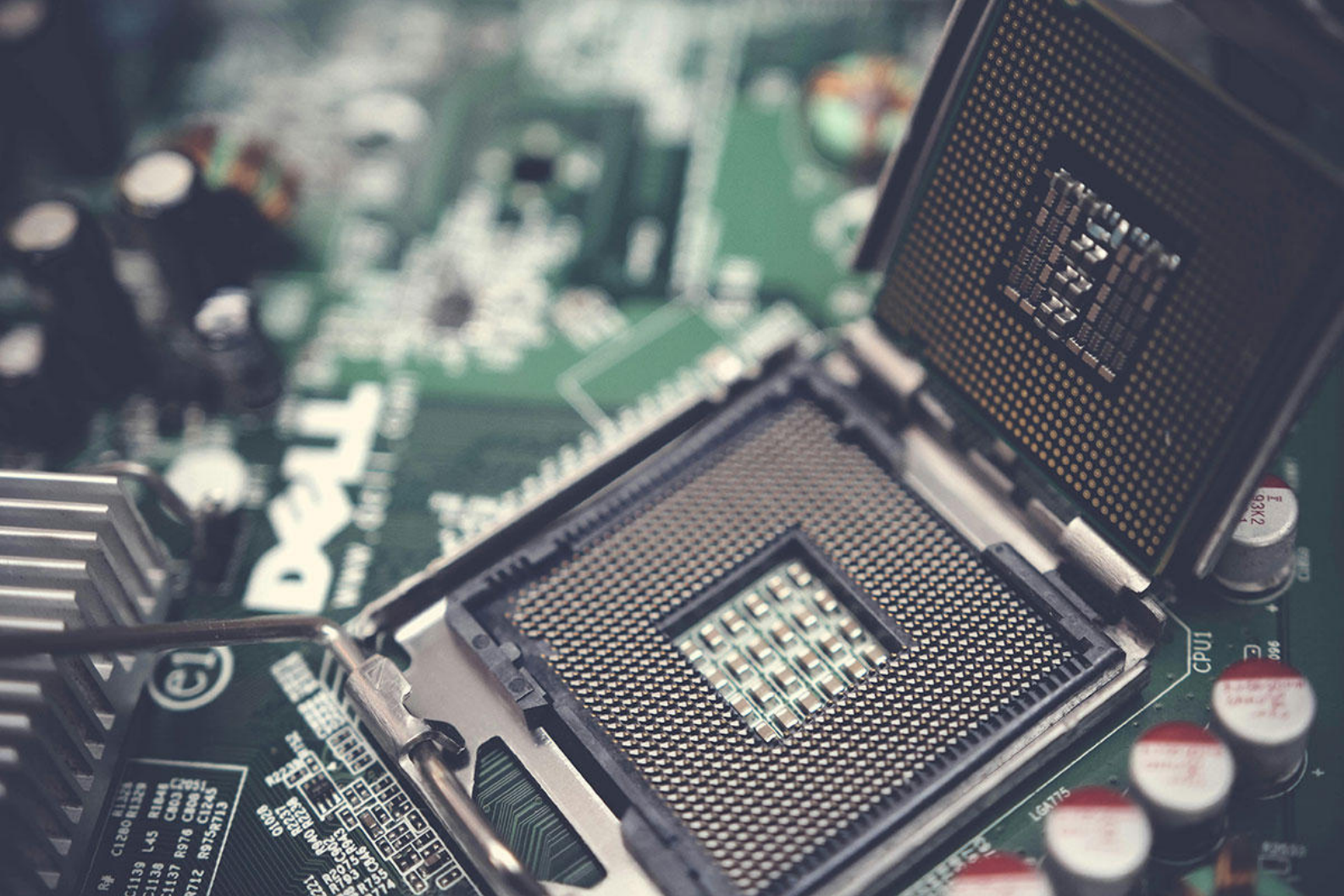




Application Note AN-EIS-009

Análisis de Mott-Schottky

Uso de EIS para aplicaciones de semiconductores

Los semiconductores son intrínsecos a la vida moderna, pero desempeñarán un papel aún mayor en la próxima transición energética. Se emplean varias técnicas en la búsqueda de materiales mejorados para la producción y almacenamiento de energía. Un método particularmente popular para estudiar las propiedades electrónicas de posibles nuevos materiales semiconductores es el análisis de Mott-Schottky. La técnica puede entenderse mejor como una extensión de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Al realizar EIS en un rango de polarización de CC diferente o potenciales de compensación, el recíproco de la capacitancia cuadrada se puede derivar de los datos y luego trazar

contra la compensación de CC en sí, produciendo el llamado diagrama de Mott-Schottky. A partir de dicho gráfico, se pueden extraer convenientemente parámetros críticos como la concentración de portadores, el perfil de dopaje y el potencial de banda plana.

Esta técnica es popular en diferentes campos, ya que es versátil, no destructiva y relativamente rápida. En comparación con otras opciones, el análisis Mott-Schottky también requiere relativamente poco equipo especializado. Esta nota de aplicación presenta un ejemplo de medición Mott-Schottky en un material semiconductor popular utilizando VIONIC con tecnología INTELLO.

INTRODUCCIÓN

Es importante señalar que los semiconductores exhiben un comportamiento electroquímico bastante diferente en comparación con los materiales tradicionales para electrodos bien conductores (por ejemplo, carbono vítreo o platino). Es decir, la electroquímica de los semiconductores se complica por la aparición de una región de carga espacial que se extiende desde la superficie hasta el propio material. Durante una medición Mott-Schottky, lo que se investiga es la capacitancia de la región de carga espacial. Esta región está relacionada con la redistribución de carga que se produce cuando el material se pone en contacto con el electrolito. Los niveles de energía de las bandas de valencia y conducción dentro de la región de carga espacial se distorsionan (un proceso llamado «flexión de banda»)

de modo que el nivel de Fermi del semiconductor coincide con el potencial redox del sistema electrolito/redox. El grado de flexión de la banda se puede ajustar artificialmente mediante un potencióstato. Lógicamente, debe haber un potencial aplicado donde no se produzca flexión de la banda; esto se denomina «potencial de banda plana» (E_{FB}). Este es un parámetro útil que brinda información sobre los niveles de energía dentro del semiconductor y cómo optimizar mejor las condiciones de funcionamiento del material semiconductor.

Es posible relacionar el potencial de banda plana y también, convenientemente, la densidad de dopaje (concentración de portador) con la capacitancia de la región de carga espacial mediante la ecuación de Mott-Schottky, que se muestra aquí:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del material, ϵ_0 ($8,85E-12 \text{ F m}^{-1}$) es la permitividad del vacío, A (m^2) es el área expuesta del material, e ($1,60E-19 \text{ C}$) es la carga electrónica, N_D es la densidad de dopaje, E es el desplazamiento de CC aplicado, E_{FB} es el potencial de banda plana, k ($1,38E-23 \text{ J K}^{-1}$) es la constante de

Boltzmann, y T (K) es la temperatura.

De lo anterior debe quedar claro que una gráfica de $1/C_{SC}^2$ vs E permite a ambos N_D y E_{FB} a que se calculen a partir de la pendiente y la intersección en el eje x, respectivamente:

$$Intercept = E_{FB} + \frac{kT}{e}$$

$$Intercept - \frac{kT}{e} = E_{FB}$$

$$Slope = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D}$$

$$N_D = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e Slope}$$

Tenga en cuenta que EIS se puede utilizar para obtener la capacitancia de la región de carga espacial suponiendo que la frecuencia elegida sea

suficientemente alta (kHz), de modo que las siguientes ecuaciones sean verdaderas:

$$\frac{1}{C_s^2} = (-\omega Z'')^2$$

$$\frac{1}{C_p^2} = \left(\frac{(-Z''^2 + (Z' - R_s)^2 \omega)}{-Z''} \right)^2$$

donde $-Z''$ es la impedancia imaginaria, ω es la frecuencia angular, R_s es la resistencia en serie (no compensada), $1/C_s^2$ es la capacitancia si se modela mediante una conexión en serie de R_s - C_s , y $1/C_p^2$ es la

capacitancia si se modela mediante una conexión en paralelo de R_s - C_p / R_p .

MUESTRA Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Para este estudio de aplicación se empleó una celda de tres electrodos de 250 ml. Como electrodo de trabajo, se utilizó un portaobjetos de vidrio recubierto de FTO (óxido de estano dopado con flúor) (25 × 25 × 1 mm, RedoxMe). Los portaobjetos se lavaron con agua ultrapura antes de su uso y luego se montaron en un soporte de muestra (RedoxMe). El

contraelectrodo constaba de dos electrodos de lámina de Pt en cortocircuito para aumentar el área de superficie general. (PT.SHEET, Metrohm). Como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl (6.0733.100, Metrohm). El electrolito (0,1 mol/l de NaCl) no se purgó y se expuso al aire ambiente.

EXPERIMENTO

La espectroscopia de impedancia electroquímica se llevó a cabo por primera vez a 0 V (frente a la referencia) con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0,1 Hz. Esto se hizo para garantizar la validez de la configuración y para determinar R_s (la resistencia no compensada). Después de esto, se realizó un análisis de Mott-Schottky midiendo espectros de impedancia en un rango de compensaciones de CC (de 0 a 1 V, en pasos de 0,1 V). Para cada compensación de CC, se extrajo el valor de la impedancia imaginaria a 1000 Hz

y se utilizó para calcular el recíproco de la capacitancia cuadrada de las ecuaciones anteriores, que luego se representó frente a las diferentes compensaciones de CC.

Se utilizó VIONIC con tecnología INTELLO para completar la medición y recopilar los datos. Se puede utilizar el procedimiento Mott-Schottky predeterminado en INTELLO 1.5. El análisis de los resultados se realizó con el software NOVA.

RESULTADOS

En **Figura 1**, se muestra el gráfico de Nyquist completo recopilado a 0 V. La gráfica está dominada por la capacitancia de la muestra [1]. Utilizando la herramienta Ajuste y simulación en NOVA, es posible calcular la resistencia no compensada como 29,9 Ω . Los datos están instalados en un circuito RR/C.

El gráfico de Mott-Schottky se construye en NOVA utilizando los comandos Windower y Calculate Signal que se muestran en **Figura 2**.

El diagrama de Mott-Schottky resultante (**figura 3**) exhibe una pendiente positiva en este rango de potencial, lo que indica una conductividad de tipo n. En NOVA se realizó un análisis de regresión entre 0 y 1,1 V Ag/AgCl para obtener la pendiente de la gráfica (b en **Figura 4**), y por extrapolación a $y = 0$, el cruce en el eje x.

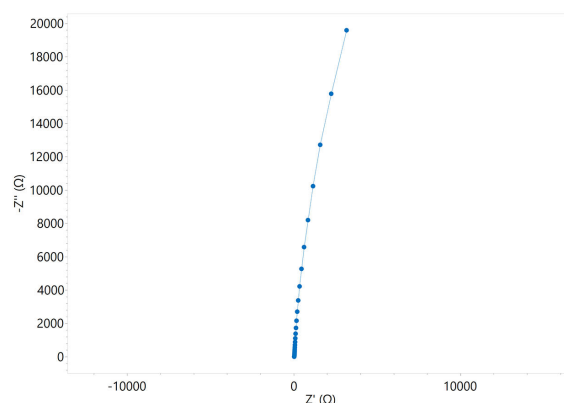
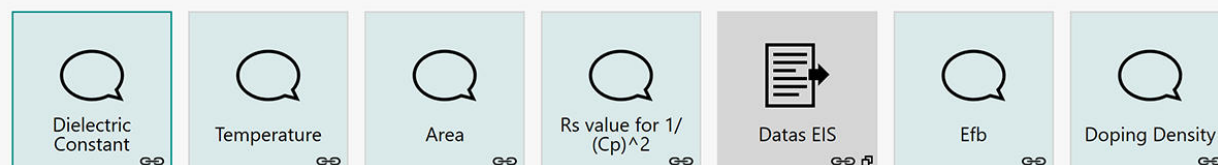


Figure 1. Gráfico de Nyquist de la muestra recubierta de FTO en NaCl 0,1 mol/L.

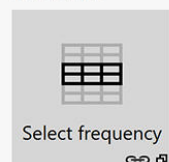
DATA

INTELLO 1.4 - Canned Demo - Mott-Schottky (Calculations Included) - Data (15/06/2023 09:32)

VIRT00001



Datas EIS



Select frequency

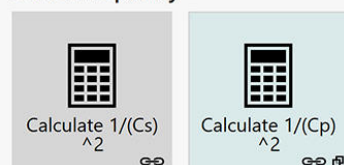


Figure 2. Los comandos de análisis de datos dentro de NOVA se utilizan para construir un diagrama de Mott-Schottky.

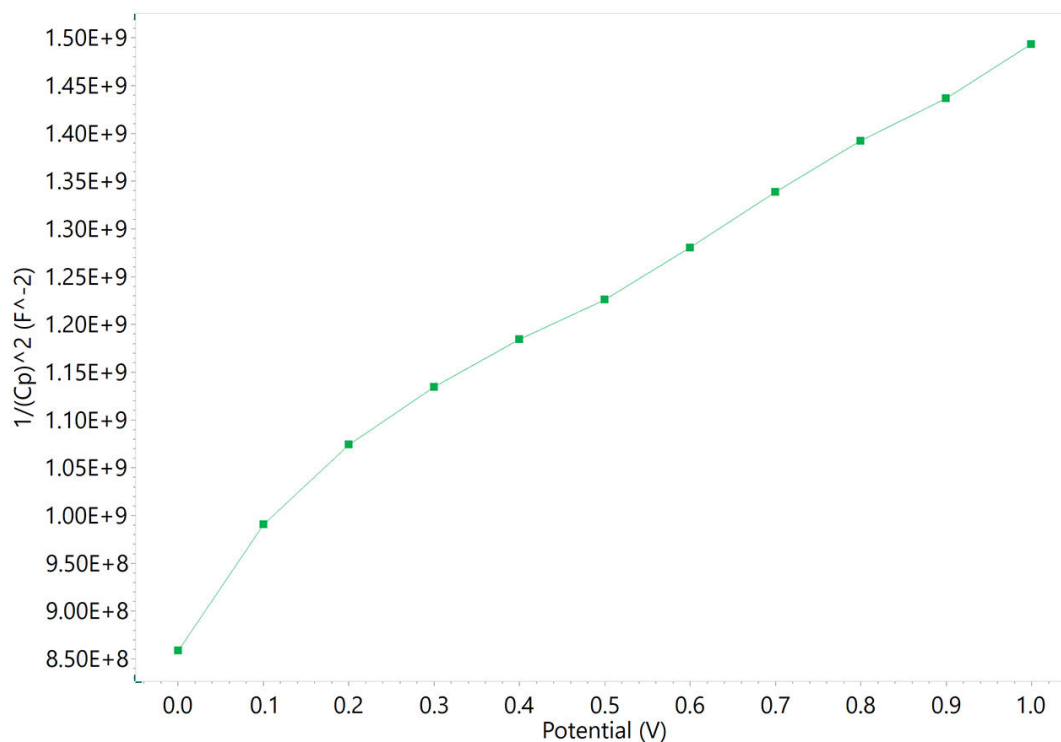


Figure 3. Gráfico de Mott-Schottky de la muestra recubierta de FTO en NaCl 0,1 mol/L.

Results

Function description $y = 927320000 + 583180000x$
 Correlation coefficient 0.98964
 a 9.2732E+08
 b 5.8318E+08
 1/Slope 1.7147E-09

Figure 4. Resultados del análisis de regresión.

$$\text{When } y = 0, x = E_{FB} + \frac{kT}{e}$$

$$y = a + bx$$

$$0 = a + bx$$

$$0 - a = bx$$

$$\frac{-a}{b} = x$$

$$\frac{-a}{b} = E_{FB} + \frac{kT}{e}$$

$$\frac{-a}{b} - \frac{kT}{e} = E_{FB}$$

A partir de estos resultados y las ecuaciones anteriores, el potencial de banda plana se determinó a partir de la intersección como -1,61 V (frente a 3

mol/L Ag/AgCl o -1,40 V frente a SHE). Se han informado valores comparables para FTO en la literatura [2].

$$N_D = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e \text{Slope}}$$

Suponiendo que también se conozca la constante dieléctrica (aquí tomada como 2,137 de [3]), la densidad de dopaje se puede calcular a partir de la pendiente usando la ecuación anterior como $2,90 \times$

10^{21} cm^{-3} . Esto también es comparable a las densidades de dopaje reportadas en la literatura científica [1,3].

CONCLUSIONES

En esta nota de aplicación, se muestra un ejemplo de medición Mott-Schottky utilizando VIONIC con tecnología INTELLO. El potencial de banda plana y la

densidad de dopaje se calcularon utilizando NOVA y son comparables a los valores para este tipo de muestra que se encuentran en la literatura.

REFERENCIAS

1. Korjenic, A.; Raja, K. S. Electrochemical Stability of Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) Coating at Different pH Conditions. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (6), C169–C184.
<https://doi.org/10.1149/2.0811906jes>.
2. Hankin, A.; Bedoya-Lora, F. E.; Alexander, J. C.; et al. Flat Band Potential Determination: Avoiding the Pitfalls. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (45), 26162–26176.
<https://doi.org/10.1039/C9TA09569A>.
3. Sanz-Navarro, C. F.; Lee, S. F.; Yap, S. S.; et al. Electrochemical Stability and Corrosion Mechanism of Fluorine-Doped Tin Oxide Film under Cathodic Polarization in near Neutral Electrolyte. *Thin Solid Films* **2023**, *768*, 139697.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139697>.

CONTACT

Metrohm México
Calle. Xicoténcatl #181, Col
Del Carmen, Alcaldía
Coyoacán.
04100. Ciudad de México
México

info@metrohm.mx

CONFIGURACIÓN



VIONIC

VIONIC es nuestro potencióstato/galvanostato de nueva generación que funciona con el nuevo software **INTELLO** de Autolab.

VIONIC ofrece las **especificaciones combinadas más versátiles de cualquier aparato individual** actualmente en el mercado.

- Tensión disponible: ± 50 V
- Corriente estándar: ± 6 A
- Frecuencia EIS: hasta 10 MHz
- Intervalo de muestreo: hasta 1 μ s

También se incluyen en el precio de VIONIC características que normalmente tendrían un coste adicional con la mayoría de los demás aparatos, como:

- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)
- Modo flotante seleccionable
- Second Sense (S2)
- Escaneo analógico