

PTPN ćwiczenie 3.

Pomiary efektu fotoelektrycznego

1. Efekt fotoelektryczny

Fotony padające na materiał w pierwszej kolejności przekazują swoją energię elektronom. Jeżeli wzbudzone elektrony zostaną wyrzucone z materiału w próżnię, będziemy mieli do czynienia ze zjawiskiem fotoelektrycznym zewnętrznym. W przypadku, gdy elektrony zostaną w materiale, ale w stanie, w którym mogą poruszać się, otrzymamy efekt fotoelektryczny wewnętrzny. Poruszające się elektrony będą przewodzić prąd, a więc efekt ten jest łatwo mierzalny.

Jeżeli w materiale wbudowane są różnice potencjału, wzbudzone elektrony mogą zostać wprowadzone w ruch w kierunku niższego potencjału. W zamkniętym obwodzie powoduje to powstanie fotoprądu, a w obwodzie rozwartym powstaje fotonapięcie. Generację napięcia pod wpływem oświetlenia nazywamy efektem fotowoltaicznym.

Efekt fotoelektryczny zewnętrzny ma ogromne znaczenie, gdyż wykazuje kwantową naturę światła. Zarówno efekt zewnętrzny jak i wewnętrzny spełniają prawo Stoletowa, zgodnie z którym natężenie fotoprądu jest wprost proporcjonalne do intensywności padającego światła. W szczególności liczba wzbudzonych elektronów będzie równa liczbie fotonów pochłoniętych przez te elektrony.

Aby foton mógł wywołać efekt fotoelektryczny wewnętrzny, musi mieć odpowiednią energię potrzebną do wzbudzenia elektronu. Zatem mierząc zależność widmową fotoprądu (czyli natężenie w funkcji energii lub długości fali światła) możemy określić energie przejść elektronowych w materiale.

Liczbę nośników ładunku (elektronów lub dziur) w jednostkowej objętości nazywamy **koncentracją**. Zdolność cząstek do przewodzenia prądu określa ich **ruchliwość**, μ , czyli średnia prędkość, jaką osiągają one w jednostkowym polu elektrycznym. Ruchliwość nośników zależy od ich masy efektywnej, m^* , która jest różna w różnych materiałach. Jeżeli w próbce znajdują się elektrony o koncentracji n i ruchliwości μ , to **przewodnictwo właściwe** ciała będzie wynosiło: $\sigma = en\mu$, gdzie: e – ładunek elementarny ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C). Jeżeli do takiego materiału przyłożymy **pole elektryczne** F , to popłynie w nim prąd o gęstości: $j = en\mu F$.

Wiązka światła o mocy P_{il} niesie, $P_{il}/h\nu$, fotonów na sekundę ($h\nu$ - energia fotonów). Jeżeli współczynnik absorpcji α jest duży, to wszystkie fotony zostaną pochłonięte. W przypadku małego współczynnika α , w ciągu sekundy generujemy średnio $P_{il}\alpha/h\nu$ par elektron-dziura w jednostce objętości (gdzie S – pole powierzchni materiału). Jeżeli **czas życia** wzbudzonych nośników wynosi τ , to przez próbkę popłynie fotoprąd:

$$I_F = \eta_I \frac{P_{il}}{h\nu} e \alpha \tau \mu F, \quad (1)$$

Wprowadzony tu został współczynnik η_I oznaczający wewnętrzną sprawność kwantową (na ogół mniejszą od 1). Założono też, że ruchliwość nośników nie zależy od oświetlenia. Wzór jest przybliżony, a poszczególne elementy są trudne do zmierzenia. Dlatego znacznie bardziej praktyczny jest inny opis poprzez wyznaczanie **zewnętrznej wydajności kwantowej**, η_E (EQE – external quantum efficiency) zdefiniowanej wzorem:

$$\frac{I_F}{e} = \eta_E \frac{P_{il}}{h\nu}, \quad (2a)$$

$$\text{lub } I_F = \eta_E P_{il}, \quad (2b)$$

W przypadku definicji (2a) otrzymujemy wydajność w elektronach na foton, a w przypadku (2b) w amperach na wat [A/W].

Wbudowaną różnicę potencjałów (potrzebną do uzyskanie efektu fotowoltaicznego) otrzymujemy najczęściej przy pomocy złącz, czyli połączenia dwóch materiałów o różnych potencjałach chemicznych.

a) Złącza p-n występują w półprzewodnikach, w których połączono obszar typu p (wysoki potencjał elektronów z obszarem typu n (niski potencjał). Pomiedzy obszarami p i n powstaje strefa zubożona, w której nie ma nośników, natomiast występuje silne pole elektryczne. Pole elektryczne wywołuje ruch elektronów wzbudzonych światłem. Wykorzystywane są np. w krzemowych ogniwach słonecznych.

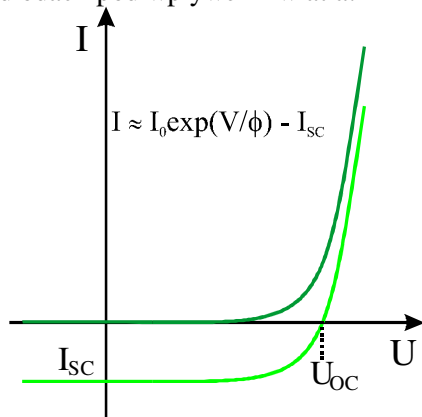
b) Złącza m-s powstają na styku metal – półprzewodnik. Metal mający niższy potencjał ściąga elektrony z półprzewodnika. W półprzewodniku powstaje strefa zubożona z silnym polem elektrycznym, które umożliwia powstanie efektu fotowoltaicznego. Takie struktury wykorzystywane są w szybkich fotodetektorach.

c) Hetero-złącza powstają na styku dwóch różnych chemicznie materiałów o różnych potencjałach. Elektrony docierają do złącza na skutek dyfuzji, a następnie przechodzą do materiału o niższym potencjale. Szczególnym przypadkiem są tu hetero-złącza objętościowe (bulk hetero-junction, BHJ) powstające na skutek wymieszania dwóch materiałów drobnopowierzchniowych (w skali nanometrów). Wykorzystuje się je w polimerowych bateriach słonecznych.

Przyrząd elektroniczny zawierający pojedyncze złącze nazywamy diodą. Prąd w złączu zależy wykładniczo od różnicy potencjałów wbudowanych, $\Delta\phi$, oraz przyłożonego napięcia U (prawo Shockleya).

$$I = R \exp\left(\frac{-\Delta\phi}{k_B T}\right) \left(\exp\left(\frac{-Ue}{nk_B T}\right) - 1 \right) - I_L \quad (3)$$

gdzie R i n to współczynniki charakterystyczne dla danej diody. Prąd I_L ($= I_{sc}$) generowany jest w fotodiodach pod wpływem światła.



Rys.1. Charakterystyka prądowo-napięciowa dla diody na ciemno i oświetlonej.

Jeżeli złącze oświetlimy i zamkniemy obwód, to otrzymamy fotoprąd. W ogólności charakterystyka I-V będzie podobna jak we wzorze (3), ale przesunięta w dół (patrz rys. 1.). Prąd płynący w takim układzie dla $U = 0$, nazywamy prądem zwarcia, I_{sc} . Jeżeli obwód rozewrzemy, to prąd nie będzie mógł płynąć i na złączu pojawi się napięcie zbliżone do $\Delta\phi$, które nazywamy napięciem obwodu otwartego, U_{oc} , lub siłą elektromotoryczną.

Jak widać na rys. 1, w pewnym obszarze charakterystyki I-V kierunek przepływu prądu jest przeciwny do przyłożonego napięcia, a więc dioda generuje energię. Przyrząd, który zamienia światło na prąd, napięcie i energię elektryczną, może służyć jako fotodetektor lub ogniwo słoneczne.

Różnice pomiędzy takimi przyrządami są niewielkie: konstruując fotodetektor staramy się, aby miał on jak największą czułość oraz jak najmniejsze szумы i prąd ciemny, a w przypadku ogniwa słonecznych optymalizowane są wydajność i cena. Moc dawana przez ogniwo, $P = I \cdot U$, zależy od napięcia i osiąga optymalną wartość dla $U_{pr} < U_{oc}$. Stosunek mocy otrzymanej P_{out} do mocy światła P_{in} nazywamy sprawnością przekształcania mocy $\eta_P = PCE$ (power conversion efficiency):

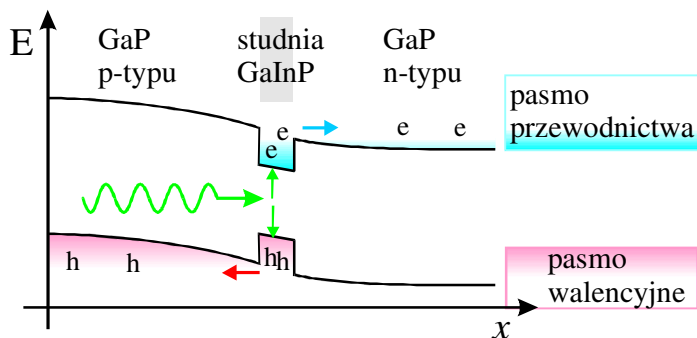
$$\eta_P = PCE = P_{out}/P_{in}, \quad (4)$$

2. Badane materiały

W trakcie ćwiczenia będziemy mierzyć krzemowe ogniwo słoneczne (ze złączem p-n), fotodetektor Au-GaAs zawierający kropki kwantowe InAs w złączu m-s, diodę GaP zawierającą złącze p-n i studnie kwantową AlGaInP oraz ogniwo słoneczne pracujące na heterozłączu objętościowym fulleren-poliazometina (C-PAZ).

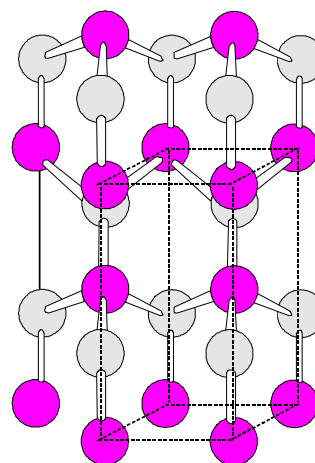
W ciałach krystalicznych elektrony przebywają w potencjale mającym charakter okresowy. Na skutek tego ich funkcje falowe mają postać funkcji Blocha. Postać ta dopuszcza możliwość ruchu elektronów, aczkolwiek cząsteczki przez nią opisywane mają nieoczekiwane własności – ich **masy** różnią się od masy elektronu w próżni, a ich ładunki mogą być dodatnie. Zależność ich energii, E , od pseudopędu, $p = \hbar k$, także jest inna niż dla elektronu w próżni. Zależność $E(k)$ pokazuje, że elektrony mogą znajdować się w pewnych pasmach. Rozróżniamy **pasmo walencyjne**, zawierające cząsteczki o ładunku dodatnim – **dziury** i pasmo przewodnictwa, w którym znajdują się ujemnie naładowane elektrony (poprawnie kwazi-elektrony). Pasma te oddzielone są przerwą energetyczną. Półprzewodniki różnią się od metali tym, że w zerowej temperaturze, mają całkowicie zajęte pasmo walencyjne i całkowicie puste pasmo przewodnictwa.

W przyrządach elektro-optycznych bardzo często wykorzystujemy materiały półprzewodnikowe z grupy III-V. Do III grupy należą np Al, Ga i In, a do V grupy: N, P, As.

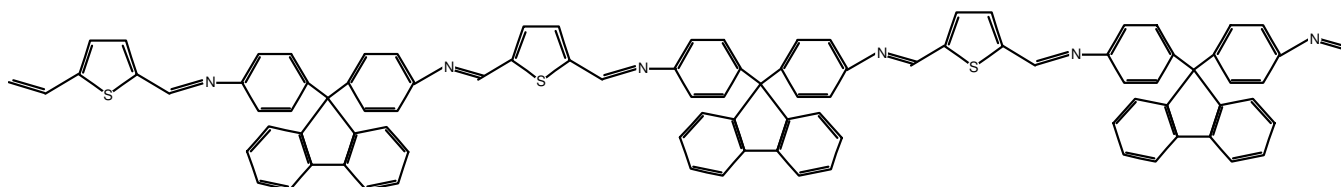


Rys 2. Struktura pasmowa półprzewodnika z wbudowanym złączem p-n i studnią kwantową.

Związki te (np InAs, GaP, GaN) krystalizują w strukturach wurcytu lub sfalerytu, w których każdy atom wiąże się symetrycznie z 4 sąsiadami patrz rys. 3). Powstałe w ten sposób 4 wiązania są obsadzone trzema elektronami z kationu i pięcioma z anionu. Dzięki temu pasmo walencyjne jest całkowicie wypełnione, a pasmo przewodnictwa puste. Dopiero po pobudzeniu materiał przewodzi. Związki te mają znakomite własności optyczne. Za wykorzystanie GaN do produkcji diod świecących przyznano nagrodę Nobla w 2014 r. Często wykorzystywane są też związki mieszane np. GaInN (stop GaN i InN). Łącząc warstwy o różnym składzie, można wytwarzać heterostruktury (nagroda Nobla z 2000 roku). Otrzymujemy w ten sposób np. **studnie kwantowe** (patrz rys. 2.) wykorzystywane między innymi do zwiększenia jasności diod świecących.



Rys. 3. Fragment struktury związku typu III-V (wurcyt).



Rys. 4. Fragment struktury poliazometyny (poli aminofenylo-fluoreno-anilino-tiofen).

W materiałach polimerowych stany elektronowe opisujemy w postaci **orbitali** elektronowych pojedynczych cząsteczek polimeru. Elektrony zajmują orbitale o najniższych energiach. Najwyższy obsadzony orbital nazywamy **HOMO** (highest occupied molecular orbital). Utożsamiany jest on z pasmem walencyjnym. Jeżeli następny orbital, najniższy nieobsadzony (**LUMO** lowest unoccupied molecular orbital), oddzielony jest znaczącą (0.1 - 2 eV) przerwą energetyczną, a wzbudzone elektrony mogą rozchodzić się po całej cząsteczce, to mamy do czynienia z półprzewodnikiem polimerowym. Orbital LUMO może być w przybliżeniu traktowany, jako pasmo przewodnictwa. Ważną grupę stanowią tutaj polimery ze sprzężonymi wiązaniami, czyli mające np. układ wiązań typu: pojedyncze, podwójne, pojedyncze, podwójne itd.

3. Pomiary

Podstawowym przyrządem do pomiaru widma jest **spektrometr**. Spektrometr umożliwia rozszczepienie wiązki światła na strumień fotonów o różnych długościach fali (czyli różnych energiach), a następnie na pomiar natężenia dla poszczególnych długości fali. Spektrometr optyczny składa się z:

- układu kolimującego (szczelina wejściowa umieszczona w ognisku soczewki lub zwierciadła skupiającego),

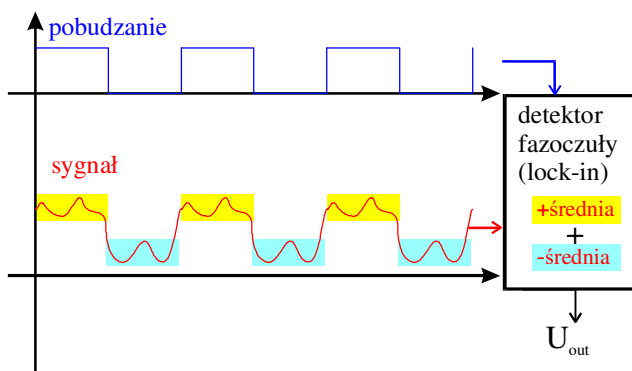
- elementu dyspersyjnego (pryzmat lub siatka dyfrakcyjna). Dla pryzmatu, kąt odchylenia zmienia się na skutek zależności współczynnika załamania od długości fali. Dla siatki, kąt α zależy od długości fali zgodnie z równaniem: $\alpha = \arcsin(g\lambda)$, gdzie g – gęstość siatki.
- układu skupiającego (soczewka lub zwierciadło skupiające światło na szczelinie wyjściowej).

Szczegółowy opis konstrukcji spektrometrów można znaleźć w Encyklopedii Fizyki lub w Wikipedii w wersji angielskiej (hasła: spectrometer, monochromator).

W wielu układach pomiarowych spotykamy się z problemem szumów, które czasami są porównywalne z sygnałem mierzonym. Jedną z metod oddzielenia słabego sygnału od szumu jest jego modulacja. Na przykład, możemy modulować strumień światła pobudzającego, zasłaniając i odsłaniając go przy pomocy wiatraczka (*chopera*). Spodziewamy się, że sygnał wzbudzany modulowanym światłem, również będzie modulowany.

Jeżeli wykonamy pomiar w momencie czasu, gdy spodziewamy się sygnału, a następnie wykonamy pomiar w chwili, gdy jest sam szum, to różnica wyników tych pomiarów da nam liczbę znacznie mniej obciążoną błędem niż prosty pomiar. Aby dodatkowo poprawić jakość wyniku, należy powtórzyć pomiar wiele razy i uśrednić.

Urządzeniem, które potrafi wykonać całkowanie w zadanych okresach czasu jest woltomierz fazoczuły (lock-in). Do woltomierza dostarczany jest sygnał odniesienia odpowiadający pobudzeniu i elektryczny sygnał, który chcemy zmierzyć.



Rys. 5. Schemat działania woltomierza fazoczułego

Woltomierz fazoczuły (patrz rys. 5.) uśrednia sygnał mierzony zgodnie z fazą modulacji, czyli ze znakiem plus w chwili, gdy sygnał odniesienia jest wysoki, a ze znakiem minus, gdy sygnał odniesienia jest niski. Zatem sumując po całym okresie modulacji, otrzymujemy różnicę sygnału jasnego i ciemnego.

4. Przebieg ćwiczenia

- Kartkówka sprawdzająca przygotowanie studentów do ćwiczenia.
- Zapoznanie się z układem optycznym, elektronicznym i programami pomiarowymi. Woltomierz daje sygnał w mV. Pamiętać jednak należy, że ogniwa mają one opory około 1 k Ω , a więc sygnał 1 mV odpowiada natężeniu prądu 1 μ A.
- Sprawdzenie kalibracji przy pomocy lampy rtęciowej. Sprawdzamy, czy program prawidłowo pokazuje długość fali zielonej linii rtęci wynoszącą 546 nm.
- Pomiar widm fotoprądu diody AlGaInP w zakresie 0,4 – 0,7 μ m, w funkcji natężenia światła. Natężenie światła regulujemy zmieniając szerokość szczeliny wejściowej w zakresie 0,05 - 0,8 mm.
- Pomiar widm fotoprądu dla trzech ogniw: Si, AlGaInP i ogniwa polimerowego. Studenci powinni samodzielnie dobrać zakresy pomiarowe i szerokości szczeliny.
- Pomiar charakterystyk I-V próbek. Oporniki do pomiaru natężenia prądu mają następujące wartości:
Si: 1 k Ω , AlGaInP: 10 k Ω , polimery: azometyna i P3HT 100 k Ω , PTB7 10 k Ω .

5. Przygotowanie opisu

Grupa pisze jeden wspólny opis.

Opis powinien składać się z następujących części:

1. Streszczenia,
2. Wstępu teoretycznego,
3. Opisu układu pomiarowego i próbek,
4. Wyników i ich analizy,
5. Podsumowania zawierającego wnioski.

1. Streszczenie powinno być krótkie (kilka zdań), ale powinno zawierać opis doświadczeń oraz najważniejsze wyniki (w tym liczbowe) i wnioski.
2. Należy zamieścić uzasadnienie stosowanych wzorów.
3. Należy narysować też schematy pomiarów.
4. Wynikami pomiarów są widma fotoprądu zmierzone dla różnych mocy oraz dla różnych próbek.

Analizując zaobserwowane zależności widm od mocy należy stwierdzić, czy fotoprąd jest proporcjonalny do mocy (należy narysować wykres i dopasować prostą) i zasugerować możliwe mechanizmy powodujące brak proporcjonalności.

Widma zmierzone przy różnych szczelinach należy przeliczyć do szerokości szczeliny $s = 1 \text{ mm}$. Następnie należy obliczyć widma zewnętrznej wydajności kwantowej, uwzględniając fakt, że strumień fotonów w jednostkach układu pomiarowego [mV, μA], dla $s = 1 \text{ mm}$, i oporu $1 \text{ k}\Omega$, wynosi:

$$I_P = \frac{eP}{h\nu} = \frac{7 \cdot 10^5}{\lambda^4 (\exp(6,3\mu\text{m}/\lambda) - 1)} \quad (4)$$

Długość fali λ podajemy w μm .

Na podstawie charakterystyk I-V należy określić napięcie obwodu otwartego $U_{oc} = U(I=0)$, prąd zwarcia $I_{sc} = I(U=0)$ i maksymalną moc dawaną przez ogniwo.

Ad. 5. Przedstawić należy fizyczne (naukowe) znaczenie własnych wyników.

Przygotowując opis, należy pamiętać o numeracji wzorów (1) i rysunków (patrz rys. 1.).

Przy korzystaniu z materiałów (teksty, rysunki, programy) pochodzących od innych autorów należy w tekście umieścić odnośnik [1], a na końcu podać spis cytowanych źródeł (autor, tytuł, adres strony itp.).

6. Przykładowe pytania na kartkówkę

1. Detektor oświetlony światłem o mocy $P = 9 \mu\text{W}$ i średniej energii fotonów $h\nu = 3 \text{ eV}$, daje prąd $I_F = 0,75 \mu\text{A}$. Oblicz zewnętrzną wydajność kwantową tego detektora w elektronach na foton.
2. Średnia zewnętrzna wydajność kwantową ogniwa słonecznego wynosi 10% (liczona w elektronach na foton). Jaki prąd uzyskamy z $0,5 \text{ m}^2$ takiego ogniwa, przy dobrej pogodzie, to znaczy natężeniu światła słonecznego $\Phi = 1000 \text{ W/m}^2$? Zakładamy średnią energię fotonów $h\nu = 2 \text{ eV}$.
3. Jaką powierzchnię musi mieć fotoogniwo, aby można było otrzymać z niego prąd o natężeniu 10 A . Zakładamy, że natężenie światła słonecznego $\Phi = 1000 \text{ W/m}^2$, średnia zewnętrzna wydajność kwantowa ogniwa wynosi 10% (liczona w elektronach na foton), a średnia energia fotonów $h\nu = 2 \text{ eV}$.

Uwagi do zadań 1-3:

- Na kartkówce będą podane inne liczby.
- Wat można przedstawić jako: $W = A \cdot V$, a więc dzieląc moc wyrażoną w watach przez $h\nu$ w eV otrzymujemy $[W/\text{eV}] = [A/e]$, czyli te same jednostki, co z dzielenia natężenia prądu przez ładunek I/e $[A/e]$. Tak więc, licząc powyższe zadania nie trzeba dzielić przez e .

4. Między jakimi stanami może zachodzić wzbudzenie w efekcie fotoelektrycznym wewnętrznym?
5. Jaki zakres światła będzie widział, a jakie przepuści detektor wykonany z materiału o przerwie energetycznej E_g ?
6. Jakie prawo opisuje zależność prądu (prąd zwarcia) od natężenia światła w efekcie fotoelektrycznym?
7. Jak można wbudować na stałe pole elektryczne do materiału? Jak można doprowadzić do separacji elektronów i dziur?
8. Od jakiego parametru zależy napięcie (siła elektromotoryczna) dawane przez silnie oświetloną fotodiodę?
9. Jakie prawo opisuje zależność prądu od napięcia w diodzie?
10. Monochromator ustawiony jest tak, że gdy oświetlimy jego szczelinę wejściową białym światłem, to ze szczeliny wyjściowej otrzymamy zielone. Co się stanie, gdy szczelinę wyjściową oświetlimy światłem zielonym?
11. Do czego służą zwierciadła w monochromatorze?
12. Jakie zjawisko odpowiada za rozszczepienie światła w pryzmacie?
13. Jak w prosty sposób możemy zwiększyć jasność światła wychodzącego z monochromatora?
14. Podaj przykłady technik prowadzących do poprawy stosunku sygnału do szumu.
Przykładowe odpowiedzi:
 - uśrednianie, modulacja pobudzania, filtrowanie częstości, detekcja fazowa,
15. Do czego służy woltomierz fazoczuły?

Pytania na kartkówce mogą być bardziej szczegółowe.

Dużo informacji można znaleźć na stronie: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/iv-curve>