

Medición de la Banda Óptica en Films Compuestos de PVA

Optical Band Measurement in PVA Composite Films

José I. Trujillo^{1,2}, José G. Trujillo³, Mario P. Andrade³

“Escuela de Ciencias Físicas y Nanotecnología Universidad Yachay Tech, Urcuquí-Ecuador” “Université Grenoble Alpes, Grenoble-Francia” “Escuela Técnica de la Fuerza Aérea, Latacunga-Ecuador” /Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Departamento de Seguridad y Defensa, Latacunga, Ecuador

Correspondencia Autores: jose.trujillo@yachaytech.edu.ec, jgtrujillo1@espe.edu.ec, mandrade@fae.mil.ec

Recibido: 14 de noviembre 2024, Publicado: 12 de diciembre de 2024

Resumen— Este estudio consiste en realizar la medición de la banda óptica en films de compuestos de PVA (alcohol polivinílico) el mismo que es un proceso fundamental para determinar sus propiedades electrónicas y ópticas, esenciales en aplicaciones como dispositivos ópticos y electrónicos. El PVA es un polímero que, combinado con otros materiales (como nanopartículas de metales, cafeína, carbón o compuestos semiconductores), forma películas delgadas con propiedades únicas. Estas películas son estudiadas por su potencial en campos que requieren alta transparencia, estabilidad térmica y buenas propiedades dieléctricas.

La banda óptica o "band gap" es un parámetro crucial en los materiales semiconductores y dieléctricos, pues determina la energía mínima necesaria para que los electrones puedan saltar de la banda de valencia a la banda de conducción. En films de PVA, la banda óptica se mide típicamente mediante espectroscopía UV-Vis (ultravioleta-visible). En este método, se registra la absorbancia de la luz en función de la longitud de onda para determinar la energía de la banda prohibida, observando dónde el material comienza a absorber fuertemente. Para interpretar estos datos, se aplican métodos como la extrapolación de Tauc, que permite calcular el valor de la banda prohibida al graficar el coeficiente de absorción vs la energía del fotón. Al extrapolar la porción lineal de esta curva hacia el eje de energía, se obtiene el valor de la banda óptica.

Palabras clave— Banda óptica, espectroscopía, extrapolación de Tauc, absorbancia.

Abstract— This study consists of measuring the optical band in films of PVA (polyvinyl alcohol) compounds, which is a fundamental process to determine their electronic and optical properties, essential in applications such as optical and electronic devices. PVA is a polymer that, combined with other materials (such as metal nanoparticles, caffeine, carbon or semiconductor compounds), forms thin films with unique properties. These films are studied for their potential in fields that require high transparency, thermal stability and good dielectric properties.

The optical band or "band gap" is a crucial parameter in semiconductor and dielectric materials, as it determines the minimum energy necessary for electrons to jump from the valence band to the conduction band. In PVA films, the optical

band is typically measured by UV-Vis (ultraviolet-visible) spectroscopy. In this method, the absorbance of light is recorded as a function of wavelength to determine the energy of the bandgap, observing where the material begins to absorb strongly.

To interpret these data, methods such as Tauc extrapolation are applied, which allows calculating the value of the bandgap by plotting the absorption coefficient vs the energy of the photon. By extrapolating the linear portion of this curve towards the energy axis, the value of the optical band is obtained.

Keywords— Band gap, spectroscopy, Tauc extrapolation, absorbance.

I INTRODUCCIÓN

Determinar la banda óptica prohibida de un material es muy importante para visualizar su comportamiento eléctrico. En general, los materiales aislantes tienen grandes bandas prohibidas, los semiconductores tienen bandas prohibidas más pequeñas (de 2 a 3 eV) y los conductores tienen bandas prohibidas minúsculas o inexistentes porque las bandas de valencia y conducción se superponen para formar una banda continua. En otras palabras, la brecha de energía determina el color y la conductividad de los materiales.

Jan Tauc, un físico checo-estadounidense, introdujo los conceptos de la banda prohibida de Tauc y el gráfico de caracterización óptica de los sólidos. Tauc propuso, en 1968, una ecuación para calcular los bordes de absorción de los materiales [1, 2]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = C(h\nu - E_g) \quad (1)$$

Donde:

α : es el coeficiente de absorción,

h : es la constante de Planck,

ν : es la frecuencia del fotón

C : es una constante que relaciona el índice de refracción y las masas efectivas de electrones/huecos ($C=1$ para

materiales amorfos)

E_g : es la banda prohibida y,

γ : es un factor que denota la naturaleza de las transiciones electrónicas.

Estas transiciones electrónicas pueden ser directas o indirectas:

Transición directa permitida: $\gamma=2$

Transición indirecta permitida: $\gamma=1/2$

Transición directa prohibida: $\gamma=2/3$

Transición indirecta prohibida: $\gamma=1/3$

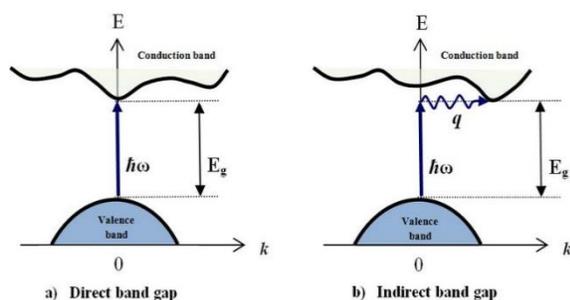


Figura 1. Diferencia entre transiciones electrónicas directas e indirectas. Tomado de [3]

Típicamente, las transiciones permitidas dominan los procesos básicos de absorción como una transición directa o indirecta (transición mediada por fonones).

Tauc afirmó que a menudo es posible distinguir 3 partes del borde de absorción en semiconductores amorfos [1]. Estas partes son las siguientes (ver figura 2):

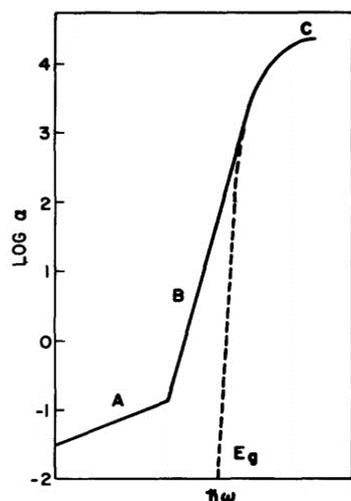


Figura 2. Representación de gráfica del borde de absorción de semiconductores amorfos. Tomado de [1]

- Una región lineal (A) de baja energía que parece depender fuertemente de la pureza y homogeneidad del material.
- Una región lineal (B) de alta energía en la que $\alpha \sim (h\nu - E_g)^2$. A partir del gráfico de $\sqrt{\alpha}$ vs $h\nu$ es posible determinar el ancho de banda óptica prohibida E_g .
- Una parte exponencial (C), en la que $\alpha \sim \exp[h\nu/E_c]$, que se extiende a lo largo de cuatro órdenes de magnitud el coeficiente de absorción (α).

Si la ecuación de Tauc se compara con la ecuación de una línea recta con intersección en el origen ($y=mx$) y luego se resuelve para E_g , al extrapolar la región lineal al eje x se obtiene el valor del ancho de la banda prohibida o energía de borde. Ahora, utilizando la siguiente relación:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2)$$

y resolviendo para α , se obtiene:

$$\alpha = \frac{2.303}{x} A \quad (3)$$

donde A es la absorbancia y x es el espesor del film expresado en centímetros.

II MÉTODOS Y MATERIALES

Para llevar a cabo esta medición experimental se utilizaron los siguientes instrumentos a materiales:

- Espectrofotómetro casero*
- Software Spectragryph (v 1.1.12)
- Films de PVA (acetato de polivinilo)

* El espectrofotómetro casero fue completamente diseñado y construido por el profesor Werner Bramer, PhD.

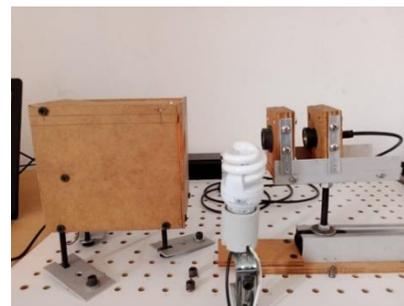


Figura 3. Diseño del espectrofotómetro.

En la siguiente Figura, se presenta la metodología a seguir para la medición de la banda óptica en films compuestos de PVA y se detalla a continuación:



Figura 4. Metodología para medición de la banda óptica en films de compuestos de PVA

A. Síntesis de las películas de PVA

Se explica brevemente la síntesis de los films. En primer lugar, se preparan 10 ml de una solución acuosa de PVA de 5% p/p. Luego se extrajeron tres alícuotas (2ml) en tubos eppendorf. Luego se agregó un dopante diferente, en una proporción de 1:1 PVA/dopante, a cada tubo: cafeína (99% en pureza), carbón molido (animal) y óxido de zinc (ZnO). Después de eso, se depositaron tres películas diferentes entre cubreobjetos usando un Spin Coater a una velocidad de 500 rpm durante 10 segundos. Finalmente, las películas se dejaron secar en una placa calefactora a aproximadamente 80°C durante 2 minutos. Las películas de prueba se almacenaron cuidadosamente para evitar posibles contaminaciones.

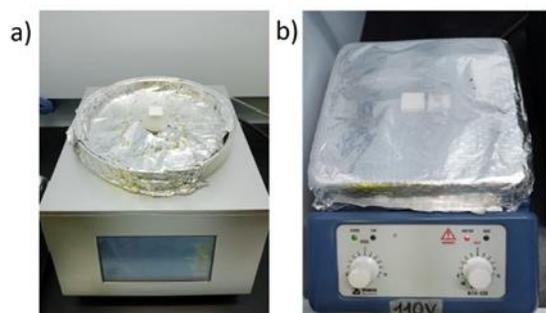


Figura 5. Deposición de las películas.
a) Proceso de spin coating b) Secado

B. Medición del ancho de banda óptica prohibida

Para la medición se necesitó una adecuada calibración previa a la medición, esta se realizó en dos etapas: I) capturando la mayor cantidad de luz incidente y II) construcción de la curva de calibración. En la etapa I se estableció el camino óptico para pasar la máxima cantidad de luz a través de los lentes de enfoque. En la etapa II, el espectro de una lámpara fluorescente (similar a la de la figura 2) fue graficado por Spectragryph. Se

eligieron tres picos característicos del gráfico como puntos de ajuste o referencia: mercurio (436/546 nm) y europio (611 nm). Además, se ajustaron los espectros de referen de usarse.

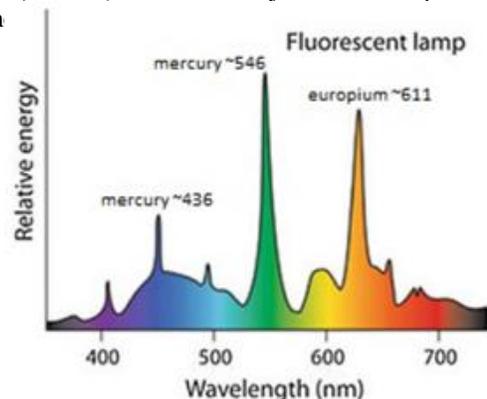


Figura 6. Espectro de emisión de una fuente de luz fluorescente. Tomado de [4]

La medición de la brecha de banda se realizó en modo de intensidad donde los datos se expresan como INTENSIDAD en “conteos por segundo” vs. La LONGITUD DE ONDA en nanómetros. Primero se midió la luz incidente y luego cada film de compuesto de PVA fue colocado en el portamuestras en un ángulo de 45° con respecto a la luz incidente; es importante y vital no variar este ángulo durante la medición. Posteriormente se midió la intensidad de la luz que pasa por la película o film, para esto se dejó el detector en 0° con respecto a la luz incidente para finalmente obtener la intensidad de la luz reflejada por la película en donde el detector debe estar a 90° con respecto a la luz incidente.

El coeficiente de absorción (α) se puede calcular directamente a partir de la absorbancia (A), sin embargo con este espectrofotómetro casero utilizado, sólo es posible adquirir datos de intensidad de la luz, sabiendo que:

$$I_o = I_{trans} + I_{ref} + I_{abs} \quad (4)$$

Donde I_o es la radiación incidente, I_{trans} es la radiación transmitida y I_{abs} es la radiación absorbida por el sistema compuesto PVA-vidrio. La absorbancia se puede expresar a través de la siguiente relación:

$$A = \frac{I_o - (I_{trans} + I_{ref})}{I_o} = 1 - \frac{I_{trans} + I_{ref}}{I_o} \quad (5)$$

Usando la ecuación (3) y (5), el coeficiente de absorción se calcula como:

$$\alpha = \frac{2.303}{x} \left(1 - \frac{I_{trans} + I_{ref}}{I_o}\right) \quad (6)$$

Resumiendo, después de la corrección por reflexión y considerando el espesor de la película sea $x = 1$ cm para simplificar, el coeficiente de absorción (en cm^{-1}) se determinó el coeficiente de absorción usando la siguiente relación:

$$\alpha = 2.303 \left(1 - \frac{I_{trans} + I_{ref}}{I_o}\right) \quad (7)$$

Por otro lado, la conversión de longitudes de onda a valores de energía se lo realizó mediante la siguiente expresión:

$$E_{photon} = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (8)$$

Donde:

E_{photon} : es la energía del fotón en electronvoltios,

h : es la constante de Planck (4.136×10^{-15} Ev.s),

c : es la velocidad de la luz (3×10^8 nm.s $^{-1}$)

λ : longitud de onda del fotón en nanómetros

Reemplazando los valores, las energías de los fotones (unidades en Ev), se pueden obtener directamente de los datos medidos usando la siguiente relación:

$$E_{photon} = \frac{1240.8}{\lambda} \quad (9)$$

III. Pruebas y resultados

Se procede a realizar pruebas de dopaje con varios materiales de lo que se a obtenido las siguientes curvas.

A. Dopaje con cafeína

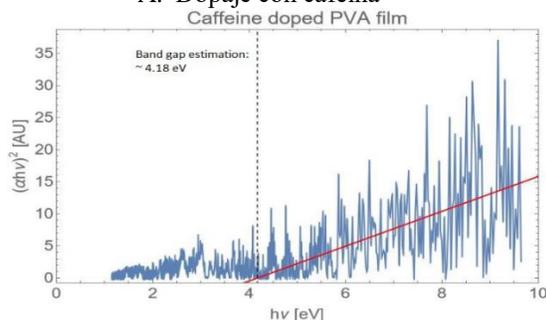


Figura 7. Gráfico Tauc de la película de cafeína-PVA. Estimación del ancho de banda prohibida: 4.18 eV.

B. Dopaje con carbón vegetal

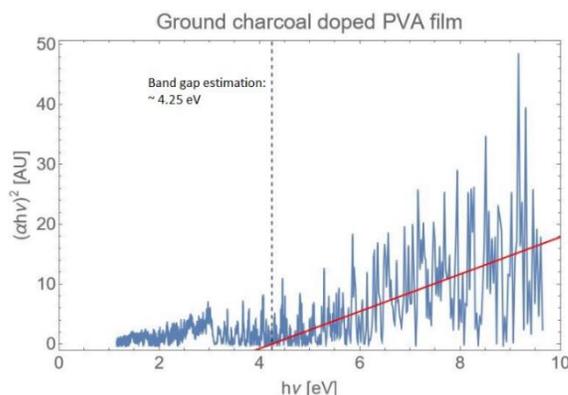


Figura 8. Gráfico Tauc de la película de carbón vegetal-PVA. Estimación del ancho de banda prohibida: 4.25 eV.

C. Dopaje con óxido de zinc

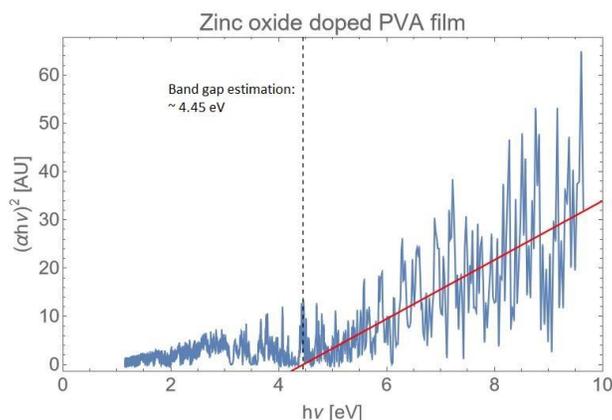


Figura 9. Gráfico Tauc de la película de óxido de zinc-PVA. Estimación del ancho de banda prohibida: 4.45 eV.

A partir de los gráficos de Tauc, se puede notar que hay tanto “ruido” el mismo que podría ser causado por interferencias eléctricas, térmicas o químicas. Además, se debe tener en cuenta que los espectros de la cubierta de vidrio no se restaron como una referencia en datos. Estos resultados no son concluyentes y, por esta razón, solo pueden usarse como una primera aproximación para la estimación de la brecha de banda para estas películas de PVA dopadas.

Cafeína/PVA film: ~ 4.18 eV

Carbón/PVA film: ~ 4.25 eV

ZnO/ PVA film: ~ 4.45 eV

Las regresiones lineales tienen un valor medio de R-Squared de ~ 0.7 . Las brechas de banda indirectas no se estimaron dado que se pronosticaron valores completamente erróneos.

Según la literatura [5,6], una película de PVA puro (aislante) tiene una brecha de banda directa e indirecta de aproximadamente 5.40 eV y 4.90 eV respectivamente.

Por otro lado, el óxido de zinc tiene una banda prohibida directa de 3.2 eV [6]. En general, las brechas de energía de los nanocompuestos de PVA se redujeron cuando se doparon con diferentes rellenos como: grafeno, nanopartículas de plata, té negro, yodo de sodio, etc. Por lo tanto, se espera una reducción de la brecha de banda y se confirma aproximadamente en esta investigación.

Un resultado muy interesante es que la banda prohibida con mayor reducción fue aquella cuya película estaba dopada con cafeína al 99% de pureza en lugar de carbón u óxido de zinc.

IV. CONCLUSIONES

Un resultado muy interesante de esta investigación es que la banda prohibida con mayor reducción fue aquella cuya película estaba dopada con cafeína al 99% de pureza en lugar de carbón u óxido de zinc.

El comportamiento ruidoso de los espectros se debe a algunas interferencias, por lo que el resultado de la reducción del ancho de banda prohibida no es concluyente, pero sí es una buena aproximación.

Se pueden realizar más experimentos al respecto utilizando equipos más avanzados como un espectrofotómetro Uv-Vis para adquirir directamente los datos de absorbancia de las muestras, siempre y cuando primero se obtenga la medición del blanco (cubreobjetos) para restar su absorbancia de interferencia.

Para evitar interferencias lumínicas es importante considerar un ambiente de cuarto oscuro.

REFERENCIAS

- [1] J. Tauc, (1970), Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors, *Materials Research Bulletin* 5, 721
- [2] J. I. Pankove, (Courier Corporation, 1975), *Optical processes in semiconductors*.
- [3] M. Fox, (2002), *Optical Properties in solids*.

- [4] S. Dutta Gupta ns A. Agarwal, (Springer, 2017), *Artificial lighting system for plant growth and development: Chronological advancement, working principles, and comparative assessment, in Light emitting diodes for agriculture*.
- [5] P. B. Bhargav, M. A. Mohan, A. Sharma, and V. N. Rao, *Structura, electricl and optical characterization of pure and doped poly (vinyl alcohol) (pva) polymer electrolyte films, (2007), International Journal of Polymeric Materials* 56, 579.
- [6] M. Aslam, M.A. Kalyar, and Z. A. Raza, (2018), *Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol bases nanocomposites, Polymer Engineering & Science* 58, 2119.