse results synchronous with the laser pulse at the receiver. Control of the delay line allow to sample the THz pulse at a number of points getting a set of measurements proportional to the electric field. The position of the stage is related to the delay time. In Fig. 3 an example of two recording THz pulses is presented. There is a high peak coincident with the THz pulse followed by a transient signal containing the most useful spectroscopic information.

To make the spectrometer useful a process of calibration should be carried out previously to its use for measuring. This calibration includes the frequency scale, linearity of the response and the evaluation of the limiting parameters as dynamic range, signal-noise ratio or spectral resolution [12,13].

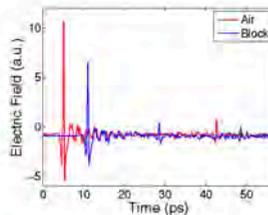


Fig. 3: Temporal THz pulses detected with the time domain spectrometer. It is shown an air travelling pulse (red) and a pulse going through a solid block of alumina (blue).

4.- Structure characterization

Using the described spectrometer we took spectra measurements of the fabricated woodpile structures. Also, for comparison, we carried out measurements of solid tablets of both materials (alumina and ZnO) under study. In order to be able to determine the transmittance of the samples additional measurements without any sample (*vacuum* or *air* measurements) were also taken.

4.1.- Alumina structures

In Fig. 4, the spectra for alumina is shown. First, having a look to the curve corresponding to the solid tablet, we can see that power do not decrease appreciably respect to the vacuum case (no sample present), revealing the good transparency of alumina at these frequencies. However, for the power spectrum of the woodpile structure it is appreciated that above the frequency of approximately 1 THz it decreases quite significantly (beare the logarithmic scale of the vertical axis). The transmittance against frequency, plotted in Fig. 5, reveals this fact and shows the existence of a band centered around 2.5 THz where transmission remains low. This is due to the existence of a bandgap for this structure at those frequencies.

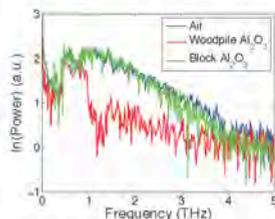


Fig. 4: Spectra curves for alumina. The three curves correspond to the spectral power of a solid tablet (green), woodpile (red) and to the case when no sample is present (blue).

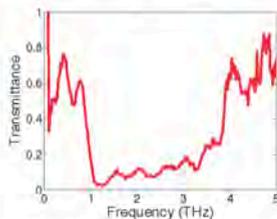


Fig. 5: Transmittance of the woodpile sample plotted against frequency for alumina.

To check the compatibility of these results with the existence of a photonic bandgap we have calculated the band structure using the

free software MPB available at MIT website [14]. Using the values of the distance between elements (d) and cylinder diameter (w) experimentally measured the lattice dimensions are obtained (the general primitive cell of a woodpile structure belongs to the tetragonal system) and introduced in the program to calculate the lowest order bands. The band structure is plotted in Fig. 6, together with the irreducible Brillouin zone. A full bandgap is shown between bands 4 and 5, centered around $0.38(2\pi c/d)=1.94$ THz. Anyway, the range of interest in the band structure is that corresponding to the zone A-Z-T-Z-R, since the sample was placed into the spectrometer in a fixed position (cylinders perpendicular to the THz beam), though this radiation impinging into the sample converging and consequently there exists a cone of angles for the incident radiation.

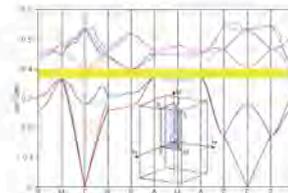


Fig. 6: Band structure of alumina woodpile for $d=368\mu\text{m}$ and $w=153\mu\text{m}$. Inset: the irreducible Brillouin zone for the tetragonal structure with some characteristic points.

4.2.- Zinc oxide (ZnO) structures

Following the same procedure for the woodpile and tablet made of ZnO, in Fig. 7 we plot the corresponding spectrum powers. In this case, again there is a decrease in the power for the woodpile structure respect to the solid case. The transmittance plotted in Fig. 8, reveals that in this case the region of low transmission is broader. Also, transparency of this material to these frequencies looks smaller than that of alumina.

5.- Conclusion

In this work we have described the arrangement of a free path time domain spectrome-

ter for the THz range of frequencies and used it to characterize woodpile structures, i. e. to detect the presence of a bandgap. Also we described the fabrication process of such structures using the technique of direct ink writing. The results show consistency with the predicted bandgaps and reveals that both materials used, alumina and ZnO are transparent at such frequencies, making them good candidates for THz-based photonic devices.

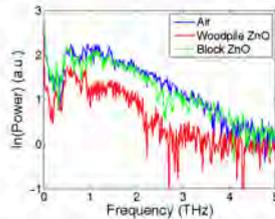


Fig. 7: Spectrum power for ZnO: woodpile (red), tablet (green) and vacuum (blue).

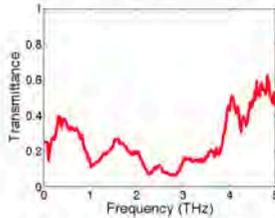


Fig. 8: Transmittance versus frequency for a ZnO woodpile.

Acknowledgements: This work has been sponsored by Xunta de Galicia under contracts no. 10PXIB265118PR y 10PXIB383118PR.

References

[1] X. C. CHANG, J. XU, "Introduction to THz Wave Photonics" (Springer, 2010).
 [2] M. TONOUCHI, "Cutting-edge terahertz technology", Nature Photonics, 1, Number, 97, 2007.

[3] Eric MUELLER, "Terahertz radiation: applications and sources". The industrial physicist, august/september, 27-29, 2003.
 [4] D. M. MITLEMAN, R. H. NEELAMANI, R. G. BARANIUK, M. C. NUSS, "Gas sensing using terahertz time-domain spectroscopy", Applied Physics B, 67, 379-390, 2007.
 [5] N. KRUMBHOLTZ et al., "Handheld terahertz spectrometer for the detection of liquid explosives", in Proc. SPIE vol. 7485 of (Millimetre Wave and Terahertz Sensors and Technology II), 748504, 2009.
 [6] H. KURT, D. S. CITRIN, "Photonic crystals for biochemical sensing in the terahertz region", Appl. Phys. Lett., 87, 041108, 2005.
 [7] John D. JOANNPOULOS, Steven G. JOHNSON, Joshua N. WINN, Robert D. MEADE, "Photonic crystals", 2nd ed. (Princeton University Press, 2008).
 [8] N. JUKAM, M. SHERWIN, "Two-dimensional terahertz photonic crystals fabricated by deep reactive ion etching in Si", Appl. Phys. Lett., 83, 21-23, 2003.
 [9] C. LIN, et al. "Wavelength scale terahertz two-dimensional photonic crystal waveguides", Opt. Expr., 12, 5723-5728, 2004.
 [9] H. KURT, D. S. CITRIN, "Photonic crystals for biochemical sensing in the terahertz region", Appl. Phys. Lett., 87, 041108, 2005.
 [10] Zirán WU, Abram YOUNG, Michael GEHM, Hao NIN, "Investigation of several terahertz electromagnetic band gap structures", Microwave and optical technology Letters, 52, 678-686, 2010.
 [11] J. E. SMAY, G. M. GRATSON, R. F. SHEPHERD, J. CESARANO, J. A. LEWIS, "Directed colloidal assembly of 3D periodic structures", Adv. Materials, 14, 1279, 2002.
 [12] M. NAFTALY, R. DUDLEY, J. R. FLETCHER, F. BERNARD, C. THOMSON, Z. TIAN "Frequency calibration of terahertz time-domain spectrometers", J. Opt. Soc. Am. B, 26, 7, 1357-1362, 2009.
 [13] Mira NAFTALY, Richard DUDLEY, "Linearity Calibration of amplitude and power measurements in terahertz systems and detectors", Optics Letters, 34, 5, 674-676, 2009.
 [14] G. JOHNSON, J. D. JOANNPOULOS, "Block iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a plane wave basis", Optics Express, 8, 173-190, 2001.

José Antonio Nóvoa, Carmen Rial, Jorge Martín, Álvaro Gil y José Ramón Salgueiro. **Espectroscopía en dominio temporal para la evaluación de cristales fotónicos tipo woodpile diseñados para la banda de THz.** Simposio sobre Óptica Cuántica y Óptica No Lineal, Valencia. 16 y 17 de julio de 2013

Espectroscopía en dominio temporal para la evaluación de cristales fotónicos tipo woodpile diseñados para la banda de THz

José Antonio Nóvoa,¹ Carmen Rial,² Jorge Martín,¹ Álvaro Gil^{2*} y José Ramón Salgueiro^{1**}

¹Departamento de Física Aplicada, Universidade de Vigo, As Lagoas, s/n 32004 Ourense

²Instituto de Cerámica de Galicia, Universidade de Santiago, 15768 Santiago de Compostela

*correo-e: alvaro.gil@usc.es; **correo-e: jrs@uri.es

La radiación electromagnética en la banda de terahercios (THz), considerada como tal la que se encuentra entre 1 y 10 THz, que corresponde a longitudes de onda de entre 30 μm y 1 mm, ha recibido recientemente una gran atención por parte de la comunidad científica por su gran variedad de aplicaciones tecnológicas [1,2], especialmente las relacionadas con la tomografía, el análisis estructural de materiales y la detección de sustancias. En particular, la técnica conocida por espectroscopía en el dominio temporal o TDS (*Time Domain Spectroscopy*) es una de las más económicas y versátiles para muchas de estas aplicaciones. Por esta razón se ha desarrollado un espectrómetro de este tipo, y en este artículo se describe su uso para el estudio y detección del *bandgap* de estructuras periódicas de tipo woodpile. Las estructuras se han diseñado para la banda espectral de THz utilizando alúmina (material transparente y de elevado índice de refracción para estas frecuencias) y se han fabricado mediante la técnica de escritura directa con láser [3].



Fig.1 Detalle de las estructuras woodpile fabricadas. Se muestra una imagen de la cara frontal (izquierda) y de un corte lateral (derecha).

En la Fig. 1 se muestran dos imágenes de la estructura analizada. La estructura woodpile consta de una serie de planos formados por bloques cilíndricos paralelos, dispuestos perpendicularmente en planos alternos. Además, entre los planos pares o impares hay un desplazamiento de medio periodo como se muestra en la figura. La estructura general es tetragonal centrada en la cara, aunque ajustando debidamente el periodo puede diseñarse con estructura FCC de diamante, caso en el que según los estudios numéricos se obtiene un

bandgap de ancho maximizado. La técnica espectroscópica se usa para detectar los cambios en el proceso de fabricación y ajustar los parámetros para obtener la estructura óptima.

El espectrómetro desarrollado genera la radiación y la detecta mediante un par de antenas fotoconductoras. La emisión se produce irradiando una de las antenas con un laser pulsado de Ti-Za (810 nm) que emite pulsos de 75 fs. En la detección se usa el mismo haz que se conduce a través de una línea de retardo para escanear temporalmente el pulso de THz emitido, así como la radiación emitida por el material en los instantes siguientes (se cubren unas decenas de picosegundos) que es donde se encuentra la información espectroscópica de interés. La medida de la pequeña corriente generada en la antena receptora proporciona una medida del campo eléctrico en función del tiempo, que puede transformarse en un espectro mediante una transformación de Fourier.

En la figura 2 se muestran los espectros obtenidos en vacío (sin muestra), con un bloque compacto de alumina (que comparando con el anterior demuestra la alta transparencia de la alumina a estas frecuencias) y con una estructura woodpile. En este último caso se aprecian regiones en las que la señal desciende notablemente y que corresponden a los bandgaps. En la figura se muestra también la transmitancia en función de la frecuencia, la que se ha sometido a un suavizado promediando valores en un entorno de cada punto. Se aprecia un mínimo más acusado en la región entre 1 y 2 THz.

Los autores agradecen a la Xunta de Galicia la financiación de los proyectos coordinados 10PXIB265118PR y 10PXIB383118PR

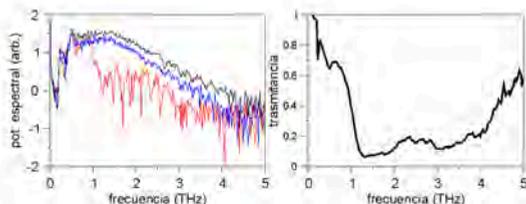


Fig. 2 Espectros (derecha) registrados en vacío (azul), con una muestra compacta de alumina (rojo) y con la estructura woodpile de alumina (negro), y transmitancia para la estructura woodpile (izquierda).

- [1] X. C. Zhang, J. Xu, *Introduction to THz Wave Photonics*. Springer (2010)
- [2] M. Tonouchi, *Nature Photonics* 1, 97 (2007)
- [3] J. E. Smay, G. M. Gratson, R. F. Shepherd, J. Cesarano and J. A. Lewis, *Adv. Materials* 14, 1279 (2002).