

KNOW-HOW EN LA PREPARACIÓN DE CAPAS FINAS NANOESTRUCTURADAS DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES

CONTACT DETAILS:

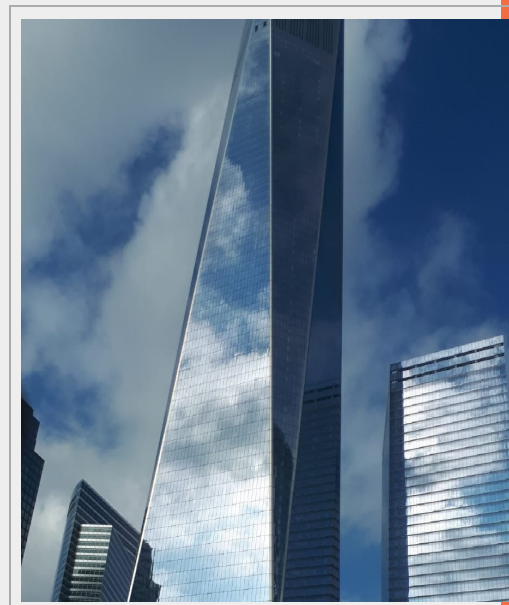
Relaciones con la Empresa
Oficina de Transferencia de Resultados de la Investigación-OTRI
Universidad de Alicante
Tel.: +34 96 590 99 59
Email: areaempresas@ua.es
<http://innoua.ua.es>

ABSTRACT

El grupo de investigación de Electroquímica y Fotoquímica de Semiconductores de la Universidad de Alicante posee una gran experiencia en la preparación de capas finas nanoestructuradas de óxidos semiconductores tanto binarios (como TiO_2 (rutilo o anatasa), de WO_3 , de Fe_2O_3 , CuO y ZnO), como ternarios (fundamentalmente perovskitas y espinelas) a escala laboratorio.

Estas capas tienen aplicaciones como dispositivos fotocromáticos o electrocromáticos, en la generación de superficies autolimpiantes, depuración de aguas, creación de superficies superhidrofílicas, electrodos para supercondensadores y baterías, dispositivos fotovoltaicos, sensores de humedad, sensores de gases y células fotoelectroquímicas (fotosíntesis artificial) para la generación de hidrógeno o reducción del CO_2 , entre otras.

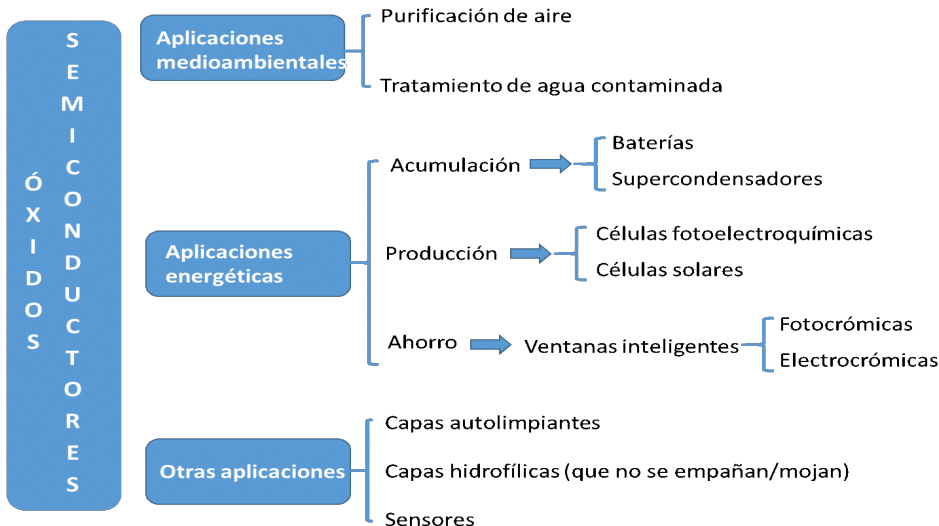
Entre sus ventajas, mencionar su bajo coste, alta termoestabilidad, buenas propiedades mecánicas, larga durabilidad, flexibilidad, además de ser respetuosos con el medioambiente.



INTRODUCTION

Los óxidos son los materiales más abundantes en la naturaleza. En la actualidad, su uso es variado y se extiende a una gran diversidad de aplicaciones tecnológicas. La funcionalidad de estos materiales deriva fundamentalmente de su estructura y composición. La presencia de cationes con estados de valencia diferentes y una deficiencia de oxígeno ajustable, debido a las vacantes de oxígeno, hacen que las propiedades fisicoquímicas de estos materiales (ópticas, electrónicas, químicas) puedan variar, siendo, por lo tanto, verdaderos materiales funcionales.

En la siguiente tabla se resumen las principales aplicaciones de los óxidos semiconductores:



Esquema con las aplicaciones más relevantes de los óxidos metálicos semiconductores.

La generación de capas de estos materiales permite su aplicación en un gran número de campos, según se ha indicado. El uso de los mismos en forma de capas finas facilita, además, el diseño de algunos de los dispositivos y permite llevar a cabo un control del potencial o una separación de las cargas dependiendo del sustrato empleado. Otro aspecto a destacar es la nanoestructuración. Las capas nanoestructuradas van a ser interesantes debido a que su superficie real es muy superior a la geométrica, por lo que aquellas propiedades que dependen del área interfacial se verán favorecidas.

Además, cuando los materiales poseen un tamaño de partícula muy pequeño, pueden presentar algunas propiedades modificadas con respecto al material macizo.

TECHNICAL DESCRIPTION

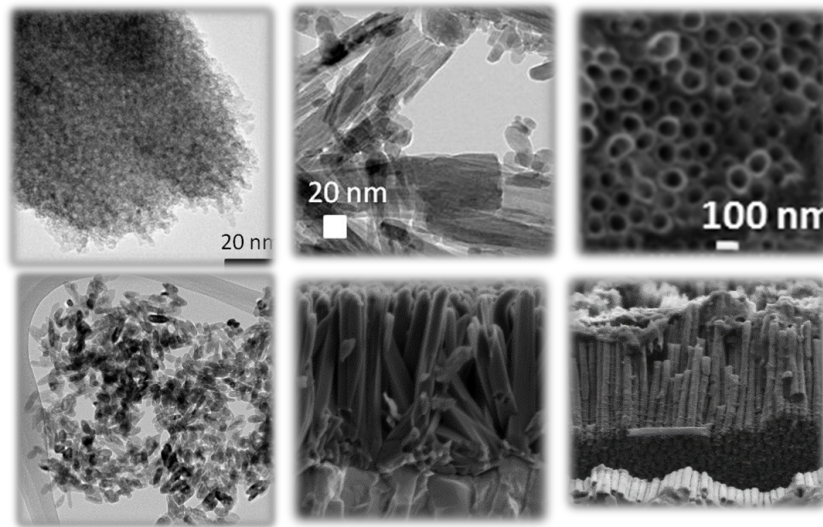
El grupo de investigación de Electroquímica y Fotoquímica de Semiconductores de la Universidad de Alicante posee una gran experiencia en la preparación de **capas finas nanoestructuradas de óxidos semiconductores binarios** de TiO_2 (rutilo o anatasa), de WO_3 , de Fe_2O_3 , de CuO y de ZnO a escala laboratorio. También tiene experiencia en la generación de capas finas de algunos **hidróxidos** de interés ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$), de algunos **óxidos ternarios** (perovskitas y espinelas fundamentalmente), y en la generación de **capas mixtas** (de varios óxidos, de óxido-calcógeno, de óxido-hidróxido, de óxido-metal).

La preparación de los óxidos semiconductores se puede hacer sobre **diferentes tipos de sustratos** (incluso sobre aquellos que son **flexibles**), y por diferentes métodos, entre los que cabe destacar:

- Electroquímica;
- Depósito químico (baño químico, síntesis solvotermal, síntesis hidrotermal);
- Sol-gel;
- Electrohilado;
- Anodizado;
- Electroforesis;
- "Spin-coating" y "Dip-coating";

- “Doctor-blading”.

Las capas obtenidas pueden ser **transparentes o no**, en función de si dispersan la luz. Esta característica depende, entre otros factores, del tamaño de partícula del material semiconductor, del grado de agregación, del espesor, etc, por lo que es, en cierta medida, modificable. Además, para determinadas aplicaciones, las capas nanoestructuradas de óxido pueden modificarse con otro tipo de partículas para lograr su funcionalidad o mejorar sus propiedades.



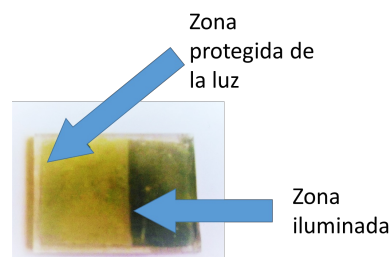
Imágenes de microscopía electrónica de capas nanoestructuradas de óxido de titanio con diferentes morfologías.

El grupo lleva más de quince años trabajando con este tipo de materiales, por lo que es capaz de caracterizarlos en detalle tanto a nivel de estructura, como de composición, o por sus propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas. Para ello utiliza, técnicas disponibles en los *Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante* (microscopía electrónica (de barrido y transmisión), difracción de rayos X, XPS...) en combinación con otras técnicas disponibles en el Instituto Universitario de Electroquímica (espectroscopía IR, Raman), junto con otras propias del grupo de investigación (UV-Vis, fluorescencia, ángulo de contacto, perfilometría, técnicas (foto)electroquímicas). Cabe mencionar, que el grupo dispone de diversas fuentes de iluminación, incluyendo un simulador solar y potencióstatos para llevar a cabo las medidas (foto)electroquímicas.

SECTORES DE APLICACIÓN

En la actualidad, es posible emplear recubrimientos de óxidos semiconductores nanoestructurados para **diversas aplicaciones tecnológicas** de interés, tales como:

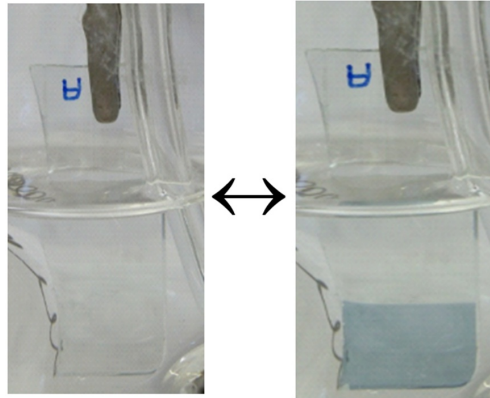
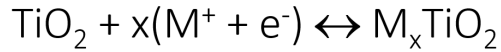
1. DISPOSITIVOS FOTOCRÓMICOS O ELECTOCRÓMICOS: las capas fotocromáticas **varían su coloración** en función de la luz que incide sobre ellas. Cuando se aplican sobre un vidrio, es posible fabricar ventanas fotocromáticas. Éstas son capaces de **oscurecerse** (de forma reversible) en **presencia de luz**, disminuyendo la intensidad luminosa que pasa a su través, y volviendo a ser incoloras-transparentes cuando se retira dicho estímulo de luz.



Ejemplo de capa fotocromática preparada por el grupo de investigación basada en óxido de wolframio y óxido de titanio.

En particular, el WO_3 posee la capacidad de variar su coloración (de amarillo a azul) debido a la acumulación de electrones fotogenerados. Por tanto, este tipo de capas pueden ser empleadas para **controlar la cantidad de luz y/o calor que pasa a través de una ventana** (“smart windows”), o para **tintar cristales** en función de las condiciones medioambientales.

Como se ha mencionado, el cambio de coloración se debe a un proceso de oxidación-reducción que puede verse como un proceso de inserción (H, Li) y, por lo tanto, desde un punto de vista práctico, se puede **modular controlando el potencial**. Surgen así los **dispositivos electrocromáticos**.



Ejemplo de capa electrocrómica preparada por el grupo de investigación basada en nanohilos de óxido de titanio.

En el caso de los dispositivos electrocrómicos, el sustrato ha de ser conductor.

2. GENERACIÓN DE SUPERFICIES AUTOLIMPIANTES: aprovechan las propiedades fotocatalíticas de los óxidos semiconductores. Bajo **iluminación con luz suficientemente energética**, se pueden generar pares electrón/hueco. Los huecos (especies altamente oxidantes), se emplean en la **degradación de la materia orgánica depositada sobre la superficie**, mientras que los electrones se emplean en la reducción del oxígeno del aire. Esta aplicación, en principio, se puede extender a **todo tipo de sustratos sólidos**:

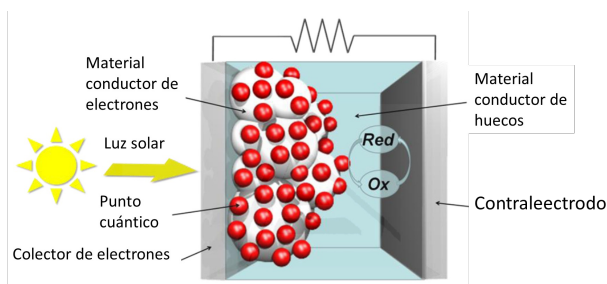
- Materiales de construcción.
- Vidrio.
- Electrodomésticos.
- Etc.

3. CREACIÓN DE SUPERFICIES SUPERHIDROFÍLICAS: algunos semiconductores como el TiO_2 , cuando son tratados con **luz UV** (entre otros métodos), son capaces de generar **superficies con una gran afinidad por el agua**, dando lugar a un ángulo de contacto extraordinariamente pequeño. De este modo, es posible la preparación de **superficies que no se empañan** o en las cuales no se acumula el agua en forma de gotas. Esta tecnología se puede aplicar a:

- Todo tipo de cristales.
- Espejos.
- Vidrios.
- Etc.

4. ELECTRODOS PARA SUPERCONDENSADORES Y BATERÍAS DE SODIO TRIDIMENSIONALES: la capacidad de diversos óxidos para insertar de manera reversible Na^+ con una gran capacidad de almacenamiento de carga, los hace especialmente interesantes como candidatos para constituir **electrodos** (tanto negativos como positivos) de **baterías de sodio tridimensionales** o de **supercondensadores**.

5. DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS: las **células solares de colorante**, también conocidas como células de Grätzel, pueden presentar ciertas **ventajas** respecto a las células solares convencionales de silicio, como son el **menor precio** y la **flexibilidad**. Frente a su configuración habitual, en las que el TiO_2 está sensibilizado por un colorante, cabe la posibilidad de emplear puntos cuánticos (QDs) para tal fin.

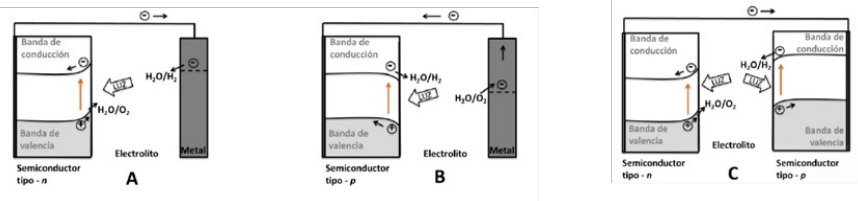


Esquema de una célula solar basada en puntos cuánticos.

En principio, las células solares híbridas de puntos cuánticos tienen importantes ventajas frente a las de colorantes, como son una alta **termoestabilidad**, **menor coste** de fabricación y posibilidad de **modulación de la posición de las bandas y del espectro de absorción** en función del confinamiento cuántico. Sin embargo, debido a su fotocorrosión en presencia del par redox habitual (I_3^-/I^-), se requiere una alternativa a los electrolitos típicos de las células de colorante, por ejemplo, el empleo de un polímero o

material molecular conductor de huecos (HTM). Adicionalmente, resulta ventajoso el empleo de TiO₂ nanoestructurado de forma regular.

6. CÉLULAS FOTOELECTROQUÍMICAS PARA LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO a partir de agua (proceso conocido como “water splitting”). En esta aplicación se utiliza el poder oxidante de los huecos fotogenerados para llevar a cabo la oxidación del agua y el poder reductor de los electrones fotogenerados para llevar a cabo la reducción del agua y por lo tanto, la **generación de hidrógeno**. Para ello es posible utilizar diferentes configuraciones de capas finas según se indica en la figura.



Esquema con diferentes configuraciones para células fotoelectroquímicas sintéticas basadas en: (A) un fotoánodo y un cátodo; (B) un fotocátodo y un ánodo; (C) un fotoánodo y un fotocátodo.

Este tipo de dispositivos también pueden emplearse para llevar a cabo otros procesos fotosintéticos. De especial interés es la **reducción del CO₂** (que conduce a la generación de combustibles (metanol, formaldehído...)) acoplado con la oxidación del agua y la correspondiente **generación de oxígeno**.

Este tipo de dispositivo está siendo objeto de estudio en el grupo de investigación.

7. SENSORES:

- Humedad.
- Gases.

TECHNOLOGY ADVANTAGES AND INNOVATIVE ASPECTS

Entre las principales ventajas de estos óxidos semiconductores está;

- 1) Su estructura de bandas, con un intervalo de energía prohibida (gap) por encima de 1,5 eV, y en muchas ocasiones, por encima de 3 eV. Pueden, por tanto, absorber eficientemente la luz solar o ser transparentes a la luz visible, constituyendo una **buena alternativa a otros compuestos semiconductores** como el GaN (más costosos de obtener con una buena calidad).
- 2) Presentan una **conductividad eléctrica** relativamente **elevada** debido a la presencia de vacantes de oxígeno que aportan donadores al semiconductor.
- 3) Son materiales **fáciles de obtener** y, por tanto, **baratos** frente a los semiconductores compuestos. La morfología, el grado de dopado y el espesor de las capas pueden ser controlados en buena medida.
- 4) Son materiales **respetuosos con el medioambiente** y no necesitan sustratos especialmente puros y libres de defectos sobre los que crecer.
- 5) Presentan **larga durabilidad** y **buenas propiedades mecánicas**.

El grupo posee experiencia en la preparación de capas finas nanoestructuradas de óxidos semiconductores mediante diferentes metodologías: electroquímicas, depósito químico, electroforesis, “spin-coating”, “dip-coating”, “doctor blading”, entre otras. Algunas de estas metodologías requieren de la preparación previa de las nanopartículas objeto de estudio, otras permiten el crecimiento directamente sobre el sustrato. Estas metodologías suelen ir acompañadas a menudo por un tratamiento térmico (el cual puede realizarse en diferentes tipos de atmósfera). Combinando los **diferentes parámetros sintéticos** se obtienen capas finas nanoestructuradas en las que se puede **variar la morfología** de la nanopartícula, el **grado de dopado** del semiconductor y obviamente, el **espesor de la capa fina**. El diseño adecuado y control de estas propiedades permite la **optimización de las capas finas** para su aplicación final.

Por otro lado, el grupo posee experiencia tanto en la **caracterización** de estas capas. Para ello, recurre a técnicas de caracterización clásicas ex situ (difracción de rayos, microscopía...) y medidas fotoelectroquímicas (estacionarias y no estacionarias) de fotocorriente y de fotopotencial, complementadas con medidas de impedancia. Además, destaca por el uso de un buen número de técnicas espectroscópicas in situ, que permiten llevar a cabo la caracterización de las capas finas durante las medidas (foto)electroquímicas (Espectroscopías UV-Vis, fluorescencia, Raman intensificado en superficie y de resonancia, Infrarrojo (ATR-FTIRS), DEMS). Este tipo de medidas combinadas, permiten dar **especificidad** a las medidas (foto)electroquímicas, y son particularmente relevantes en que aquellos casos que existen procesos competitivos.

CURRENT STATE OF DEVELOPMENT

La larga trayectoria investigadora del grupo lo ha consolidado como uno de los grupos pioneros a nivel mundial respecto a la **preparación y caracterización de capas finas nanoestructuradas de óxidos semiconductores** con aplicaciones en diversos sectores industriales.

Su experiencia, tanto en proyectos públicos como privados, avalan el éxito industrial de cualquier proyecto que inician, estando la **tecnología lista para ser transferida al entorno socioeconómico**.

MARKET APPLICATIONS

1. Dispositivos fotocromáticos o electrocromáticos
2. Generación de superficies autolimpiantes
3. Creación de superficies superhidrofílicas
4. Electrodo para supercondensadores y baterías de sodio tridimensionales
5. Dispositivos fotovoltaicos
6. Células fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno
7. Sensores:
 - Humedad.
 - Gases.

COLLABORATION SOUGHT

El grupo de investigación busca empresas/organismos para:

- Realizar informes técnicos y asesoría científica a la empresa.
- Ofrecer formación específica en temas relacionados con la síntesis y/o caracterización de capas finas nanoestructuradas de óxidos semiconductores con diversas aplicaciones (formación de personal científico y técnico mediante la organización de cursos de especialización, seminarios, jornadas técnicas, etc.).
- Ofrecer apoyo tecnológico en aquellas técnicas que requieren una alta capacitación o instrumental sofisticado que no esté al alcance de la empresa solicitante.
- Intercambio de personal por períodos de tiempo definidos (para el aprendizaje de una técnica, puesta en marcha de un proceso, etc.).
- Establecer proyectos de I+D+i con organismos de investigación (públicos o privados), con el objetivo de abrir nuevas líneas de investigación.

INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS

La tecnología se encuentra protegida bajo el **know-how** del grupo de investigación.

MARKET APPLICATION (4)

Construction and Architecture
Materials and Nanotechnology
Chemical Technology
Transport and Automotive