

15

ESTRUCTURAS DE
ÓXIDO DE ESTAÑO Y
DE GRAFENO COMO
MODULADORES DE
LA TRANSMISIÓN
ÓPTICA PARA
APLICACIONES EN
ENERGÍA SOLAR

Estructuras de óxido de estaño y de grafeno como moduladores de la transmisión óptica para aplicaciones en energía solar

*Ricardo Rangel¹, Jaime Espino Valencia², José Luis Cervantes-López²,
Juan José Alvarado-Gil², Pascual Bartolo²*

¹ División de estudios de posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de S.N.H., Morelia, Michoacán, México

² Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-Unidad Mérida, Mérida Yucatán, México.

1. Introducción

En el pasado el uso de colorantes se ha circunscrito tradicionalmente a su aplicación en operaciones de teñido de ropa, tintes en general o como marcadores. Sin embargo, debido a su naturaleza colorida, relacionada directamente con la absorción de energía luminosa, se explorado su potencial para uso como materiales ópticos para diversas aplicaciones. Uno de ellos podría ser como parte de una celda solar.

Entonces, de manera lógica, se considera que la mejor manera de distribuir estos compuestos y de facilitar su aplicación, es sobre superficies planas. Estas superficies a su vez, deben de poseer una capacidad de transmisión o de reflexión, capaz de

ser modulada, según sea el propósito de su aplicación.

Dicha capacidad de absorción de energía radiante está directamente relacionada con la naturaleza del material en estudio, pero a su vez, el espesor juega un papel crucial. Por tal motivo, el desarrollo de estos materiales mediante técnicas que puedan controlar su extensión y su espesor es relevante.

Un medio adecuado para el crecimiento de películas con características de espesor y tamaño determinado es la técnica del depósito atómico en capas, conocida por sus siglas en inglés como ALD (atomic layer deposition). Una vez producida la superficie, se busca llevar a cabo el depósito del colorante

en cuestión buscando que exista una interacción entre ambos (colorante y la superficie de SnO₂ o grafeno) y que traiga como consecuencia la modificación de sus propiedades ópticas. Al emplear diversos colorantes y modificar el espesor de la superficie se busca modular esta respuesta fotónica. Con ello sería posible generar dispositivos que puedan ser empleados en diversos intervalos del espectro electromagnético aprovechando la capacidad para modular la luz polarizada resultante de estos sistemas colorante/ SnO₂ o Colorante/ grafeno.

2. Depósito atómico en capas

Desde principios de 1960, la síntesis de películas delgadas ha sido un campo activo debido a sus diversas aplicaciones. El interés por obtener películas delgadas surge al desear proporcionar características particulares a materiales empleados en aplicaciones de alta tecnología. Muchas veces se requiere que estos materiales combinen propiedades que son difíciles de obtener en compuestos puros.

Depositando de manera alternada capas de distintos materiales se pueden lograr efectos útiles e interesantes como recubrimientos antirreflejantes, microestructuras con características especiales, etc. Los materiales modernos

más importantes hechos con películas delgadas hoy en día, son las estructuras que se usan en circuitos integrados y electrónica en general [1]Delezah, 2012).

El depósito por ALD es un método alternativo de depósito de películas en fase química gaseosa basado en la reacción de la superficie saturada. La técnica de ALD logra el crecimiento de la película mediante la introducción de dos o más precursores químicos por separado, introducidos en pulsos discretos en una cámara de reacción (Cervantes, 2014).

Como resultado, se evitan las reacciones en fase gaseosa y las especies quimi-sorbidas en la superficie están presentes al momento de introducir al subsecuente precursor. Cada paso de la exposición el precursor satura la superficie con una capa monomolecular. Esto da como resultado una serie de características ventajosas, como excelente acomodo, uniformidad en la superficie y un control preciso en el espesor de la película [2] (Ritala, 2002).

Figura 1. Representación del ciclo de deposición de ALD. Un precursor se expone alternativamente a precursores que experimentan reacciones auto limitantes en la superficie. La repetición del ciclo de depósito conduce al crecimiento capa por capa (Delezah, 2012).



El óxido de estaño.

El óxido de estaño, SnO₂, es un material semiconductor con gran estabilidad química y mecánica. El SnO₂ es un compuesto ampliamente utilizado en aplicaciones tecnológicas, destacándose como catalizador, sensor de gases; y en la fabricación de conductores transparentes, electrodos electro-catalíticos y celdas fotovoltaicas, entre otras [3].

El SnO₂ presenta una única fase estable denominada casiterita. Este óxido semiconductor cristaliza en estructura tetragonal. Según esta disposición, los átomos de oxígeno ocupan el centro de un octaedro casi regular constituido por los átomos de estaño. Por lo tanto, cada átomo de oxígeno se halla rodeado por tres átomos de estaño dispuestos aproximadamente en forma de triángulo equilátero, como se muestra en la Figura 2.

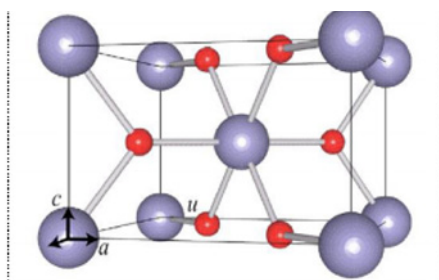


Figura 2. Estructura cristalina del SnO₂.

Su celda unitaria se compone de dos átomos de estaño y cuatro de oxígeno.

Los cationes Sn⁴⁺ ocupan las posiciones (0,0,0) y (1/2, 1/2, 1/2 ó), mientras que los aniones O²⁻ están localizados en las posiciones ± (u, u,0) y ± (1/2 + u, 1/2-u, 1/2), donde “u” toma el valor de 0.307. Los parámetros de red que definen la estructura tetragonal del SnO₂ son:

$$a = b = 4.7382 \text{ \AA}, c = 3.1871 \text{ \AA} [4].$$

Debido a los requerimientos actuales, se han sintetizado polvos de SnO₂ para tener control tanto de la pureza química, así como del tamaño, distribución y morfología de las partículas que lo conforman. Las propiedades eléctricas de los cerámicos policristalinos, como el SnO₂, dependen fuertemente de la química de los defectos que ellos contengan, los cuales son determinadas por el método de síntesis, así como la temperatura y la atmósfera utilizada para realizar el tratamiento térmico del compuesto [4].

El óxido de estaño es especial en el aspecto de que el estaño tiene doble valencia 2+ y 4+, esta valencia facilita la variación del oxígeno disponible en la superficie.

Grafeno

A pesar de los argumentos expuestos acerca de que los cristales 2D, se

consideraban termodinámicamente inestables y que no podrían existir, debido a que usualmente el punto de fusión de las películas delgadas decrecía rápidamente con la disminución del grosor de la misma, provocando su descomposición [5]. Hacia el año 2004 el descubrimiento del grafeno y de algunos otros materiales bidimensionales cambio la perspectiva de la comunidad científica.

El grafeno consiste en una estructura bidimensional, con hibridación sp^2 , donde los átomos de carbono se encuentran fuertemente unidos (átomos de carbono unidos por enlaces covalentes) con longitud de 0.142 nm entre carbón y carbón, en una superficie uniforme, ligeramente plana, con ondulaciones, y de un átomo de espesor, asemejándose su estructura a un panel de abejas. Debido a su configuración atómica hexagonal se le atribuyen propiedades electrónicas, mecánicas y químicas excepcionales [6].

Dentro de las propiedades más relevantes del grafeno es que cuenta con alta transparencia en el rango visible (~97.7%), tiene una superficie teórica grande (~2630 m^2/g), alta conductividad térmica (~5300 W/mK), un módulo de Young de 1100 GPa y movilidad de portadores considerable (~200 000 cm^2 / Vs) a temperatura ambiente [7].

3. Ejemplo de producción de películas de SnO_2 y de grafeno.

Como ejemplo de aplicación exponemos el crecimiento de las películas de SnO_2 y de grafeno.

Condiciones experimentales para el proceso de ALD.

El equipo empleado para el crecimiento de la semilla de SnO_2 fue un reactor de ALD BENEQ-TFS200. Las condiciones de experimentación fueron las siguientes: un flujo de gas de arrastre (N_2) de 20 cm^3 , el flujo de acarreo para los materiales que no reaccionaron fue de 30 cm^3 , el vacío alcanzado dentro de la cámara del reactor fue de 0.193 torr y una temperatura de reacción de 150 $^{\circ}C$. El tiempo de exposición de los precursores fue de 15 ms para el tetra- alquil-dimetil-estaño IV y de 500 ms para el agua, seguidos de un tiempo de purga de 10,000 ms.



Figura 3. Imagen del reactor de ALD marca BENEQ.

Condiciones experimentales para la producción de grafeno.

El depósito de películas de grafeno se llevó a cabo en un horno tubular marca Lindeberg- Blue M, modelo TF55035A-1 de una sola fase. El cual consta de un tubo de cerámica 1 pulgada de diámetro externo y puede alcanzar hasta 1100°C. Una vez colocado el sustrato en el tubo, la temperatura del reactor fue llevada hasta una temperatura de 1030°C bajo una atmósfera de Ar: H₂ (250 SCCM: 40 SCCM).

Después de alcanzar la temperatura de 1030°C, el sustrato se sometió a un tratamiento térmico denominado recocido (annealing), con una duración de 60 minutos. Posteriormente, al finalizar el tiempo del recocido se realizó el depósito del grafeno, a partir de una mezcla de gases argón, hidrógeno y metano en las proporciones 250 SCCM: 40 SCCM: 12.5 SCCM, respectivamente, por un periodo de 10 minutos. Finalmente, el sistema se enfrió hasta alcanzar 150°C.

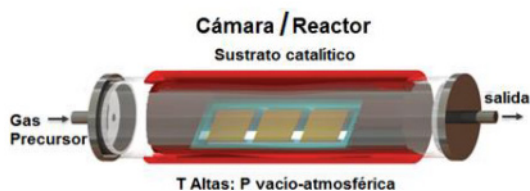


Figura 4. Reactor CVD para la producción de películas de grafeno.

4. Caracterización Microscopía de barrido.

La Figura 5 muestra una imagen de microscopía de barrido del SnO₂. Se aprecia un crecimiento homogéneo de partículas aproximadamente redondas. El diámetro aproximado de estas estructuras es de 57.45 nm.

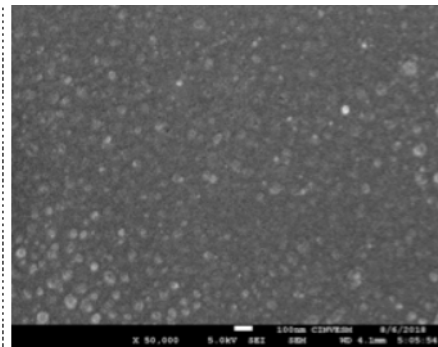


Figura 5. Imagen de microscopía de barrido de la semilla inicial de SnO₂.

En cuanto a las estructuras de grafeno, la Figura 6 nos muestra una película homogénea en la que se aprecian depresiones y pliegues característicos de las películas de grafeno. El número de capas que se determinó fue entre 1 y 3.

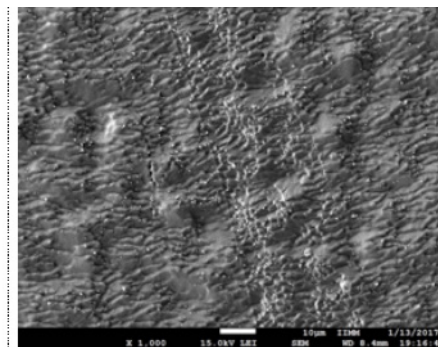


Figura 6. Imagen de microscopía de barrido de una película de grafeno.

Proceso de transferencia hacia sustratos transparentes.

Una vez producidos los depósitos fueron transferidos a sustratos transparentes de PET. En la Figura 7 mostramos una película de grafeno que ha sido transferida, la cual es relativamente transparente y muestras pliegues ligeros debido a la manipulación de la película.

facilidad para ser transferidas hacia sustratos transparentes de PET. Queda pendiente el estudio de las propiedades ópticas de estas superficies una vez que se depositen diversos colorantes sobre las mismas.



Figura 7. Imagen de microscopía de transmisión de una película de grafeno.

5. Conclusiones

La técnica de ALD permite producir películas con espesor y tamaños determinados. En este caso particular, películas de óxido de estaño. Las cuales resultaron homogéneas. Así mismo, fue posible producir películas de grafeno sobre sustratos de cobre. Las películas de grafeno muestran superficies escalonadas irregulares que contienen entre 1 y tres capas atómicas. Una vez generadas ambas películas muestran una relativa

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la Red de Energía Solar. R. Rangel agradece el apoyo de la CIC-UMSNH, proyecto 2018. Por su apoyo y colaboración a los técnicos académicos Ing. Wilian Cahuich, M. en C. José Bante, Dr. Daniel Macías y M. en C. Beatriz Heredia, adscritos al CINVESTAV- Unidad Mérida.

REFERENCIAS

[1] Guozhong Cao, Ying Wang. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. World Scientific Publishing Co. 2nd Revised Edition, 2011.

[2] T. Sghaier, S. Le Liepvre, C. Fiorini, L. Douillard, F. Charra, Optical absorption signature of a self-assembled dye monolayer on graphene, Beilstein J. Nanotechnol. Vol. 7, 862–868, 2016.

[3] Mali, K. S.; Greenwood, J.; Adisojoso, J.; Phillipson, R.; De Feyter, S., Nanostructuring graphene for controlled and reproducible functionalization, Nanoscale Vol. 7, 1566–158, 2015.

[4] B. Alfano, Modulating the sensing properties of graphene through an eco-friendly metal-decoration process; Sensors & Actuators: B. Chemical. Elsevier, 222, pp. 1032–1042, 2016.

[5] T. Ahn, One-step reduction of graphene oxide with l-glutathione, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Elsevier, 384 (1–3), pp. 543–548, 2011.

[6] S. Basu, B. P. Bahattacharya, Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors, Sensors and Actuators, B: Chemical. Elsevier B.V., 173, pp. 1–21, 2012.

[7] V. J. Cedeño, R. Rangel, J. L. Cervantes, J. Lara, J. J. Alvarado, D. H. Galván, Occurrence of photoluminescence and onion like structures decorating graphene oxide with europium using sodium dodecyl sulfate surfactant, Vol. 4 No. 7 (2017) 075006. Mater. Res. Express. 2017.