

PROPIEDADES DEL SnO₂:F COMO PELICULA REFLECTANTE DE RADIACION INFRARROJA

N. Di Lalla,*R. Tarulla**, C. Arrieta**
*CONICET Dep de Materiales CAC-CNEA
**CITEFA

Av. Gral Paz 1499 cp 1650-San Martín (BsAs) - dilalla@cnea.gov.ar

RESUMEN

Se presentan los resultados obtenidos en el estudio de películas de dióxido de estaño dopadas con fluor (SnO₂:F) para la posible utilización como film selectivo en convertidores fototérmicos. Este compuesto presenta la propiedad de ser altamente transparente a la radiación visible y muy reflectivo a la radiación infrarroja.

Se estudiaron como varían las características reflectantes en el rango del infrarrojo con la conductividad del film y el espesor del mismo. Dichas propiedades han sido estudiadas en depósitos de SnO₂:F sobre sustratos de vidrio realizadas mediante pirólisis en nuestro laboratorio.

INTRODUCCION

Los óxidos conductores y transparentes como el ITO (óxido de indio y estaño) y el SnO₂ (dióxido de estaño) presentan interesantes propiedades ópticas y eléctricas gracias a las cuales tienen una gran gama de aplicaciones tecnológicas. Podemos citar por ejemplo: ventanas electrocrómicas, displays digitales, sensores de gases, contactos transparentes en celdas solares (1), convertidores fototérmicos.

En particular estos compuestos son estudiados para aplicaciones como films selectivos, esto es, presentan la propiedad de ser muy transparentes a la luz visible y altamente reflectantes a las longitudes de onda pertenecientes a la zona del infrarrojo. Esta cualidad hace que tanto el ITO como el SnO₂:F sean utilizables como "espejos de calor" para la elaboración de convertidores fototérmicos.

Si bien el ITO presenta algunas propiedades levemente superiores al SnO₂, este último presenta la ventaja de ser muy económico frente al anterior y por lo tanto aplicable en tecnologías de bajo costo.

El SnO₂ posee un ancho de banda prohibida de 3,7 eV lo cual le da la característica de ser transparente a la luz visible, y si es dopado convenientemente, muestra una alta reflectividad infrarroja. Esta propiedad se debe a la presencia de electrones libres aportado por dicho dopado. El dopado se realiza generalmente con la incorporación de Sb ó F. Los films dopados con antimonio presentan el problema de colorear demasiado al compuesto lo que le hace perder transparencia en el visible, esto no ocurre cuando el dopaje se realiza a través del fluor.

Los films de SnO₂:F presentan una movilidad electrónica dos veces superior a los de SnO₂:Sb y por lo tanto mejores características como película selectiva.

Los parámetros relevantes en el comportamiento como film selectivo son: la densidad de electrones N, la movilidad electrónica μ y el espesor del film. Valores de N de $3 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ y μ de $4 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{Vs}$ (2), son requeridos para obtener una baja emitancia en el IR.

Pueden ser obtenidos a muy bajos costos films de SnO₂:F con resistividades de aproximadamente $4 \text{ a } 6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (resistividad superficial cercana a $R_s=10 \Omega$) y transmitancias del orden de 80-90% en el rango de 300-1500 nm. Películas de SnO₂:F con valores muy similares de resistividad y transmitancia son obtenidos en nuestro laboratorio (3).

Para el uso del SnO₂:F en conversión fototérmica se requiere alta transmitancia en el rango visible y alta reflectividad en el infrarrojo.

La figura 1 muestra el comportamiento espectral de un film selectivo ideal.

Para la radiación solar podemos definir tres zonas:

- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| 1. Alta energía solar | (HES) entre 300nm- 770nm |
| 2. Infrarrojo cercano | (NIR) ente 770 nm-2000nm |
| 3. Infrarrojo | (IR) 2000 nm-100000 nm |

La función de estos films selectivos es la de dejar pasar la radiación solar y reflejar luego la radiación infrarroja que proviene del absorbedor del convertidor fototérmico (fig 2).

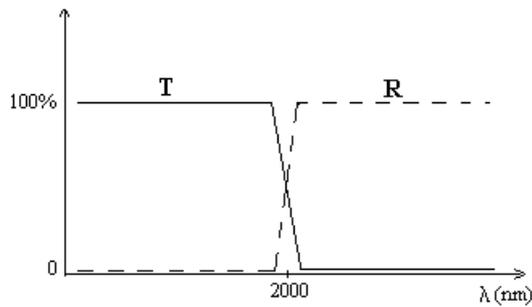


Fig 1 Transmitancia y reflectancia de un film selectivo ideal en función de la longitud de onda incidente

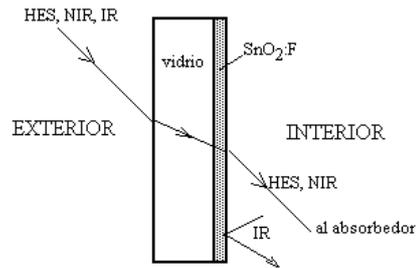


Fig.2 Esquema del comportamiento selectivo del SnO₂:F

PARTE EXPERIMENTAL

Los depósitos de SnO₂:F fueron realizados por pirólisis sobre cubre objetos de 2 cm x 4 cm de bajo contenido de Fe de espesor aproximado de 0,2mm. La técnica en cuestión da muy buenos resultados no obstante ser de gran simpleza y de muy bajo costo; la misma se basa en dirigir una niebla de una solución compuesta básicamente de SnCl₄, 5H₂O y NH₄F hacia un sustrato a alta temperatura. Como resultado se obtienen depósitos policristalinos de SnO₂:F con orientación preferencial (200), muy transparentes y muy adherentes al sustrato (3).

La solución fue preparada manteniendo la relación molar [F]/[Sn] en aproximadamente 0,31, valor para el cual según estudios anteriores y concordantes con la literatura (4) se obtienen menores valores de Rs (ver fig. 3) la temperatura de deposición fue de aproximadamente 330°C.

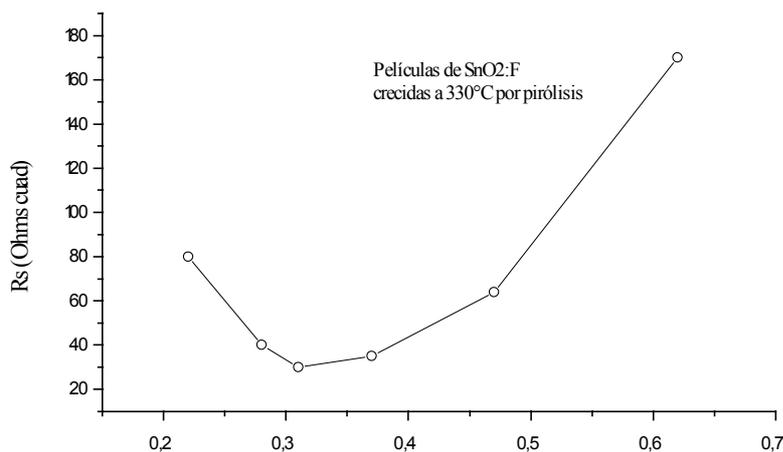


Fig 3 Dependencia de la resistividad superficial en función de la relación [F]/[Sn] en solución.

Se realizaron depósitos de distintos espesores y resistividades, estos fueron medidos respectivamente mediante un perfilómetro y por el método de cuatro puntas. Se obtuvieron los espectros de reflectancia infrarroja y transmitancia visible de dichas películas, la tabla siguiente muestra los valores obtenidos.

muestra	espesor (nm) ± 10%	Rs (Ω)	ρ (Ω cm)	Reflectancia IR % (λ= 8000 nm)	Transmitancia vis. % (λ = 600 nm)
vidrio				2	88
1	70	235	1.6 x 10 ⁻³	56	77
2	100	100	1 x 10 ⁻³	49	80
3	140	61	0.85 x 10 ⁻³	58	73,5
4	190	20	0.37 x 10 ⁻³	92	77,5
5	250	18	0.45 x 10 ⁻³	90	77,4

La figura siguiente muestran los espectros comparativos de reflectancia IR de las distintas muestras y del vidrio utilizado como sustrato, puede observarse como la reflectancia de las películas tiende a asintotizar a valores cercanos al 95 % cuando el espesor de las mismas están cercanos a los 250nm.

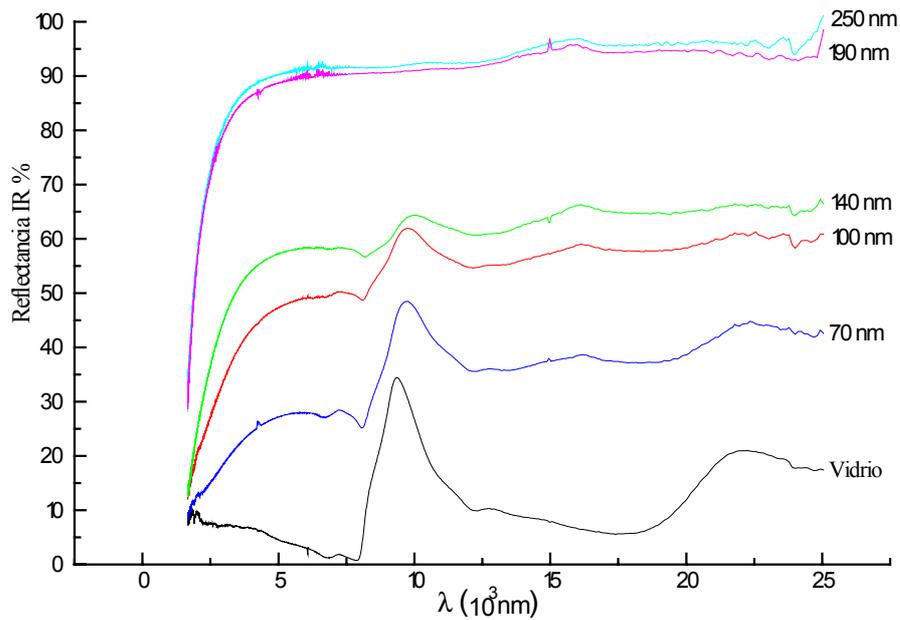


Fig. 4 Reflectancia IR para distintos espesores de SnO₂:F

Para completar el estudio también fueron obtenidos los espectros de transmitancia IR de dos muestras de SnO₂:F de distintas R_s , y fueron comparadas con el espectro de transmitancia infrarroja del vidrio sin depósito de película reflectante, fig 5. Puede observarse como disminuye notablemente la transmitancia infrarroja con el aumento de la conductividad del film.

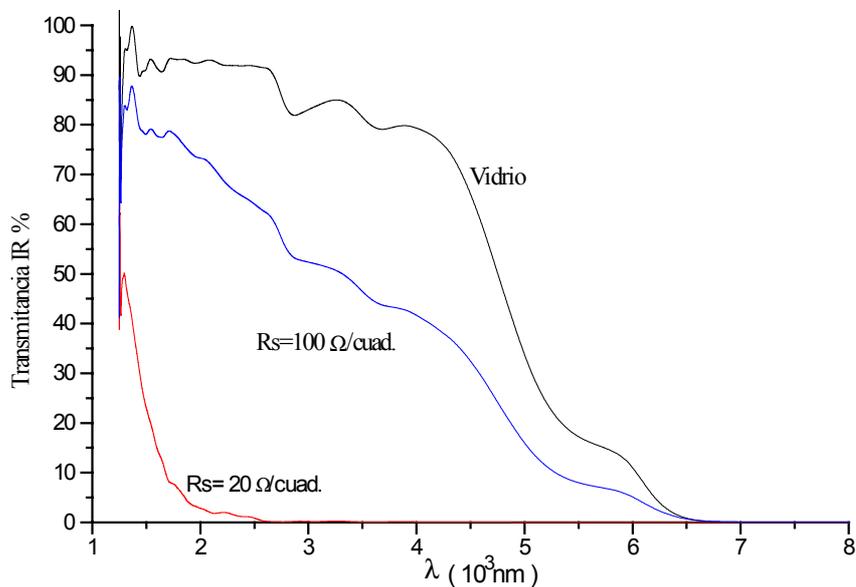


Fig 5. Transmitancia IR de dos películas de SnO₂:F de distintas resistividades superficiales comparadas con el vidrio sin depósito.

Destaquemos que si bien con un mayor espesor de película de SnO₂:F da como resultado una mayor conductividad y por ende una mayor reflectancia infrarroja, resulta una menor transmitancia en el visible a medida de que se aumenta dicho espesor, y por lo tanto en este último caso menor capacidad de dejar pasar la luz solar incidente. Por esta razón habrá una relación de compromiso entre ambas propiedades, esto es, un espesor y una conductividad para la cual se cumplirá mejor con ambos requisitos simultáneamente.

CONCLUSIONES:

Se puede concluir que pueden obtenerse por pirólisis películas de SnO₂:F de espesores de aproximadamente 200nm de buenas cualidades: alta estabilidad química, buena transparencia en el visible, muy buena reflectancia infrarroja y buena conductividad eléctrica.

Para estos films de aproximadamente 200nm la transmitancia en el visible es cercana al 80% (para $\lambda = 600\text{nm}$ y considerando película más vidrio), la resistividad eléctrica es relativamente baja de aproximadamente $0,4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$.

Dichas películas presentan muy buenas cualidades como film selectivo por su alta reflectancia de la radiación infrarroja. Reflectancias infrarrojas superiores al 90% ($\lambda = 8000 \text{ nm}$) son fácilmente obtenibles con espesores de SnO₂:F del orden de 200 nm, utilizando equipamientos de muy fácil elaboración e insumos económicos.

Al ser la técnica utilizada simple, económica y de fácil llevado a escala industrial, ofrece la posibilidad de emplear al SnO₂:F en aplicaciones comerciales, como ser cubiertas de vidrio de colectores de conversión fototérmica, con el fin de buscar incrementar el rendimiento térmico de éstos dispositivos.

REFERENCIAS

- (1) "Thin Films CdS/CdTe Solar Cells Prepared By electrodeposition Using Low Cost materials"
N. Di Lalla and A. Lamagna, 26 th Photovoltaic Specialists conference 1997 California, p459.
- (2) Physics Of Doped Tin Dioxide Films For Spectral-Selective Surfaces.
F.Simons et al. Solar Energy materials 1 (1979) 221-231
- (3) Elaboración de Películas de Oxidos Conductores Transparentes Para Uso Solar"
N. Di Lalla y otros, ASADES 1998 Vol.2, N° 2, pag. 04.33
- (4)Thin Metallic Oxides as Tranparent Conductors.
J.C. Manificier, Thin Solid Films, 90 (1982) 297-308.