

Application Note AN-EIS-009

Analisi di Mott-Schottky

Utilizzo di EIS per applicazioni su semiconduttori

I semiconduttori sono parte integrante della vita moderna, ma sono destinati a svolgere un ruolo ancora più importante nella futura transizione energetica. Diverse tecniche vengono impiegate nella ricerca di materiali migliorati per la produzione e l'accumulo di energia. Un metodo particolarmente diffuso per studiare le proprietà elettroniche di potenziali nuovi materiali semiconduttori è l'analisi di Mott-Schottky. La tecnica può essere meglio compresa come un'estensione della spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). Eseguendo l'EIS a diversi potenziali di polarizzazione o offset in corrente continua, è possibile ricavare dai dati il reciproco della capacità quadratica e quindi rappresentarla

graficamente in funzione dell'offset in corrente continua, producendo un cosiddetto grafico di Mott-Schottky. Da tale grafico è possibile estrarre facilmente parametri critici come la concentrazione dei portatori, il profilo di droggaggio e il potenziale di banda piatta.

Questa tecnica è diffusa in diversi campi, poiché è versatile, non distruttiva e relativamente rapida. Rispetto ad altre opzioni, l'analisi Mott-Schottky richiede anche relativamente poche attrezzature specialistiche. Questa Application Note presenta un esempio di misurazione Mott-Schottky su un diffuso materiale semiconduttore utilizzando VIONIC powered by INTELLO.

INTRODUZIONE

È importante notare che i semiconduttori mostrano un comportamento eletrochimico piuttosto diverso rispetto ai tradizionali materiali elettrodici ben conduttori (ad esempio, carbonio vetroso o platino). In particolare, l'eletrochimica dei semiconduttori è complicata dalla comparsa di una regione di carica spaziale che si estende dalla superficie all'interno del materiale stesso. Durante una misura Mott-Schottky, viene misurata la capacità della regione di carica spaziale. Questa regione è correlata alla ridistribuzione della carica che si verifica quando il materiale viene posto a contatto con l'elettrolita. I livelli energetici delle bande di valenza e di conduzione all'interno della regione di carica spaziale vengono distorti (un processo chiamato "piegatura di banda") in modo che il livello di Fermi del

semiconduttore corrisponda al potenziale redox del sistema elettrolita/redox. Il grado di piegatura di banda può essere regolato artificialmente utilizzando un potenziostato. Logicamente, deve esserci un potenziale applicato in cui non si verifica alcuna piegatura di banda: questo è chiamato "potenziale di banda piatta" (E_{FB}). Si tratta di un parametro utile che fornisce informazioni sui livelli di energia all'interno del semiconduttore e su come ottimizzare al meglio le condizioni operative del materiale semiconduttore. È possibile collegare il potenziale della banda piatta e anche, più convenientemente, la densità di droggaggio (concentrazione dei portatori) alla capacità della regione di carica spaziale mediante l'equazione di Mott-Schottky, mostrata qui:

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

dove ϵ è la costante dielettrica del materiale, ϵ_0 (8.85E – 12 F m⁻¹) iè la permittività del vuoto, A (m) è l'area esposta del materiale, e (1.60E – 19 C) è la carica elettronica, N_D è la densità di doping, E è l'offset DC applicato, E_{FB} è il potenziale di banda piatta, k (1.38E – 23 J K⁻¹) è la costante di Boltzmann e T (K) è la

temperatura.

Da quanto sopra dovrebbe essere chiaro che un grafico di $1/C_{SC}^2$ vs E consente di calcolare sia N_D che E_{FB} dalla pendenza e dall'intercetta sull'asse x, rispettivamente:

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

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

$$Slope = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 A^2 e N_D}$$

$$N_D = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 A^2 e Slope}$$

Nota che l'EIS può essere utilizzato per ottenere la capacità della regione di carica spaziale, supponendo

che la frequenza scelta sia sufficientemente alta (kHz), in modo che le seguenti equazioni siano vere:

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

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

dove $-Z''$ l'impedenza immaginaria, ω è la frequenza angolare, R_s è la resistenza seriale (non compensata), $1/C_s^2$ è la capacità se modellata da una connessione

seriale di $R_s - C_s$, e $1/C_p^2$ è la capacità se modellata da una connessione parallela di $R_s - C_p / R_p$.
.

CAMPIONE E PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Per questo studio applicativo è stata utilizzata una cella a tre elettrodi da 250 mL. Come elettrodo di lavoro, è stato utilizzato un vetrino (25 × 25 × 1 mm, RedoxMe) rivestito in FTO (ossido di stagno dropati con fluoro). I vetrini sono stati lavati con acqua ultrapura prima dell'uso e quindi montati su un portacampioni (RedoxMe). Il controelettrodo era

costituito da due elettrodi a lamine di Pt cortocircuitati tra loro per aumentare la superficie complessiva. (PT.SHEET, Metrohm). L'elettrodo di riferimento utilizzato era Ag/AgCl (6.0733.100, Metrohm). L'elettrolita (0,1 mol/L di NaCl) non è stato spurgato ed è stato esposto all'aria ambiente.

ANALISI

La spettroscopia di impedenza elettrochimica è stata inizialmente eseguita a 0 V (rispetto al riferimento) con un intervallo di frequenza da 100 kHz a 0,1 Hz. Ciò è stato fatto per garantire la validità della configurazione e per determinare R_S (la resistenza non compensata). Successivamente, è stata condotta un'analisi di Mott-Schottky misurando gli spettri di impedenza su un intervallo di offset DC (da 0 a 1 V, con incrementi di 0,1 V). Per ogni offset DC, il valore dell'impedenza immaginaria a 1000 Hz è stato

estratto e utilizzato per calcolare il reciproco della capacità quadratica dalle equazioni precedenti, che è stato poi riportato in un grafico in funzione dei diversi offset DC.

Per completare la misurazione e raccogliere i dati è stato utilizzato VIONIC powered by INTELLO. È possibile utilizzare la procedura Mott-Schottky predefinita di INTELLO 1.5. L'analisi dei risultati è stata effettuata con il software NOVA.

RISULTATI

Nella **Figura 1**, è mostrato il grafico di Nyquist completo raccolto a 0 V. Il grafico è dominato dalla capacità del campione [1]. Utilizzando lo strumento Fit and Simulation di NOVA, è possibile calcolare la resistenza non compensata come 29,9 Ω. I dati sono adattati a un circuito R-R/C.

Il grafico di Mott-Schottky viene costruito in NOVA utilizzando i comandi Windower e Calculate Signal mostrati nella **Figura 2**.

Il grafico di Mott-Schottky risultante (**Figura 3**) mostra una pendenza positiva in questo intervallo di potenziale, indicando una conduttività di tipo n.

In NOVA, è stata eseguita un'analisi di regressione tra 0 e 1,1 V Ag/AgCl per ottenere la pendenza del grafico (b nella **Figura 4**) e, tramite estrapolazione a $y = 0$, l'incrocio sull'asse x.

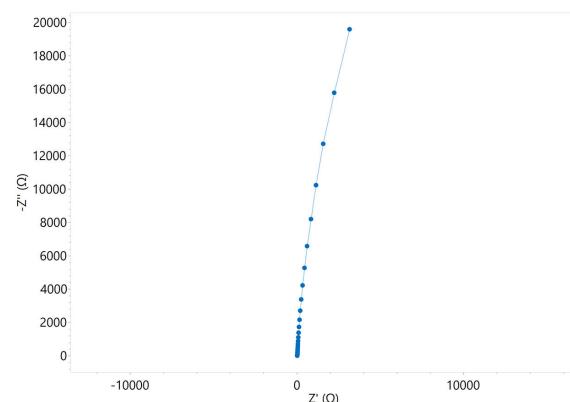


Figura 1. Diagramma di Nyquist del campione rivestito con FTO in NaCl 0,1 mol/L.

DATA

INTELLO 1.4 - Canned Demo - Mott-Schottky (Calculations Included) - Data (15/06/2023 09:32)
VIRT0001

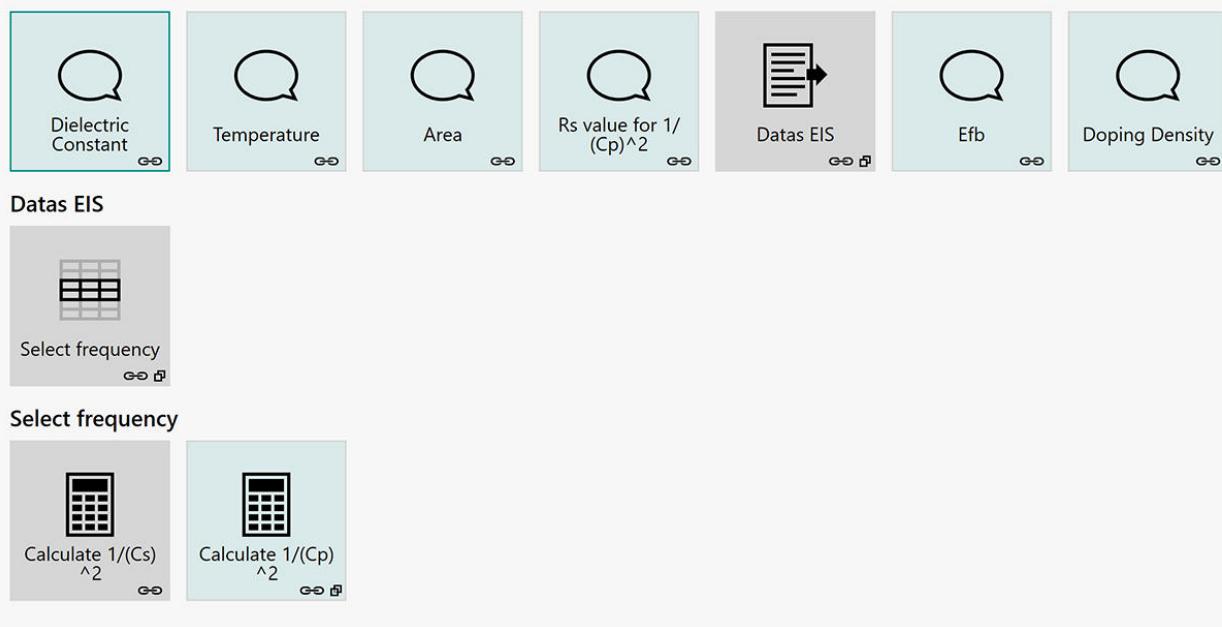


Figure 2. Comandi di analisi dei dati all'interno di NOVA utilizzati per costruire un diagramma di Mott-Schottky.

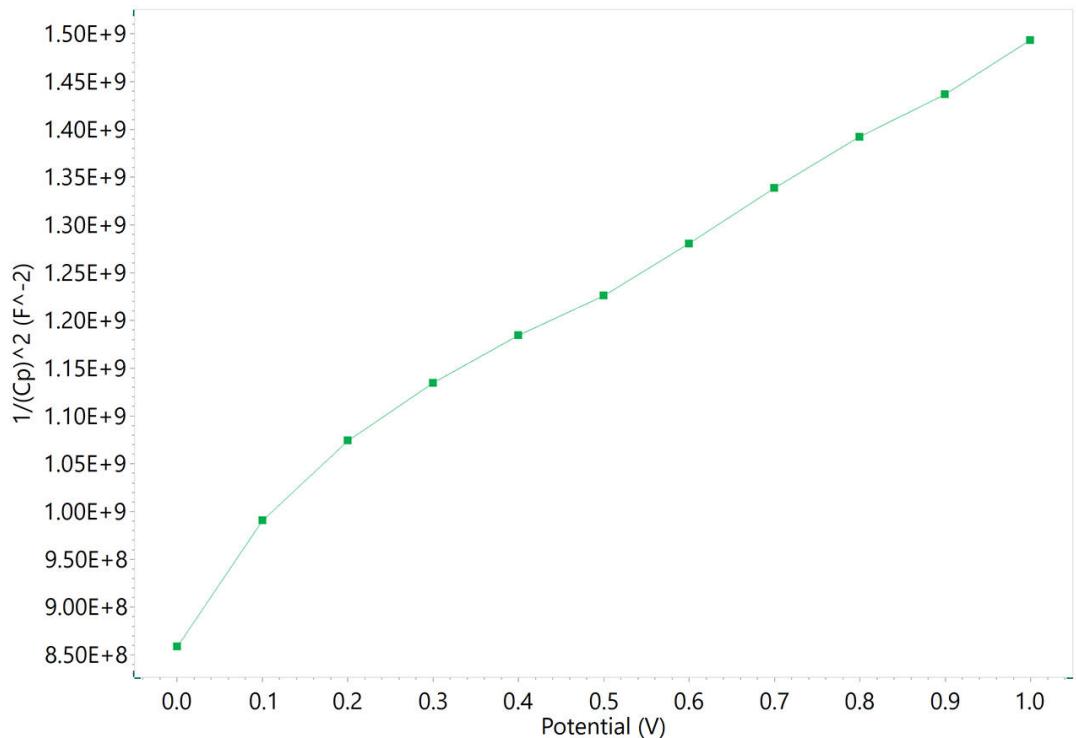


Figure 3. Grafico di Mott-Schottky del campione rivestito con FTO in 0,1 mol/L di NaCl.

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. Risultati dell'analisi di regressione.

$$\begin{aligned} \text{When } y = 0, x &= E_{FB} + \frac{kT}{e} \\ y &= a + bx \\ 0 &= a + bx \\ 0 - a &= bx \\ \frac{-a}{b} &= x \\ \frac{-a}{b} &= E_{FB} + \frac{kT}{e} \\ \frac{-a}{b} - \frac{kT}{e} &= E_{FB} \end{aligned}$$

Da questi risultati e dalle equazioni di cui sopra, il potenziale di banda piatta è stato determinato dall'intercetta come -1,61 V (rispetto a 3 mol/L

Ag/AgCl o -1,40 V rispetto a SHE). Valori comparabili sono stati riportati per FTO in letteratura [2].

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

Supponendo che sia nota anche la costante dielettrica (qui considerata pari a 2.137 da [3]), la densità di drogaggio può essere calcolata dalla pendenza

utilizzando l'equazione precedente come $2.90 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Questo è anche paragonabile alle densità di drogaggio riportate nella letteratura scientifica [1,3].

CONCLUSIONI

In questa Application Note, viene illustrato un esempio di misurazione Mott-Schottky utilizzando VIONIC powered by INTELLO. Il potenziale di banda

piatta e la densità di drogaggio sono stati calcolati utilizzando NOVA e sono confrontabili con i valori per questo tipo di campione presenti in letteratura.

RIFERIMENTI

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 Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



VIONIC

VIONIC è il nostro potenziostato/galvanostato di nuova generazione, con il nuovo software di Autolab INTELLO.

VIONIC offre la **combinazione di caratteristiche tecniche più versatili di qualsiasi altro strumento singolo** disponibile al momento sul mercato.

- Tensione conforme: ± 50 V
- Corrente standard ± 6 A
- Frequenza EIS: fino a 10 MHz
- Intervallo di campionatura fino a 1 μ s

Nel prezzo di **VIONIC** sono incluse anche funzioni che normalmente rappresenterebbero un costo aggiuntivo con la maggior parte degli altri strumenti quali ad esempio:

- Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)
- Modalità flottante selezionabile
- Secondo elettrodo di rilevamento (S2)
- Scansione analogica