

FORMACIÓN DE UN MOLDE DE POLISILOXANO, PARA LA IMPRESIÓN DE SUPERFICIES TEXTURIZADAS DE TiO_2 : EFECTO DEL NIVEL DE VACÍO DURANTE EL PROCESAMIENTO

Sergio Zaragoza Ramírez (1), Fernando Iván González Ávila (1), Juan Serrato-Rodríguez (2), Oliver Muñiz-Serrato (1)

¹Departamento de Ingeniería en Materiales, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Irapuato Guanajuato.

²Departamento de cerámica, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, Morelia Michoacán.

Resumen

En este trabajo se obtuvieron moldes de polisiloxano a diferentes niveles de vacío, usando como patrón la superficie cuasi-aleatoria de discos DVD. El polisiloxano fue obtenido a partir de una reacción de entrecruzamiento entre un oligómero de siloxano y un agente de curado. Estos precursores se mezclaron bajo condiciones atmosféricas y luego la reacción de entrecruzamiento se llevó a cabo a diferentes niveles de vacío, en el rango de 210mm de Hg hasta presión atmosférica; con la finalidad de observar el efecto de la presión sobre la calidad de los moldes. Posteriormente, estos moldes se aprovecharon para la impresión de superficies texturizadas de anatasa- TiO_2 sobre una película delgada de una suspensión coloidal de este material. Los moldes obtenidos, independientemente del nivel de vacío, presentaron como defecto burbujas; las cuales se imprimieron en la superficie de anatasa- TiO_2 . Todas las superficies fueron analizadas mediante técnicas de microscopía. Finalmente, la superficie cuasi-aleatorias de TiO_2 pueden ser de gran importancia ya que sirve para incrementar la absorción de luz y en consecuencia aumentar la eficiencia de celdas solares sensibilizadas con colorantes.

Abstract

In this research work polisiloxane molds at different vacuum levels from a quasi random DVD structure master were obtained. The polisiloxane was produced by a cross-linking reaction between a "siloxane oligomer" and a "curing agent". In order to analyze the effect of vacuum pressure on the surface mold, the precursors were mixed under atmospheric condition and then the crosslink reaction was carried out at different levels of vacuum. Subsequently these molds were used to print the quasi-random surface on a colloidal suspension anatase- TiO_2 thin film. The molds obtained, regardless of vacuum level, showed bubbles; which later were printed on anatase- TiO_2 surface. All the surface structures materials were analyzed by microscopy techniques. The finally quasi-random TiO_2 surfaces could be useful to increase the efficient of dye sensitized solar cell by increasing the light absorption.

Palabras Clave

Superficies cuasi-aleatorias; replicación por moldeo; absorción de luz; anatasa; celdas solares.

INTRODUCCIÓN

Las superficies texturizadas de TiO_2 son una estrategia para el manejo de fotones y sirven para incrementar la eficiencia de las celdas solares sensibilizadas con colorantes, a través del aumento de la absorción de la luz; esto se debe a que estas superficies permiten dispersar los fotones, incrementando su camino óptico [1,2]. Las celdas solares son una apuesta importante en los métodos alternativos de producción de energía, por lo que la absorción de la luz es uno de los parámetros más importantes que permitirán aumentar la eficiencia de estos dispositivos. Al texturizar una superficie, la luz interacciona con ésta y se dispersa (fig. 1b). Consecuentemente, el camino óptico de la luz se incrementa considerablemente comparado con los casos donde las superficies son planas (fig. 1a). El camino óptico (α) máximo que se puede lograr en una superficie texturizada está dado por el límite de Yablonovitch [3]:

$$\alpha = 4 n^2 \quad (1)$$

donde n : es el índice de refracción. Así, el camino óptico (α) máximo que se puede lograr en una película texturizada de anatasa- TiO_2 es grande debido a que este material es un semiconductor de alto índice de refracción [4].

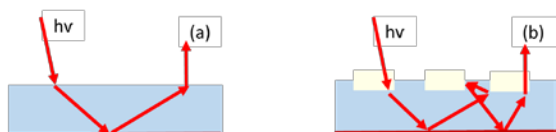


Fig. 1 Camino óptico de la luz (a) de una superficie plana y (b) de una superficie texturizada, usando en ambas un recubrimiento reflejante en la parte posterior del sustrato.

La litografía suave es una opción para replicar rápidamente superficies texturizadas, ya sea que presenten patrones aleatorios, cuasi-aleatorios u ordenados [5]. La litografía suave implica una serie de técnicas para replicar estructuras y todas éstas usan materiales orgánicos y poliméricos –que son llamados por los físicos materiales suaves–

durante el proceso. Algunos de estos métodos son: Impresión por micro-contacto, micro-moldeado en capilares, micro-moldeado asistido por capilares, impresión por nano-transferencia y moldeado por replicación [6].

Un material polimérico que se usa comúnmente en litografía suave para hacer moldes es el polisiloxano. Estos polímeros se venden en paquetes que contienen una base y un agente de curado. Al mezclarse estos dos componentes ocurre una reacción de entrecruzamiento, en donde las propiedades del polímero resultante depende de la relación base/agente de curado. Por otro lado, uno de los problemas que ocurren durante la formación del molde de polisiloxano es la formación de burbujas, las cuales son factibles de quitar usando vacío durante esta etapa [7,8].

En este proyecto se intentó copiar las superficies cuasi-aleatorias de discos DVD, cuya estructura puede ser idónea ya que presenta dimensiones que concuerdan con las longitudes del rango de la luz visible (400-800nm). Estas superficies se obtuvieron por medio del proceso de replicación por moldeo asistido con vacío. Este proceso de replicación tiene la peculiaridad de permitir el copiado de patrones, con estructuras que presentan dimensiones hasta en la escala nanométrica, usando un molde elastomérico, el cual se hace comúnmente con un polisiloxano. Específicamente, en esta investigación se analizó el efecto de la presión de vacío sobre la calidad de los moldes de polisiloxano para la obtención de superficies texturizadas de anatasa- TiO_2 .

METODOLOGÍA

El proceso de replicación por moldeo consta de tres etapas: la preparación del patrón, formación del molde con presiones menores a la atmosférica y la obtención de la superficie texturizada de TiO_2 . El patrón usado fue la estructura sub-micrométrica de un DVD, la cual se tiene que exponer retirando la capa protectora del disco. Mientras que, el molde se obtuvo con un polisiloxano comercial que

se usa para aplicaciones dentales. La reacción de entrecruzamiento del polisiloxano se llevó a cabo entre el oligómero de siloxano y el agente de curado, usando un catalizador para acelerar la reacción. Estos precursores se mezclaron bajo condiciones atmosféricas y luego la reacción de entrecruzamiento se llevó a cabo a diferentes niveles de vacío, en el rango de 210mm de Hg hasta presión atmosférica. Finalmente, el molde de polisiloxano que contiene la réplica de la superficie del DVD se usó para imprimir de manera directa dicha estructura cuasi-aleatoria sobre una película de una suspensión coloidal de anatasa-TiO₂. Esta suspensión coloidal consta de partículas de 4nm de anatasa las cuales están altamente dispersas en una solución ácida acuosa. El procedimiento de síntesis de estas partículas ultra-finas ya fue reportado previamente [9].

Las superficies del DVD y del molde fueron analizadas mediante microscopía óptica en un equipo marca LECO 550. Mientras que, la superficie de anatasa-TiO₂ se observó en un equipo de microscopía electrónica de barrido, marca JEOL (JSM-7600F).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la estructura cuasi-aleatoria del disco DVD

La fig.2 es una imagen de microscopía óptica (MO) donde se observa la estructura cuasi-aleatoria del patrón del disco DVD, una vez que fue separada de la capa protectora del disco. La estructura sub-micrométrica del DVD está constituida por pozos rectangulares acomodados sobre una línea o pista. Siendo, la distancia entre una pista y otra constante y a esta distancia se le denomina paso de pista. En la dirección X se observa el arreglo periódico de las pistas, mientras que en la dirección Y se muestra el acomodo aleatorio de los pozos. El tamaño de los pozos más pequeños fue de 0.47μm con una desviación estándar de 0.05μm y el paso de pista fue de 0.78μm con una desviación estándar de 0.07μm (estos valores son similares a los de la literatura [10]). La FFT (recuadro superior derecho en la fig. 2) de esta

imagen también muestra que la estructura del DVD es cuasi-aleatoria. La FFT representa la imagen de la estructura cuasi-aleatoria en el dominio de la frecuencia. Así, esta imagen de la FFT presenta unos vectores de onda que están discretos y otros que se encuentran difusos; indicando que una parte de la estructura presenta un arreglo periódico (las pistas a lo largo del eje X), mientras que la otra parte está desordenada (los pozos a lo largo del eje Y).

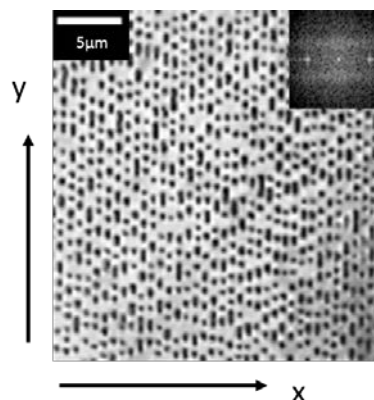


Fig.2 Imagen de microscopía óptica que muestra la estructura patrón (disco DVD) que se replicó. En el recuadro superior derecho se muestra la transformada rápida de Fourier (FFT).

Análisis de la superficie de los moldes de polisiloxano en función del nivel de vacío

La fig.3 muestra la superficie de los moldes obtenidos a diferentes presiones, en el rango de 210 a 760 mm de Hg, donde se observa que estos presentaron los pozos rectangulares característicos del DVD y también se advierte una gran cantidad de burbujas sobre la superficie de la misma, independientemente de la presión (fig.6). En todas las muestras, las burbujas se formaron durante la etapa de mezclado de los precursores y no fue posible removerlas durante el vacío debido a la alta viscosidad del material. Además, a presiones menores a 330 mm de Hg se encontró que los pozos se encuentran grabados pero de manera muy tenue e inclusive hay una gran cantidad de zonas donde no se replicaron estos; probablemente lo ocurrido se debe a que el vacío ejerce una fuerza que tiende a separar la mezcla de PDMS del patrón del DVD durante la formación del molde.

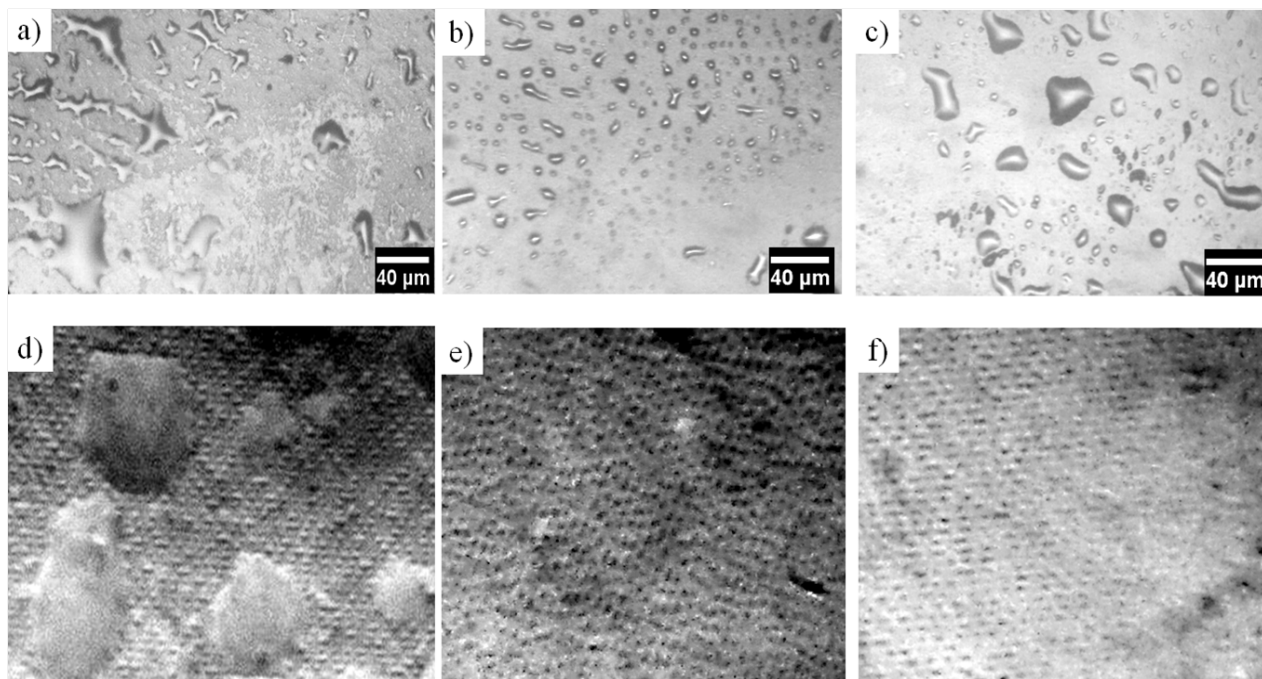


Fig.3 Imágenes de microscopía óptica de la superficie de los moldes. En las imágenes de arriba, a bajas ampliaciones, se observa la presencia de defectos y en las de abajo, a altas ampliaciones, se muestra la estructura cuasi-aleatoria de los moldes. Las imágenes corresponden a muestras obtenidas a diferentes presiones: (a y d) presión atmosférica, (b y e) 330 mm de Hg y (c y f) 210 mm de Hg.

Efecto de la presencia de burbujas sobre la superficie cuasi-aleatoria de TiO_2

Análisis de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo de las superficies cuasi-aleatorias de anatasa- TiO_2 , obtenidas con la impresión del molde de polisiloxano, revelaron que las muestras presentaban, además de la estructura cuasi-aleatoria, otras concavidades de mucho mayor tamaño que los pozos replicados del DVD (fig.4). Estas concavidades se originaron debido a la superficie irregular que presentó el molde de PDMS. Al momento de verter la suspensión coloidal sobre el molde de PDMS que contiene burbujas en su superficie (fig.4), las burbujas quedaron grabadas de manera negativa en la superficie de la anatasa- TiO_2 , dando lugar a estas concavidades.

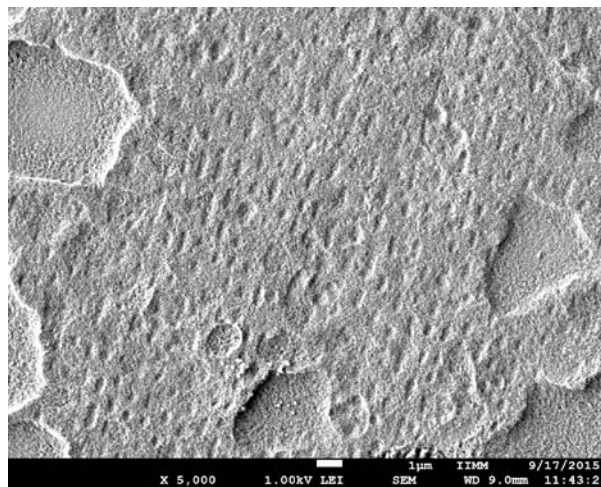


Fig.4 Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie replicada de anatasa- TiO_2 , que ilustra como las burbujas que presenta el molde de polisiloxano se graban sobre la superficie de TiO_2 .

CONCLUSIONES

Las superficies de los moldes de polisiloxano, con la estructura cuasi-aleatoria del DVD, mostraron como defecto burbujas; independientemente del nivel de vacío usado durante su formación. Estas burbujas se formaron durante la etapa de mezclado de los precursores y no fue posible removerlas durante el vacío debido a la alta viscosidad del material. Otro defecto encontrado, a presiones menores a 330 mm de Hg, fue que los pozos se encuentran grabados de manera muy tenue e inclusive hay una gran cantidad de zonas donde no se replicaron; probablemente esto se debe a que el vacío ejerce una fuerza que tiende a separar la mezcla de PDMS del patrón del DVD durante la formación del molde. Asimismo, es necesario seguir haciendo investigación para determinar la manera de producir moldes libres de burbujas, ya que éstas se replican en las películas cuasi-aleatorias de TiO₂ durante el proceso de replicación por moldeo.

AGRADECIMIENTOS

Al soporte financiero del Tecnológico Nacional de México a través de la convocatoria 2015 de apoyo a la investigación científica, aplicada, desarrollo tecnológico e innovación; con clave 281.15-PD. Asimismo, se agradece al encargado de laboratorio de química Ing. Javier Díaz Méndez y al coordinador de carrera M. en C. Rubén Fernández Trujillo, ambos del ITESI, por las facilidades otorgadas en la realización del proyecto.

REFERENCIAS

- [1] J. Müller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek, (2004) TCO and light trapping in silicon thin film solar cells, *Sol. Energy*. NO.77, [pp. 917-930].
- [2] A.N. Sprafke, R.B. Wehrspohn. (2012). Light Trapping Concepts for Photon Management in Solar Cells, *Green*. Vol. 2, NO. 4, [pp. 177-187].

- [3] E. Yablonovitch, G. Cody. (1982). Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells, *IEEE Trans. Electron. Dev.* Vol. 29, NO. 2, [pp. 300].
- [4] J. K. Yao, H. L. Huang, J. Y. Ma, Y. X. Jin, Y. A. Zhao, J. D. Shao, H. B. He, K. Yi1, Z. X. Fan, F. Zhang and Z. Y. Wu, High refractive index TiO₂ film deposited by electron beam evaporation, *Surface Engineering*, 2009 VOL 25 NO 3 257-260.
- [5] Dong Qin, Younan Xia and George M. Whitesides. (2010). Soft lithography for micro- and nanoscale patterning, *nature protocols*, Vol. 5, NO. 3, [p. 491].
- [6] Leng, Y. (2009). *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*. John Wiley & Sons.
- Schulte, A. J. (2012). *Light-trapping and Superhydrophobic Plant Surfaces: Optimized Multifunctional Biomimetic Surfaces for Solar Cells* (Doctoral dissertation, Bonn, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Diss.).
- [7] Qin, D., Xia, Y., & Whitesides, G. M. (2010). Soft lithography for micro-and nanoscale patterning. *Nature protocols*, 5(3), 491-502.
- Oliver Muñiz-Serrato, Juan Serrato-Rodríguez (2014), Nanostructuring anatase through the addition of acetic acid by the sol-gel low temperature aqueous processing, *Ceramics International*, 40, 8631-8635.
- [8] Lutz, W. G, Meyers, & Kolinski E. *Applications of atomic force microscopy in optical disc technology*. Digital Instruments, Santa Barbara, CA, USA. AN18, Vol. 5, [p. 97].