

Práctica No. 1

Caracterización óptica de dos materiales TCO mediante espectroscopia UV-Visible y cálculo de su band gap por absorción.

Luis René Orozco, Mateo Eduardo González, Rosa Zúñiga. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Post. 70-646, 04510 Ciudad de México, México

Resumen

En este trabajo fueron caracterizados de manera óptica dos tipos de películas delgadas de la familia de los óxidos transparentes conductores (TCO), los cuales fueron óxido de Zinc Aluminio (AZO) y óxido de Indio y Estaño ITO. Para lo cual se necesitó la operación del equipo de espectroscopia uv-vis, para obtener los coeficientes de absorción y transmitancia para poder determinar el band gap (E_g), que en el caso del AZO fue de 3.18 y para el ITO de 3.3, además de aprender el uso del espectroscopio de UV visible que es un instrumento que nos ayuda a establecer diferencias entre las propiedad de absorción de los materiales.

Keywords: Óxidos transparentes conductores; espectroscopio UV-Vis; band gap.

1. Introducción

Dentro de las películas delgadas, existen aquellas formadas con óxidos conductores transparentes (TCO). Éstas tienen fuertes aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos (como touchscreen paneles) y celdas solares [1], dispositivos que tienen una mayor demanda en el mercado. Por lo que encontrar los materiales que nos ayuden a crear dichos dispositivos atendiendo a su eficiencia, disponibilidad y bajo costo resulta de suma importancia.

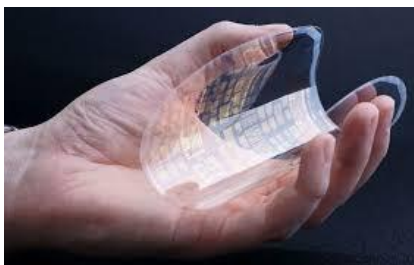


Fig. 1 Los TCO tienen fuertes aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

Un tipo de película TCO muy utilizada es la de óxido de zinc dopada con

Aluminio o AZO, pues posee una baja conductividad eléctrica. El problema con este material es que el Indio es escaso y se busca sustituirlo con otros materiales. Parece ser que en el óxido de Zinc dopado con Aluminio se encuentra una posible solución.

ITO (Indium Tin Oxide), óxido de Indio y Estaño, óxido de estaño-indio, o bien, óxido de Indio dopado con Estaño es una solución sólida de óxido de Indio (In_2O_3) y óxido de Estaño (SnO_2). Generalmente su composición es de 10% de óxido de Estaño y 90% de óxido de Indio. Tiene la característica de ser transparente en forma de películas delgadas y buen conductor eléctrico por ser un semiconductor con baja resistividad (10-4 Ω) [2]. Debido a estas características se utiliza para hacer películas de ITO mediante diversas técnicas.

AZO (Aluminum Zinc Oxide) u óxido de zinc (ZnO) dopado con aluminio (Al^{+3}), por su parte, tienen baja conductividad eléctrica y parece que está

desplazando en algunas aplicaciones a las películas de ITO [3] y [4]. Posee una alta estabilidad térmica y dependiendo del porcentaje de aluminio presente varía su resistividad y grado de cristalinidad [5], aunque se reporta un grado óptimo de dopaje alrededor del 3% [6].

Los TCO como parte de los dispositivos fotovoltaicos

La luz, tiene que introducirse a las estructuras de las celdas solares, que a menudo significa que se necesitan contactos transparentes para permitir la entrada de luz sin dejar de ofrecer electrodos colocados en forma adecuada. El material utilizado debe tener los altos niveles de conductividad (*e.g.*, $\geq 5 \times 10^2 \text{ siemens/cm}$), transparencias, altas posiciones de borde de banda y las funciones de trabajo necesarios para servir como contactos óhmicos.



Fig. 2 Los TCOs base para celdas solares transparentes.

Dado que la absorción de estos materiales es por el proceso dentro de la banda de soporte libre, existe un compromiso entre la conductividad y la transmisión de la luz que surge de dopaje (en realidad, de aleación a las concentraciones usadas). También hay un compromiso entre la resistencia y la transmisión con el espesor de la película.

Los materiales transparentes óxido conductores (TCO) pueden cumplir con estos requisitos. TCOs que han sido examinados por la comunidad científica en general para fines de contacto transparentes

incluyen óxido de Indio, óxido de Estaño, óxido de indio y estaño (ITO), óxido de Cinc, óxido de cinc y aluminio (AZO), óxido de indio y galio, óxido de zinc de indio, óxido de indio y estaño, y óxido de indio y estaño zinc. Entre éstos, el óxido de estaño (ITO) y óxido de zinc son los más frecuentes en el uso real.

Fundamentos de espectroscopia UV-Visible

La espectroscopia estudia las interacciones de la radiación electromagnética con la materia y los fenómenos asociados a dichas interacciones como son la absorción y la emisión de la radiación electromagnética de los diversos materiales a estudiar. En particular, la espectroscopia UV visible (UV-Vis) es una técnica analítica que nos proporciona una herramienta para el estudio de la concentración de un compuesto en una solución, en este caso para los materiales a utilizar en ciertas películas. Esta técnica está basada en la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber o transmitir un material según la cantidad de muestra que se tenga de éste. Las moléculas absorben radiaciones electromagnéticas y la cantidad de luz absorbida depende de la concentración. Con el espectrómetro UV se busca seleccionar la longitud de onda de luz a pasar por el material y así medir cuanta luz absorbe dicho material.

UV lejano 0.6 - 190 nm	UV cercano 190 - 380 nm	Visible 380 - 780 nm
---------------------------	----------------------------	-------------------------

Fig. 3 Regiones del espectro de UV

Toda radiación está caracterizada por una longitud de onda, frecuencia y/o energía. En el caso de la radiación correspondiente al espectro ultravioleta, habrá diversos efectos sobre la materia, de los cuales nos interesa la información que pueda proporcionarnos sobre las transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y moleculares.

Espectrofotometro

Es un instrumento que tiene la capacidad de proyectar un haz de luz monocromática a través de una muestra y medir la cantidad de luz que es absorbida por dicha muestra. Esto le permite al operador realizar dos funciones:

1. Dar información sobre la naturaleza de la sustancia en la muestra.
2. Indicar indirectamente qué cantidad de la sustancia que nos interesa está presente en la muestra.



Fig. 4 Componentes del espectrofotómetro.

Lámparas que utiliza el espectroscopio

El espectrómetro uv-vis utilizado por la mayoría de la comunidad científica tienen una lámpara de Tungsteno-halógeno para luz visible (mediciones de 340 a 1100 nm) y una de deuterio para luz UV (mediciones de 190 a 340 nm), las cuales se complementan al momento de estar analizando una película delgada para poder abarcar un mayor rango del espectro electromagnético. [8] y [9]

Metodología para la determinación del band gap E_g

La espectroscopia, como ya se mencionó, consiste en la medición e interpretación de fenómenos de absorción, reflexión y transmisión de radiación electromagnética que ocurren en átomos, moléculas y otras especies químicas. Esta absorción

o emisión se encuentra asociada a los cambios de estados de energía de las especies químicas interactuantes y, puesto que cada especie tiene estados energéticos que la caracterizan, la espectroscopia puede utilizarse con fines de identificación. [7]

El creador de la técnica de caracterización óptica llamada Tauc, fue introducida por el físico Checo-Estadounidense Ene Tauc, cuyos primeros trabajos fueron principalmente en el área fotovoltaica, por su interés en algunas propiedades ópticas y térmicas que presentaban los semiconductores cristalinos.

Las películas delgadas constituyen una alternativa sumamente interesante para la elaboración de dispositivos. No obstante, dependiendo del modo de elaboración, las características estequiométricas (el cálculo de las relaciones cuantitativas entre reactivos y productos durante el proceso de elaboración de la película) de los materiales en forma de película delgada, pueden diferir notablemente de los estándares conocidos, lo que en la práctica significa que tanto las propiedades de éstos como de sus posibles aplicaciones sean completamente nuevas. De lo anterior, se hace necesario realizar en cada caso un diagnóstico completo para determinar la naturaleza del material y sus propiedades.

La base de la espectroscopia de absorción es la medida de la fracción de luz de una longitud de onda dada que pasa a través de una muestra. Un esquema del equipo se muestra en la figura 5; la mayoría de las fuentes producen luz con longitudes de onda (λ) no deseadas además de la deseada. El paso de la luz a través de un monocromador o un filtro selecciona la longitud de onda para el análisis.

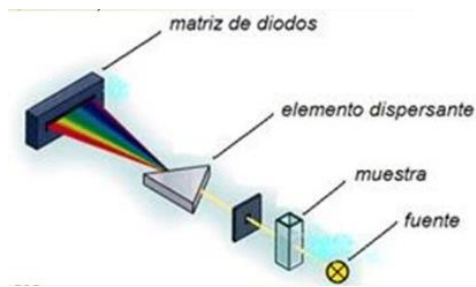


Fig. 5 Esquema de un equipo experimental para medir la transmitancia o absorción a una única longitud de onda.

Para casos generales, los espectros de transmisión de las películas son tomados por un espectrofotómetro UV-VIS lambda 40 a temperatura ambiente. El ancho de la banda prohibida de energía de las películas se calcula mediante la relación de Tauc.

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

$$\alpha = B(h\nu - E_g)^2 \quad (2)$$

La relación (1) es usada en absorciones de brecha directa, mientras que la relación (2) es usada para brechas indirectas asumiendo para las dos relaciones la existencia de bandas parabólicas. Donde $h\nu$ es la energía del fotón, α es el coeficiente de absorción, el Gap E_g y B una constante. Para la determinación del Gap de los espectros de absorción, se grafican los datos y la extrapolación de esta línea nos da el valor del ancho de la energía de banda prohibida. Vs la energía del fotón donde se interpola una línea en la zona más recta de la banda de energía prohibida.

2. Desarrollo experimental

En la foto 1 se muestra la manera en que se dispuso el material, en este caso el espectrómetro que es el equipo que se encuentra a la izquierda y la caja de la derecha es el contenedor de las lámparas una de tungsteno-halógeno para medir la parte del espectro de luz visible (mediciones de 340 a 1100 nm) y otra de deuterio para luz UV (mediciones de 190 a 340 nm).



Foto 1 Espectrómetro y caja de lámparas conectadas al ordenador.

Antes de empezar, el ordenador donde se generarán los datos y gráficas previas al análisis serio debe de estar encendido y conectado al equipo de UV-vis. Teniendo lo anterior hecho, lo que se procede a hacer es encender las lámparas de tungsteno-halógeno y deuterio. Después de encender las lámparas se coloca la primera muestra encima de la superficie de color negro que a su vez se colocará encima del espectrómetro. Algo importante que se tomó en cuenta fue que se marcó a la película delgada de manera que se sabía si se estaba colocando de manera correcta en el espectrómetro para que la longitud de onda que emitiera pegara exactamente en la parte que estuviera más cerca de la fuente, a parte es importante también saber con seguridad de donde emite la longitud de onda ya que, esto depende de la geometría y estructura del espectrómetro en cuestión. En este caso nuestro espectrómetro emitía la longitud de onda de abajo hacia arriba.

La primera película delgada en analizar fue la llamada ITO que a simple vista era considerablemente gruesa y transparente, aunque esto último lo pondríamos a prueba con el equipo. Se puede observar una foto de la primera muestra a analizar.

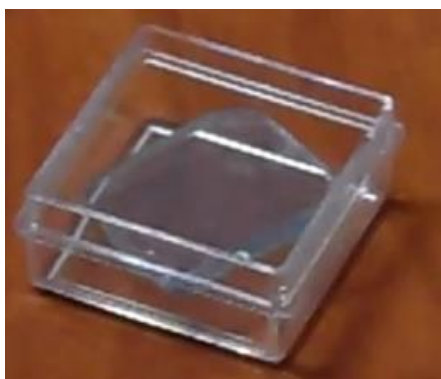


Foto 2 Película delgada de Oxido de Indio y estaño

También se debe de tomar en cuenta que al momento de analizar las muestras no se pueden tocar las películas con las manos, ya que la grasa que genera nuestra piel puede ser perjudicial para la toma de datos (esto es porque la longitud de onda ya no pasaría a través del material con la misma libertad).

Lo que se procede a hacer ahora es una línea base o referencia. Esto es para poder optimizar el proceso de medición, por lo que se toma una muestra general. En otras palabras ya que el material está encima del equipo se le presiona al Software del ordenador “measure” y ya tenemos nuestra referencia o línea base.



Foto 3 Generando una línea base para la muestra ITO.

El segundo paso es quitar la muestra del equipo y la superficie negra, dejando al descubierto el agujero por donde se hace incidir la longitud de onda para después poner encima una muestra de silicio que viene junto con el equipo. Esto ayudará al espectrómetro a descartar cualquier contribución que pueda tener de dopa-

miento. (Dependiendo del sustrato es la referencia que se pone en este caso fue silicio).



Foto 4 Muestra de Si en el espectrómetro.

Lo siguiente es que el equipo descarte toda contribución del medio ambiente, para esto se necesita que no haya absolutamente nada sobre la superficie donde sale la longitud de onda. Es obvio que no se puede evitar que al momento de realizar este paso existan partículas suspendidas de polvo u otras cosas, pero exactamente es el objetivo de este paso que al momento de llevar acabo la medición final el equipo analice solamente el sustrato y no las partículas suspendidas u otra interferencia en el ambiente.



Foto 5 Muestra de ITO sobre la superficie negra, fuera del equipo para poder descartar las contribuciones del ambiente.

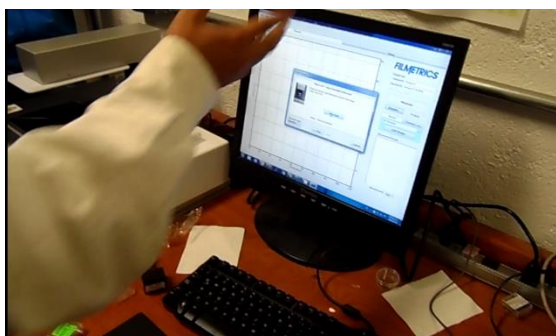


Foto 6 Se toma el descarte del medio ambiente.

En este paso ocurrió que se nos apagaron las lámparas por lo que tuvimos que repetir la calibración para que el equipo omitiera la contribución del ambiente. Esto fue por cuestiones meramente técnicas ya que como se calientan demasiado estas lámparas tienden a auto apagarse, aunque esto no afecta a la toma de datos, simplemente se debe de repetir.

El último paso para la calibración del equipo es tomar una referencia oscura, la cual también te lo proporciona el proveedor del equipo; esta muestra es lo más cercano al negro.



Foto 7 Referencia oscura. Los focos azul, blanco y rojo indican que están encendidas las lámparas.

Ya terminado el proceso de calibración solo falta poner la superficie negra con la película delgada sobre el equipo y medir los coeficientes ópticos. En automático se generará una gráfica de transmisión vs longitud de onda con unidades de (%) y

(nm) respectivamente. Aunque también podemos pedirle al software que nos muestre las gráficas de absorbancia y reflectancia.

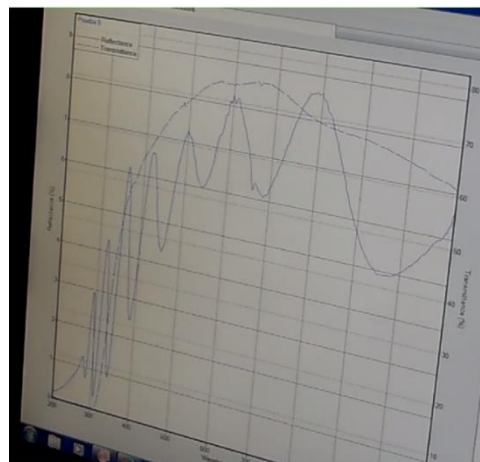


Foto 8 Grafica generada en automático.

Lo que resta hacer es salvar los datos generados en un archivo formato .txt para su análisis.

Para el caso de la película delgada AZO se realiza la misma operación para calibrar el equipo. Esto es porque se trata de una muestra diferente a la anterior, por lo que se requiere calibrar con respecto al material utilizado.

La única diferencia que podemos encontrar entre las muestras ITO y AZO es que la última posee un grosor menor a la primera y que se nota un grado de opacidad a comparación de la ITO, además se logra ver como colores cuando ésta tiende a inclinarse.



Foto 9 Película delgada AZO.

Resumen de cómo funciona el equipo.

El espectrofotómetro uv-vis envía una longitud de onda y indica de todo lo que envió qué tanto recibió el detector que está en la parte de arriba de donde se pone la muestra. Ya qué parte se absorbe, qué parte se refleja y otro tanto se transmite.

Algo evidente es que en la gráfica generada automáticamente podemos ver que la función presenta varios picos, esto es por interferencia. Está claro que en el cuarto paso se descarta lo del ambiente pero eso solamente es una condición necesaria para que la toma de datos sea fiable, pero es muy difícil cumplir con la condición de suficiencia de que no habrá agentes externos en el ambiente que interfieran con la trayectoria de la longitud de onda.

3. Resultados

Los datos que se obtuvieron con el fotómetro fueron los coeficientes de transmisión, reflexión, absorción y la longitud de onda en cada caso.

Con estos datos se determinó band gap de cada película delgada, pero se tomaron algunas consideraciones ya que el cálculo no es directo y hay que extrapolar datos. Primero, como se dijo en la

introducción se utilizó el método de Tauc, por lo que se asume que se trata de absorciones de brecha directa y además la existencia de bandas parabólicas.

Teniendo lo anterior en cuenta y considerando los datos que tenemos y lo que buscamos es obvio que tenemos que tomar en cuenta;

$$\alpha^2 \propto (h\nu - E_g)$$

Donde:

α : Es la longitud de onda

$h\nu$: Energía

E_g : Band Gap

Esto quiere decir que la longitud de onda al cuadrado es proporcional a la diferencia entre la energía y la banda de energía prohibida.

Y tomando en cuenta que la

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

Donde

E : Energía

h : Constante de Planck

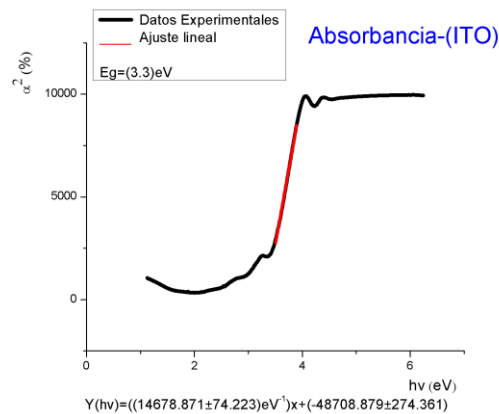
λ : Es la longitud de onda

c : Constante de la luz

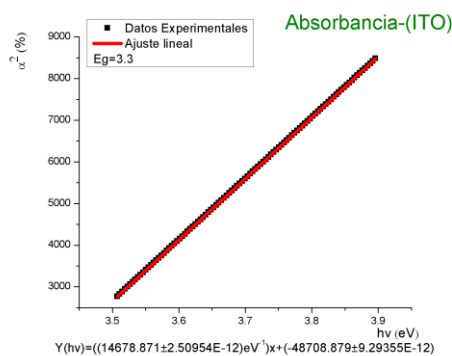
Por lo que haciendo un gráfico de la longitud de onda al cuadrado vs la energía nos da una curva la cual representa la longitud de onda en función de la energía, el ajuste a una recta de la parte más próxima $\alpha = 0$, la intercepción para la ordenada nula es el valor de la banda de energía prohibida. Esta recta tiene una expresión de manera y =

$mx + b$ por lo que se tiene que buscar el valor “x” para “y=0”. Esto es $x = -\frac{b}{m}$.

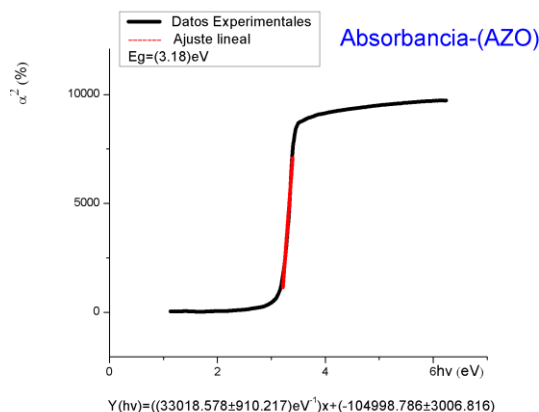
A continuación se presentan las gráficas tanto del material ITO y del AZO



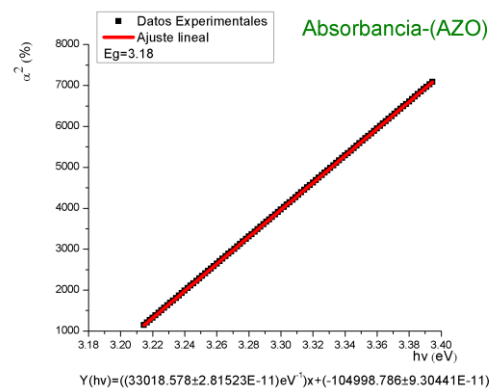
Gráfica 1 Ajuste lineal para la determina band gap. (ITO)



Gráfica 2 Ajuste lineal aislado de los demás datos experimentales para determinación del band gap. (ITO).



Gráfica 3 Ajuste Lineal para determinar band gap. (AZO).



Gráfica 4 Ajuste lineal aislado de los demás datos experimentales para determinación del band gap. (AZO).

Tabla 1 Ancho de banda de energía prohibida E_g .

Material	Muestra	E_g (eV)
ITO	M1	3.3
AZO	M2	3.18

4. Observaciones y/o Discusión

Es claro en la tabla 1 que existe una diferencia muy marcada entre el Gap E_g del ITO y el AZO. Esto podrá deberse al grosor de la película, lo que determinaría que el ancho del E_g es proporcional al grosor de la película.

Esta tendencia puede deberse a que se incorpora el dopamiento en distintas concentraciones y además la estructura que presente el material.

Después de los cálculos correspondientes encontramos que el ITO tiene un band gap de 3.3 eV y el AZO de 3.18 eV. En la literatura se encontraron reportes de valores para la brecha de energía prohibida, band gap, entre 3.18 y 3.42 eV para el AZO [10] que coincide con el 3.18eV encontrado por nosotros mediante el método de Tauc. La diferencia en este valor con los que van hasta 3.42 eV reportados puede deberse al grado de

dopaje del material y el espesor de la película utilizada.

De manera similar, en el caso del ITO el valor de 3.3 eV está dentro del rango de 3.3 a 4.3 eV encontrado en la literatura. [11].

Para ambos casos tenemos que el valor calculado coincide con el mínimo reportado en la literatura.

5. Conclusiones

Se obtuvieron los coeficientes ópticos de Absorción, transmisión y reflectancia del ITO y AZO con éxito, lo que implicó aprender el

método de operación del espectrómetro y el tratamiento de datos para la determinación del band Gap (E_g) y su significado físico.

Los picos que se presentan en la gráfica inicial (véase la Foto 8), al momento de la caracterización con el fotómetro se asoció a interferencia que se presenta al momento de la medición.

La importancia de esto radica en saber que material posee un band gap ideal para la elaboración de dispositivos fotovoltaicos.

6. Bibliografía

[1] N. Neves. *AZO-The Replacement for ITO?* En Ceramic Applications, No. 3, 2015. Disponible en línea en: [http://www.innovnanomaterials.com/irj/go/km/docs/innovnano/en/resourcecentre/062-066 TI Innovnano.pdf](http://www.innovnanomaterials.com/irj/go/km/docs/innovnano/en/resourcecentre/062-066%20TI%20Innovnano.pdf)

[2] H. Y. Valencia, L. C. Moreno y A. M. Ardila *Análisis Estructural y Morfológico de Películas Delgadas de ITO Producidas por Método Químico* en Revista Colombiana de Física, vol. 40, no. 2, julio 2008. Disponible en línea en: http://revcolfis.org/publicaciones/vol40_2/4002264.pdf

[3] Op.cit.

[4] S. Maioco, C. Vera, N. Rajchenberg y R. Aragón. *Transparent conducting oxide synthesis of aluminium doped zinc oxides by chemical coprecipitation* en Avances en Ciencia e Ingeniería no. 4, diciembre 2013. Disponible en línea en: <http://www.redalyc.org/pdf/3236/323629266002.pdf>

[5] L. Iglesias. *Fabricación de supercondensadores electrostáticos sobre materiales nanoestructurados para almacenamiento de energía eléctrica*. Tesis. Máster profesional en ciencias y tecnología de materiales. Universidad de Oviedo. Repositorio institucional.

Disponible en línea en: http://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/10651/28749/3/TFM_Luc%C3%ADa%20Iglesias.pdf

[6] Loc.cit.

[7] Hobart H. Willard. *Métodos Instrumentales de Análisis*, Gpo. Editorial Iberoamérica (1991).

[8] F10-RT. FILMETRICS. Measure Reflectance and Transmittance Simultaneously. Disponible en línea en: <http://www.filmetrics.com/thicknessmeasurement/f10-rt>

[9] Nano color Uv/Vis Manual. Disponible en línea en: ftp://mn-net.com/espanol/manual%20para%20el%20usador/Analisis_dagua/UVVIS/Manual_UVVIS2_0_ES.pdf

[10] A. Pogrebnjak et al. Effects of Al dopant on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel. En Przegląd Elektrotechniczny [Electrotechnical Review, traducción] Vol. 2013, No. 03b. Página 315. Disponible en línea en: <http://pe.org.pl/articles/2013/3b/87.pdf>

[11] D. Raoufi et al. *Surface characterization and microstructure of ITO thin films at different annealing temperatures*. En Applied Surface Science. Vol. 253, No. 23. Elsevier, septiembre 2007. Pág. 9085. Disponible en línea en: http://profs.basu.ac.ir/raoofi/upload_file/art.4116.pdf