

Automatización en la deposición de películas delgadas de nanomateriales para la posible utilización en celdas solares

REYNOSO-SOTO, Edgar*†, ALONSO-PÉREZ, Jorge, TRUJILLO-NAVARRETE, Balter y CAZAREZ-CASTRO, Nohé.

Recibido Abril 5, 2016; Aceptado Junio 2, 2016

Resumen

En este trabajo se reporta la implementación de un robot cartesiano con una arquitectura de LinuxCNC para la fabricación automatizada de películas delgadas de dióxido de titanio (TiO_2) para el desarrollo de celdas solares; dispositivos empleados para la generación de energía eléctrica a partir de fuentes alternativas de energía. Este robot cartesiano con la arquitectura LinuxCNC permite preparar películas delgadas de espesor controlado; ya que actualmente a nivel laboratorio la preparación se realiza de manera manual por métodos poco reproducibles como es el método de bisturí (doctor blade). Este tipo de dispositivos permitirán un avance significativo en las tecnologías de fuentes alternas de energía y su investigación debido a que da acceso a maquinarias que actualmente en el mercado son muy costosas.

En el presente trabajo, se muestra que las películas delgadas de TiO_2 obtenidas por spray coating a partir de una solución de etilcelulosa- TiO_2 disuelta en etanol, se depositan con éxito en sustratos de vidrio, con un espesor entre 0.8 y 1.2 μm .

LinuxCNC, robot cartesiano, películas delgadas, nanomateriales

Abstract

This paper describes the implementation of a cartesian robot with LinuxCNC architecture for the automatization of titanium dioxide (TiO_2) thin films development for solar cells fabrication; this types of devices are employed in the generation of electricity from alternative energy sources. The Cartesian robot with LinuxCNC architecture allows prepare thin films with controlled thickness; since currently at laboratory level thin film preparation is done manually with low reproducibility method such doctor blade method. Cartesian robot significant technological advance in alternative source energy investigation. In this work is reported the fabrication of TiO_2 thin film obtained by spray coating employing ethylcellulose- TiO_2 ethanolic solution, this was coating successfully on glass, with a thickness of 0.8 to 1.2 μm .

LinuxCNC, Cartesian robot, thin films, nanomaterials

Citación: REYNOSO-SOTO, Edgar, ALONSO-PÉREZ, Jorge, TRUJILLO-NAVARRETE, Balter y CAZAREZ-CASTRO, Nohé. Automatización en la deposición de películas delgadas de nanomateriales para la posible utilización en celdas solares. Revista de Tecnología e Innovación 2016, 3-7: 51-59

*Correspondencia al Autor (Correo electrónico: edgar.alonso@tectijuana.mx)

†Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

Uno de los principales objetivos en la manufactura de celdas solares es el desarrollar de técnicas sencillas, de bajo costo y escalables para su producción. Los métodos en solución hasta el momento han resultado ser los mejores candidatos para llevar a cabo estos objetivos. Estos principalmente enfocados en la deposición de películas delgadas de óxidos metálicos, como el dióxido de titanio (TiO_2); dichas películas son fabricadas por diversos métodos, como la deposición por centrifugación (spin-coating), sin embargo, no es un método adecuado ya que tiene una gran cantidad de pérdida de material y está limitado con respecto a las dimensiones del sustrato [2]. Para superar estos problemas, varios grupos de investigación han explorado diversas técnicas de deposición tal como el método de bisturí (doctor blade) [3], serigrafía [4], Impresión por inyección [5,6] y deposición por rocío [7].

La técnica de deposición por rocío, tiene la ventaja de superar la limitante respecto a las dimensiones del sustrato, en base a esto sobresale como un sustituto prometedor para superar las limitaciones de los procesos convencionales de deposición por centrifugación. Aunado a esto, el método de deposición por rocío presenta varias ventajas, tales como el permitir manejar una gran área de deposición, la cual puede ser de manera uniforme, compatible con el proceso rollo-a-rollo [7,8]. Además, el método de deposición por rocío es capaz de manejar un amplio espectro de fluidos con diversas características que ofrece la posibilidad de ajustar el sistema para depositar prácticamente casi cualquier tipo de material y obtener las propiedades deseadas de la película [9].

Para llevar a cabo este proyecto de una manera económica no solo basta la manipulación de los materiales químicos, sino también la maquinaria utilizada en los procesos, por lo cual, con la asistencia de un robot cartesiano basado en una arquitectura de software tipo LinuxCNC desarrollado en el laboratorio, se tendrían los siguientes rendimientos: optimización de los tiempos de deposición y control de la calidad de las películas delgadas fabricadas, presentando una buena uniformidad y reproducibilidad para diversas áreas de investigación y aplicación

El presente trabajo consiste en desarrollar y evaluar una plataforma basada en computadoras personales, actuadores mecánicos de bajo costo, componentes electrónicos sencillos y un programa de control modular con el propósito de conseguir las características de apertura, reconfigurabilidad y bajo costo deseados para la automatización y escalamiento en la deposición de películas delgadas de nanomateriales como es el TiO_2 .

Se investigó el uso de aerografía para la técnica de deposición por rocío en la fabricación de películas delgada de TiO_2 comercial sobre sustratos de vidrio.

La organización de este documento es el siguiente: En esta sección se ha dado una introducción al lector del problema a resolver y los conceptos principales; en la sección II se presentarán las actividades experimentales llevadas a cabo y los materiales utilizados: la preparación de la tinta de TiO_2 para la preparación del ánodo, las características del robot cartesiano y el software LinuxCNC y la deposición por rocío.; la sección III presenta las pruebas y resultados obtenidos, y finalmente en la sección IV se presentan las conclusiones.

En este trabajo, se reporta la fabricación de películas delgadas de TiO_2 , preparadas empleando un robot carteciano para la deposición por rocío con arquitectura LinuxCNC automatizado y las películas elaboradas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido.

Actividad experimental

Materiales y preparación de la tinta de TiO_2 .

Dióxido de titanio (IV) (TiO_2 , 99%), etilcelulosa (48.0-49.5% (w/w) base etoxy, 5-15 mPa·s), etil celulosa (48.0-49.5% (w/w) base etoxy, 30-70 mPa·s), terpineol ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, 95%), ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 99%), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 98%), todos los reactivos fueron adquiridos de Sigma-aldrich y fueron usados sin alguna purificación previa.

La preparación de las tintas se realizó mediante una modificación de la metodología reportada por en Seigo Ito y colaboradores [1]:

A continuación de presentan la metodología empleada en la preparación de la tinta:

1. Mezclar la muestra de TiO_2 (0.6 g) y ácido acético (0.1 mL) y moler en un mortero (5 min).
2. Agregar H_2O (0.1 mL) y moler en un mortero (1 min) x 5 veces.
3. Agregar etanol (0.1 ml) y moler en un mortero (1 min) x 15 veces.
4. Agregar etanol (0.25 ml) y moler en un mortero (1 min) x 6 veces.
5. Transferir la pasta de TiO_2 a un vaso de precipitado con 10 mL de etanol

6. Sonificar en ultrasonido [(2 segundos + 2 segundos de descanso)*30 veces] y agitar con un agitador magnético (1 min)
7. Añadir el Terpineol (2.14 mL).
8. Sonificar en ultrasonido [(2 segundos + 2 segundos de descanso)*30 veces] y agitar con un agitador magnético (1 min)
9. Añadir la etilcelulosa (750 mg en 37.5 mL de solución de etanol)
10. Sonificar en ultrasonido [(2 segundos + 2 segundos de descanso)*30 veces] y agitar con un agitador magnético (1 min)
11. Evaporar el etanol para darle una viscosidad adecuada a la tinta.

Preparación del sustrato de vidrio

En la Figura 1, se muestra el empleo de una cortadora modelo MT-4, para cortar los sustratos de vidrio con una medida de 1.4 cm x 2.5 cm, una vez cortados se lavaron con agua, etanol y se secaron.



Figura 1 Proceso de cortado de los vidrios.

Una vez cortados los vidrios se lavaron en un vaso de precipitado con una solución 1% de jabón y dejándolos en ultrasonido por 10 min.

Después se realizó un segundo lavado con agua desionizada (H_2O) en ultrasonido por 10 min. Luego se realizó un tercer lavado con etanol (EtOH) en ultrasonido por 10 min. El último lavado se realizó en una solución de peróxido de hidrógeno al 1% expuesto a luz ultravioleta en un reactor por 10 min (esto para eliminar toda materia orgánica que podría estar presente en el vidrio), enjuagando con H_2O y EtOH.

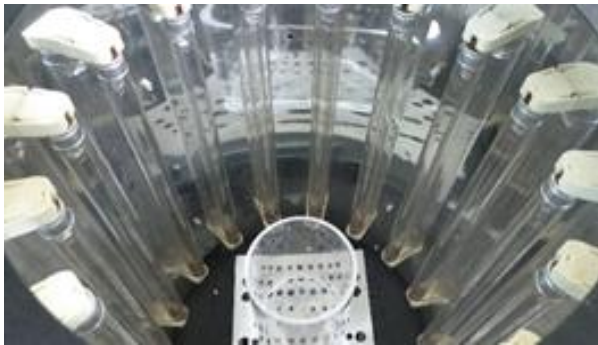


Figura 2 Reactor fotoquímico para la exposición de radiación UV y peróxido de hidrógeno para el tratamiento de los vidrios.

Posteriormente se trataron los vidrio con una solución acuosa de tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) 40 mM y se colocaron con 100 mL de esta solución a una temperatura de $60^\circ C$ por 40 minutos a baño maría y se le dio un tratamiento térmico a $450^\circ C$ por 60 minutos.

Sobre el vidrio lavado y tratado con $TiCl_4$ se depositó la tinta de TiO_2 comercial haciendo el uso de la técnica de deposición por rocío, únicamente se cubrió la mitad del vidrio para que esto facilitara observar los límites de la película delgada con el microscopio electrónico de barrido y medir el espesor de la película delgada de TiO_2 depositada después de un tratamiento termico.

Una vez depositada la tinta de TiO_2 se trato termicamente $450^\circ C$ por 60 minutos, para obtener la película delgada de TiO_2 como se muestra en la figura 3.

Después se le dio otro tratamiento con la solución de $TiCl_4$, para garantizar la adherencia de la película de TiO_2 . Para sinterizarse a una temperatura de $500^\circ C$ durante 30 minutos.

LinuxCNC

LinuxCNC es un software libre con código fuente abierto, el cual proporciona: una interfaz gráfica (se puede elegir entre varias interfaces diferentes), un intérprete para código G (lenguaje de programación de maquina RS-274), un planeador de movimientos en tiempo real con análisis de instrucciones, seguido de operaciones de electrónica de máquina de bajo nivel como sensores y controladores para motores [11].

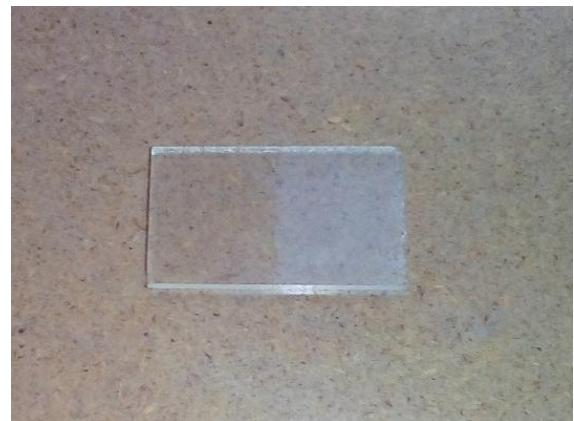


Figura 3 Fotografía de la película de delgada de TiO_2 realizada por el método de deposición por rocío con la maquina fabricada en este proyecto para la automatización.

Las funciones o comandos G se utilizan para indicar instrucciones a una maquina CNC sobre la geometría y condiciones de trabajo, como por ejemplo, la forma de las trayectorias, sistemas de referencia absoluta y relativa, unidades de trabajo, velocidad de traslación, entre otras [12].

Deposición por Rocío

Los métodos de deposición por rocío, han sido empleados para producir películas delgadas, probablemente es la técnica más versátil de las diferentes técnicas de deposición y tiene la posibilidad de adaptarse con relativa facilidad a sistemas de automatización de alta velocidad [14]. La deposición por rocío se realiza en varias etapas entre ellas esta; la atomización de la solución precursora sobre la superficie a depositar, evaporación del vehículo o solvente, difusión del precursor sobre la superficie, secado y adhesión del material [13].

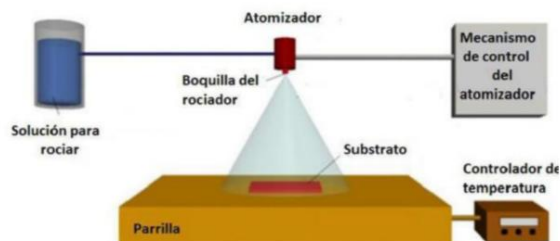


Figura 4 Componentes esenciales de un sistema de deposición por rocío.

Un diagrama esquemático del aparato de deposición por rocío se muestra en la Fig. 4. El sistema de deposición por rocío contiene tres boquillas, una conectada a una entrada para el aire comprimido y las otras para la solución de transporte. La boquilla central esta conectada a una bomba de inyección empleada para acarrear la solución de TiO_2 y las boquillas periféricas se conectan al aire comprimido que actua como gas acarreador. En la Fig. 5 se puede apreciar el prototipo desarrollado de sistema de deposición por rocío.

La etapa de traslación de los eje X, Y y Z es controlada por una computadora que tiene el sistema LinuxCNC.

Las condiciones de la deposición por rocío fueron optimizados para reducir la rugosidad de la superficie. Esto se llevo a cabo mediante la variación del flujo de inyección de la solución, el flujo de gas acarreador, la distancia entre la boquilla-sustrato y la velocidad de deposición.

El espesor de las películas delgadas fabricadas se determino por microscopio electronica de barrido (SEM) empleando un microscopio marca Tescan, modelo VEGA 3 SB.

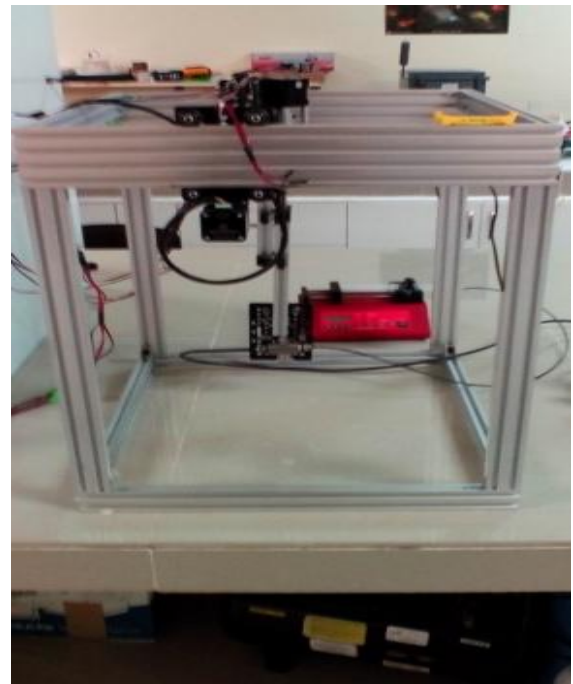


Figura 5 Prototipo del sistema para la deposición por rocío.

Resultados y discusión

Se llevo a cabo la deposición de películas delgadas de TiO_2 con espesores entre 0.8 a 1.2 μm sobre vidrio y vidrio conductor para desarrollar celdas solares.

En base a reportes previos, se reportan diversos parámetros para el proceso de fabricación de películas delgadas via deposición por rocío: una distancia entre 10 a 18 cm de distancia entre la muestra y la boquilla de aerógrafo empleada, el flujo de inyección fue de 10 a 2 mL/min y se maneja la presión (10 a 30 psi); se menciona que estas variables son esenciales para controlar la morfología óptima, el espesor y la rugosidad. Los cuales se tomaron hasta cierto punto como referencia para realizar nuestra investigación. [15]

Los parámetros empleados en este trabajo para el proceso de deposición por rocío para las películas delgadas de TiO_2 fueron: una distancia de 15 cm entre la muestra y la boquilla de aerógrafo, un flujo de inyección de 10 mL/min y una presión de 15 psi; variando el número de veces que se deposita en el sustrato (1-5). Por cada capa depositada de hacia una pausa de 3 minutos para permitir que cada capa estuviera seca antes de depositar la siguiente. Los experimentos que consistieron en 1, 2, 3 y 5 capas. Se realizaron pruebas con de distintas velocidades de desplazamiento de los ejes con respecto a la deposición, velocidades de 34 in/min generaban películas muy rugosas, en cambio a velocidades de 205 in/min esto permitio generar películas delgadas uniformes con un espesor final de aproximadamente 1 μm .

Las películas delgadas de TiO_2 fabricadas fueron caracterizadas mediante microscopia electrónica de barrido.

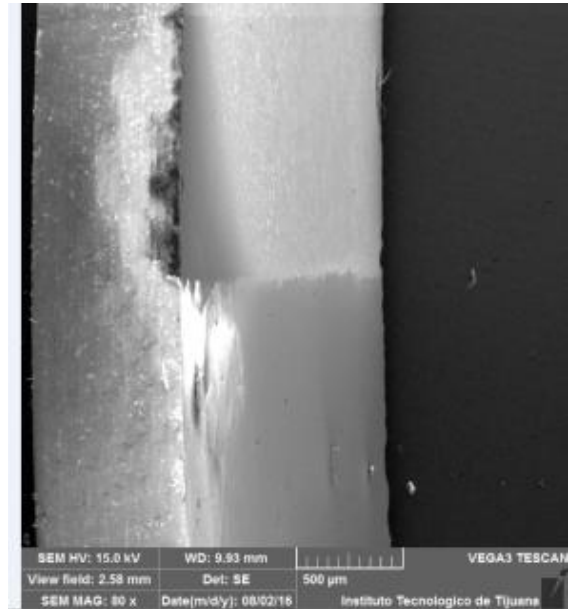


Figura 6 Imagen del microscopio SEM en donde se ve el sustrato de vidrio puesto de manera vertical, en la parte izquierda se observa la parte lateral del vidrio.

En la figuras 6 se aprecia la micrografía de la película de TiO_2 depositada en la mitad del sustrato de vidrio, con una deposición de cinco capas; donde se puede apreciar una deposición homogeneria en la parte superior correspondiente al deposito de TiO_2 . El contraste es debido a que la superficie de TiO_2 es menos conductora que la del FTO.

En la figura 7 se muestra una micrografía SEM, de la superficie de la película de TiO_2 depositada por el sistema diseñado; donde se aprecia una película delgada con pequeños granos en su superficie.



Figura 7 Imagen del microscopio SEM en la que se muestra una imagen transversal del sustrato con dióxido de titanio, la parte inferior oscura es la parte transversal del vidrio.

En las figuras 8 y 9, se muestran las micrografías a mayor magnificación de las películas de TiO_2 con deposición de 2 capas.

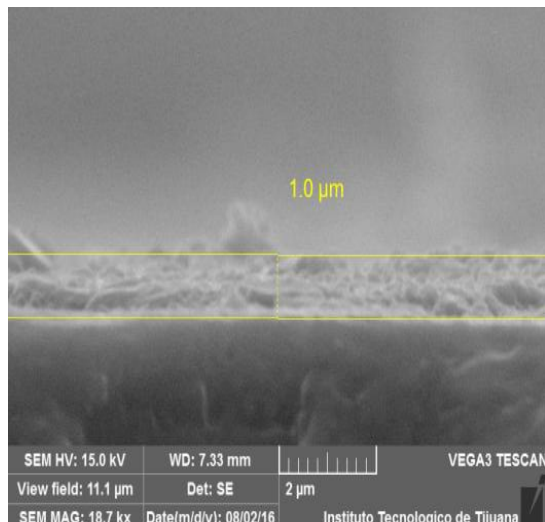


Figura 8 Micrografía SEM a mayor magnificación de la película delgada de 2 capas.

En la figura 8 podemos apreciar que al depositar 2 capas de TiO_2 , se obtiene una película delgada con un espesor de $1 \mu\text{m}$. Al incrementar las magnificaciones de la imagen (figura 9) se puede apreciar cierta rugosidad y definir con mayor claridad que el espesor de la película fue de $1.2 \mu\text{m}$, donde además se aprecia claramente la rugosidad de la películas siendo esto un aspecto importantísimo para la aplicación en celdas solares que permite una mejor adsorción del colorante

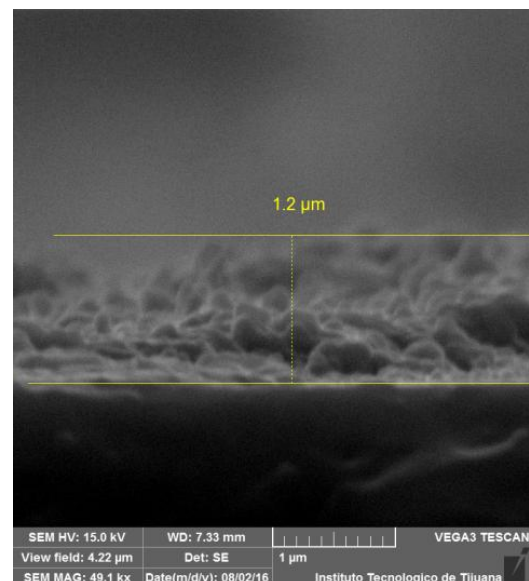


Figura 9 Imagen del microscopio SEM a mayor resolución en donde se observa rugosidad en la superficie, lo cual puede ser beneficioso dependiendo de la aplicación que se le está dando a la película delgada de 2 capas.

Conclusiones

En el presente trabajo, se reporta el desarrollo de un dispositivo de control y automatización para la fabricación de películas delgadas utilizando una técnica de deposición por rocío en un entorno convencional se demostró mediante el control de distintos parámetros.

Una cuidadosa optimización de la velocidad de desplazamiento y las condiciones de deposición se llevo a cabo la fabricación de películas delgadas de TiO₂ con espesor de 1.2 µm y que fueron caracterizadas por microscopia SEM, validando con esto el dispositivo de control en ambiente LinuxCNC desarrollado.

Debido a distintos factores como por ejemplo la viscosidad de la solución depositada y el tratamiento térmico que se le da al sustrato de vidrio, los resultados indicaron que no hay mucha diferencia en el grosor final de la película y el entre el numero de capas con los que se realizaron los experimentos, por lo que en investigaciones futuras se deben hacer un hacer un análisis mas detallado en estos aspectos.

Referencias

- [1] Ito, S., Chen, P., Comte, P., Nazeeruddin, M. K., Liska, P., Pechy, P., & Grätzel, M. (2007). Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitised solar cells. *Progress in photovoltaics: research and applications*, 15(7), 603-612.
- [2] Krebs, F. C. (2009). Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques. *Solar energy materials and solar cells*, 93(4), 394-412
- [3] Schilinsky, P., Waldauf, C., & Brabec, C. J. (2006). Performance analysis of printed bulk heterojunction solar cells. *Advanced Functional Materials*, 16(13), 1669-1672
- [4] Krebs, F. C., Jørgensen, M., Norrman, K., Hagemann, O., Alstrup, J., Nielsen, T. D., & Kristensen, J. (2009). A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing—first public demonstration. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4), 422-441.
- [5] Hoth, C. N., Choulis, S. A., Schilinsky, P., & Brabec, C. J. (2007). High photovoltaic performance of inkjet printed polymer: fullerene blends. *Advanced Materials*, 19(22), 3973-3978
- [6] Aernouts, T., Aleksandrov, T., Girotto, C., Genoe, J., & Poortmans, J. (2008). Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers. *Applied Physics Letters*, 92(3), 033306
- [7] Vak, D., Kim, S. S., Jo, J., Oh, S. H., Na, S. I., Kim, J., & Kim, D. Y. (2007). Fabrication of organic bulk heterojunction solar cells by a spray deposition method for low-cost power generation. *Applied Physics Letters*, 91(8), 081102.
- [8] Steirer, K. X., Reese, M. O., Rupert, B. L., Kopidakis, N., Olson, D. C., Collins, R. T., & Ginley, D. S. (2009). Ultrasonic spray deposition for production of organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4), 447-453.
- [9] Girotto, C., Moia, D., Rand, B. P., & Heremans, P. (2011). High-Performance Organic Solar Cells with Spray-Coated Hole-Transport and Active Layers. *Advanced Functional Materials*, 21(1), 64-72.
- [10] Hoth, C. N., Steim, R., Schilinsky, P., Choulis, S. A., Tedde, S. F., Hayden, O., & Brabec, C. J. (2009). Topographical and morphological aspects of spray coated organic photovoltaics. *Organic Electronics*, 10(4), 587-593.
- [11] Staroveški, T., Brezak, D., & Udiljak, T. (2013). LinuxCNC—the enhanced machine controller: application and an overview. *Technical Gazette*, 20(6), 1103-1110
- [12] Valentino, J., & Goldenberg, J. (2003). *Introduction to computer numerical control (CNC)*. Englewood Cliffs: Prentice Hall, pp 203-213.

[13] Reale, A., La Notte, L., Salamandra, L., Polino, G., Susanna, G., Brown, T. M., ... & Di Carlo, A. (2015). Spray Coating for Polymer Solar Cells: An Up-to-Date Overview. *Energy Technology*, 3(4), 385-406.

[14] Seshan, K. (2012). *Handbook of thin film deposition*. William Andrew. . pp 14-25.

[15] Susanna, G., Salamandra, L., Brown, T. M., Di Carlo, A., Brunetti, F., & Reale, A. (2011). Airbrush spray-coating of polymer bulk-heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(7), 1775-1778.