

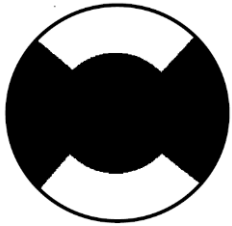
Wykład V

KP i KPFM

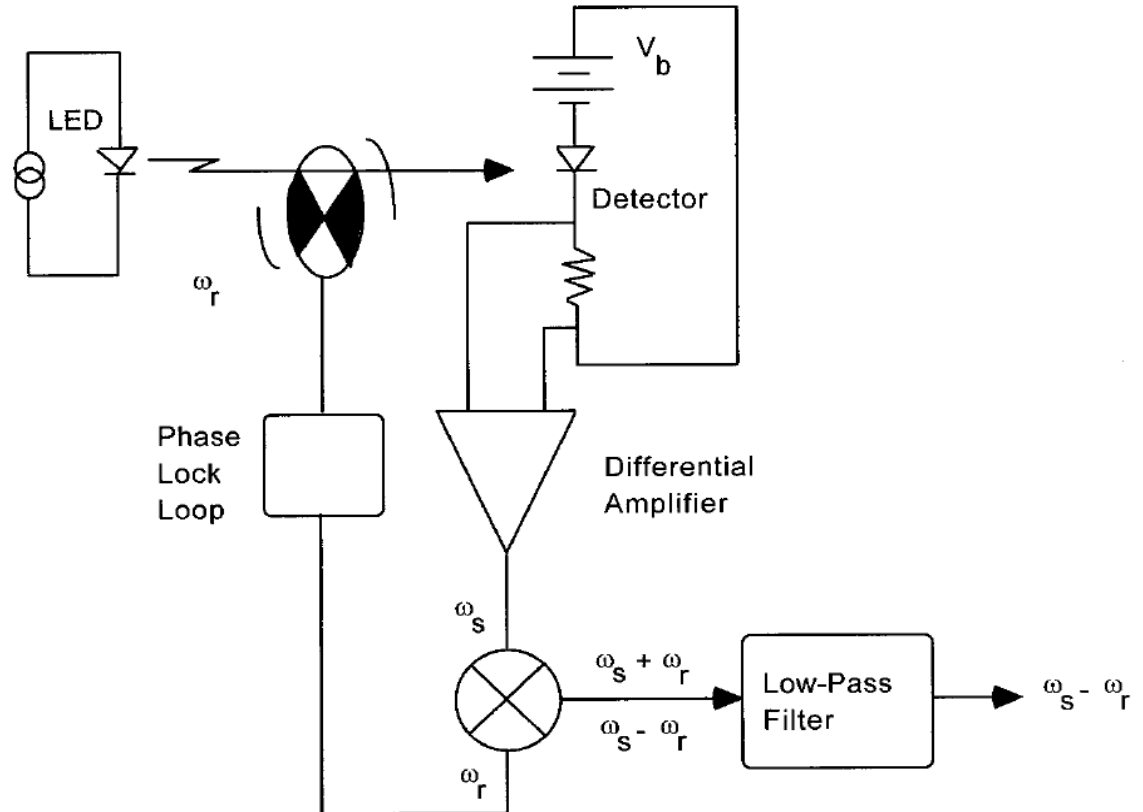
Pomiar odbicia, transmisji, czułości spektralnej, EQE i IQE

Bentham

Pomiar charakterystyk widmowych źródeł promieniowania i fotodetektorów przy pomocy detektora fazoczułego lock-in (nanowoltomierz homodynowy)



Tarcza modulatora.
Wiązka światła jest w czasie $T/4$ odsłaniana i w takim samym czasie przysłaniana. Częstość modulacji zależy od częstości obrotów silnika i liczby skrzydełek wiatraczka.
Dla 2 skrzydełek, $f = 2f_{silnika}$.



ω_s - częstość zmierzonego sygnału

ω_s - częstość sygnału referencyjnego

Lock-in

Sygnal mierzony:

$$V_{\text{sig}} \sin(\omega_s t + \theta_{\text{sig}})$$

Sygnal referencyjny:

$$V_r \sin(\omega_r t + \theta_{\text{ref}})$$

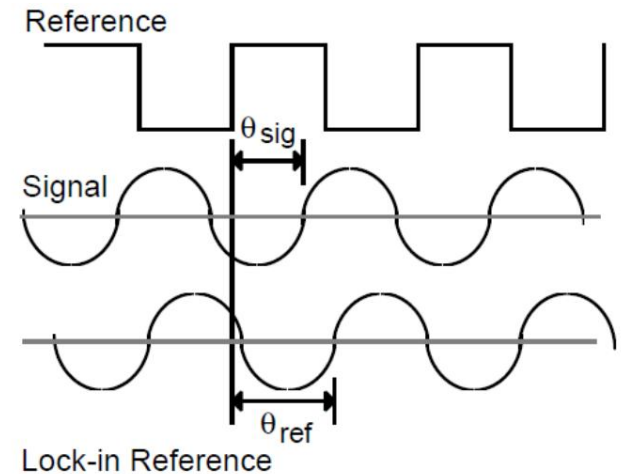
Sygnal na wyjściu lock-in'a:

$$\begin{aligned} V_{\text{psd}} &= V_{\text{sig}} V_r \sin(\omega_s t + \theta_{\text{sig}}) \sin(\omega_r t + \theta_{\text{ref}}) \\ &= \frac{1}{2} V_{\text{sig}} V_r \cos([\omega_s - \omega_r]t + \theta_{\text{sig}} - \theta_{\text{ref}}) - \\ &\quad \frac{1}{2} V_{\text{sig}} V_r \cos([\omega_s + \omega_r]t + \theta_{\text{sig}} + \theta_{\text{ref}}) \end{aligned}$$

Filtr dolnoprzepustowy eliminuje sygnał o częstości $\omega_s + \omega_r$.

Dla $\omega_r = \omega_s$ sygnał na wyjściu jest stały i największy dla różnicy faz równej zero.

$$V_{\text{psd}} = \frac{1}{2} V_{\text{sig}} V_r \cos(\theta_{\text{sig}} - \theta_{\text{ref}})$$

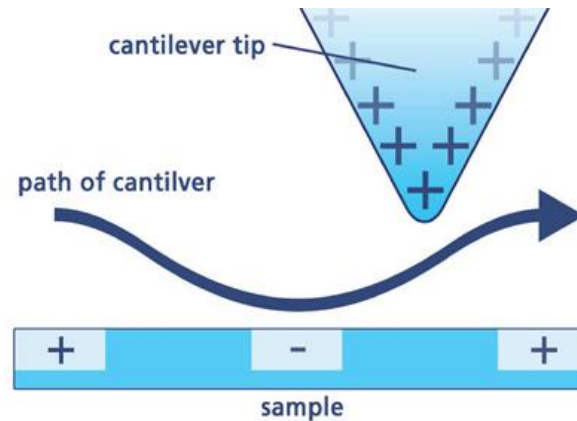


$$\sin \alpha \sin \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)]$$

Ustalamy położenie pokrętła PHASE SHIFT (przesunięcie fazowe), aby sygnał był jak największy.

AFM- mikroskop sił elektrostatycznych EFM

<https://www.parksystems.com/index.php/park-spm-modes/93-dielectric-piezoelectric/228-electric-force-microscopy-efm>



Pomiędzy ostrzem i próbką przykładane jest napięcie stałe. Dźwignia z ostrzem przesuwa się nad próbką i ugina góra/dół odwzorowując zarówno topografię jak i ładunek i potencjał na powierzchni. Sygnał topografii należy wyeliminować aby znaleźć rozkład potencjału na powierzchni.

AFM Park System umożliwia pomiar w trybie:

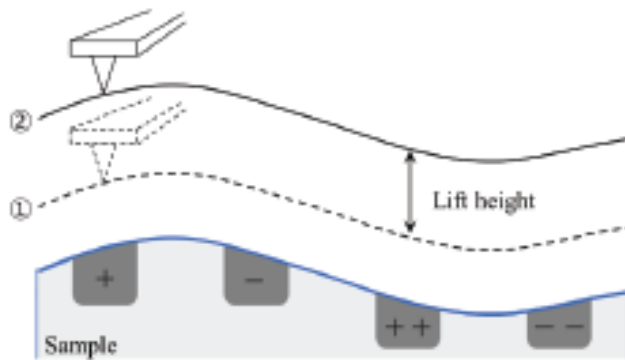
- Standard EFM,
- Enhanced EFM (jeden skan)
- Scanning Kelvin Probe Microscope (KPFM).

EFM standardowy i EFM jeden skan

Pomiędzy ostrzem powleczonym warstwą przewodzącą i próbką przykładane jest napięcie stałe.

Siły vdW: $F_{vdW} \sim r^{-6}$

Siły elektrostatyczne: $F_{el} \sim r^{-2}$



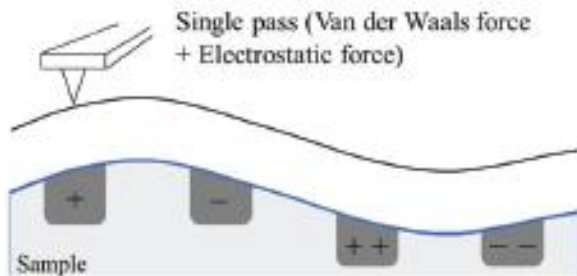
First pass (Van der Waals force)
Second pass (Electrostatic force)

AFM height (using lock-in 1, First pass)

EFM Amplitude (using lock-in 1, Second pass)

EFM Phase (using lock-in 1, Second pass)

**dwa skany
jeden lock-in**



Mechanical oscillation in resonance frequency for topography
+ Electrical tip bias in AC frequency for EFM signal

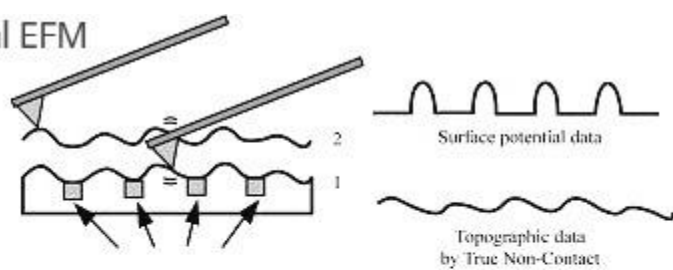
AFM height (using lock-in 1, Single pass)

EFM Amplitude (using lock-in 2, Single pass)

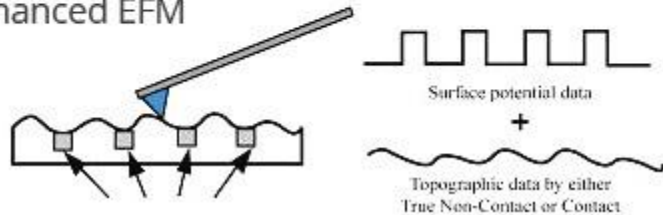
EFM Phase (using lock-in 2, Single pass)

**jeden skan
2 lock-in-y**

Conventional EFM



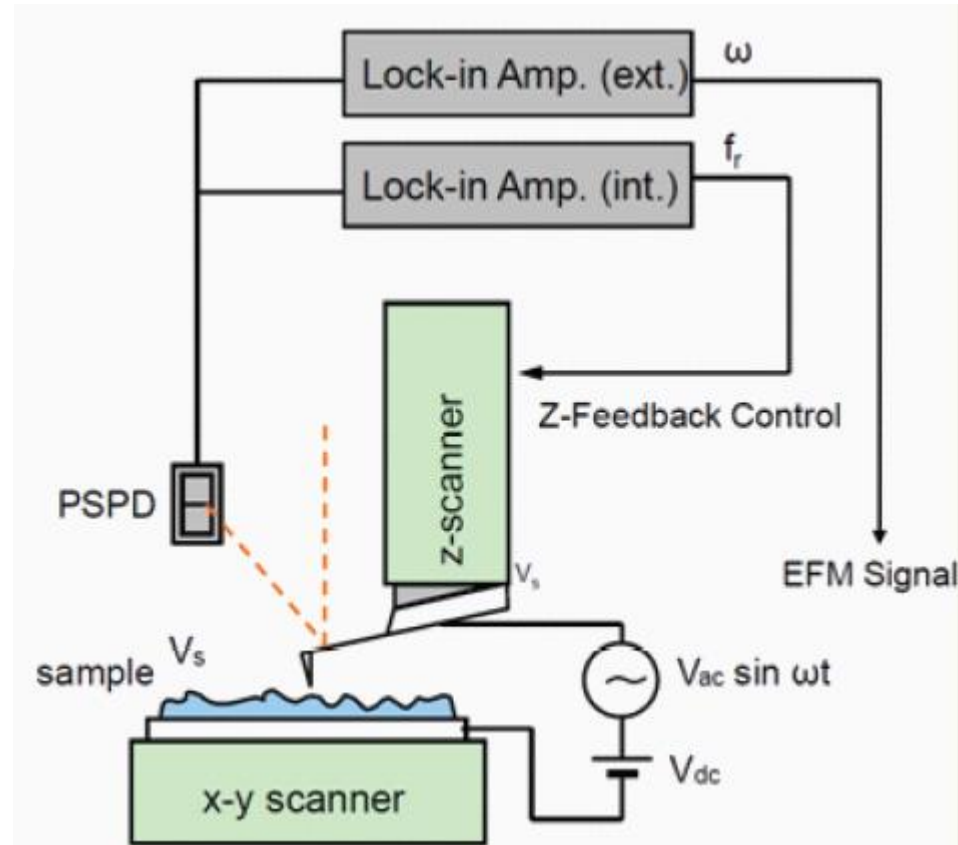
Park AFM Enhanced EFM



• EFM

Ostrze pokryte warstwą przewodzącą jest wprowadzane w drgania napięciem przemiennym o częstości bliskiej częstości rezonansowej. System piezo utrzymuje stałą odległość od próbki (lock-in wewnętrzny). Jednocześnie przykładane jest napięcie stałe V_{DC} . W trakcie skanowania zmienia się faza i amplituda drgań, które są mierzone przez lock-in zewnętrzny. Ten sygnał odwzorowuje potencjał powierzchniowy próbki.

EFM



EFM

Do dźwigni przykładane jest napięcie przemienne V_{AC} . Zakładając, że układ próbka-ostrze można zamodelować kondensatorem płaskim o pojemności C :

$$F_{es}(z) = -\frac{1}{2} \Delta V^2 \frac{dC(z)}{dz}$$

$$\Delta V = (V_S - V_{DC}) + V_{AC} \sin(\omega t)$$

V_S - potencjał powierzchniowy

$$F_{es}(z, t) = -\frac{1}{2} \frac{dC(z)}{dz} [(V_S - V_{DC}) + V_{AC} \sin(\omega t)]^2 \quad F_{DC} = -\frac{\partial C(z)}{\partial Z} \left[\frac{1}{2} (V_S - V_{DC})^2 \right]$$

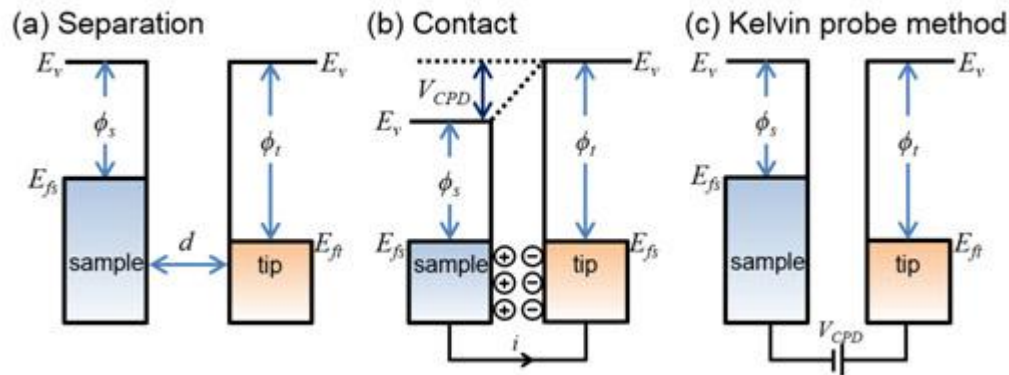
$$F_{\omega} = -\frac{\partial C(z)}{\partial Z} (V_S - V_{DC}) V_{AC} \sin(\omega t) \quad F_{2\omega} = -\frac{\partial C(z)}{\partial Z} \frac{1}{4} V_{AC}^2 [\cos(2\omega t) - 1]$$

Ugięcie dźwigni zależne jest od wszystkich członów równania $F_{es}(z, t)$.

c) Sygnał o częstotliwości 2ω zawiera informację o zmianie dC/dz , jeśli pomiar odbywa się przy $d = \text{const}$.

b) Sygnał o częstotliwości ω zawiera informację o dC/dz i V_S . Jeśli wyznaczono już dC/dz (z sygnału o częstotliwości 2ω) - można określić V_S .

Kontaktowa różnica potencjałów (CPD)



(a) materiały są odizolowane, (b) materiały są połączone kontaktem elektrycznym, (c) materiały są połączone kontaktem elektrycznym i do obwodu wprowadzamy dodatkowe napięcie V_b które niweluje kontaktową różnicę potencjałów V_{CPD} .

$$V_{CPD} = - \frac{\Phi_{tip} - \Phi_{sample}}{e}$$

KPFM

Znak V_{CPD} zależy od tego czy zewnętrzne napięcie jest przykładane do igły czy do próbki, ponieważ zmienia ich prace wyjścia.

Jeśli jest przykładane do próbki:

$$V_{CPD} = - \frac{\Phi_{tip} - \Phi_{sample}}{e}$$

$$V_{CPD}^{Sample} = \frac{\phi_{tip}}{-e} - \left(\frac{\phi_{Sample}}{-e} + V_{DC} \right) = V_{CPD} - V_{DC}$$

Jeśli jest przykładane do igły:

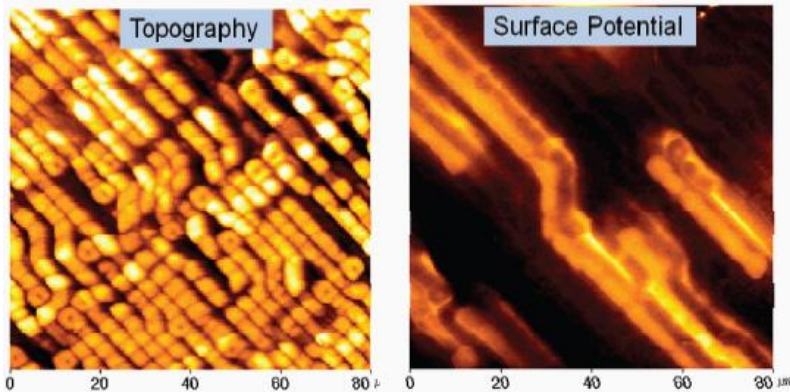
$$V_{CPD}^{Tip} = \left(\frac{\phi_{Tip}}{-e} + V_{DC} \right) - \left(\frac{\phi_{Sample}}{-e} \right) = V_{CPD} + V_{DC}$$

Kelvin Probe Force Microscope (KPFM)

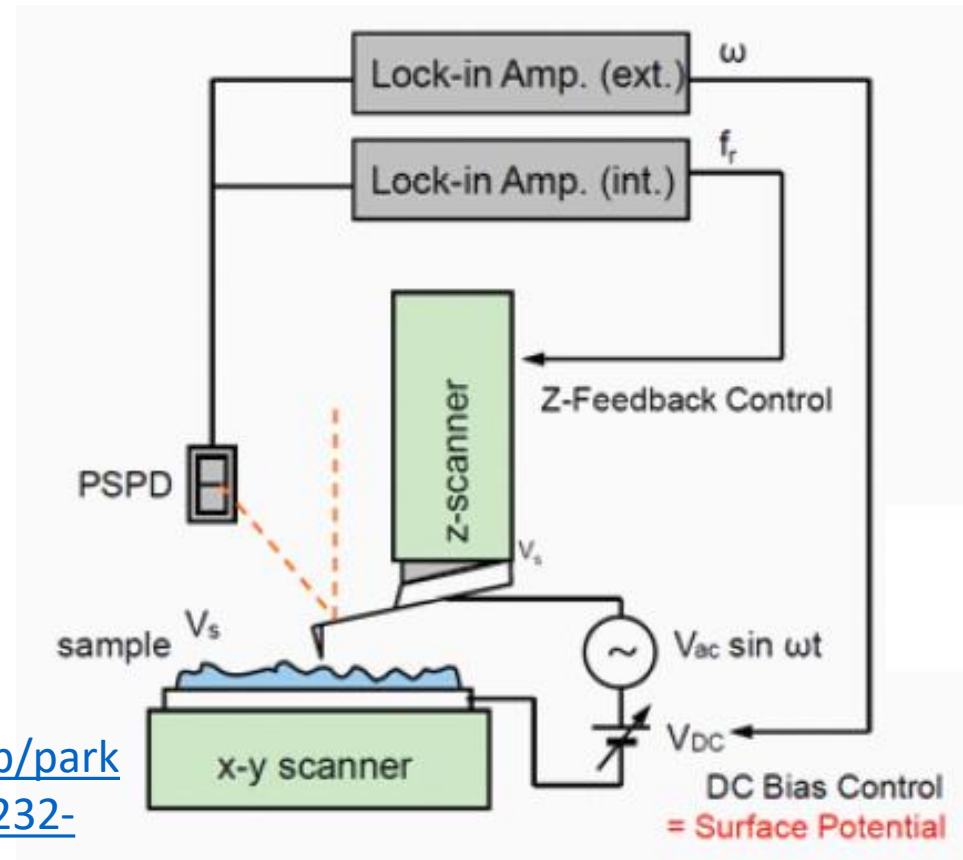
Napięcie stałe V_{DC} jest regulowane tak, aby wyzerować człon proporcjonalny do ω (metoda „null detection”)

$$F_{\omega} = -\frac{\partial C(z)}{\partial Z} (V_S - V_{DC}) V_{AC} \sin(\omega t)$$

$$\rightarrow V_S = V_{CPD}$$



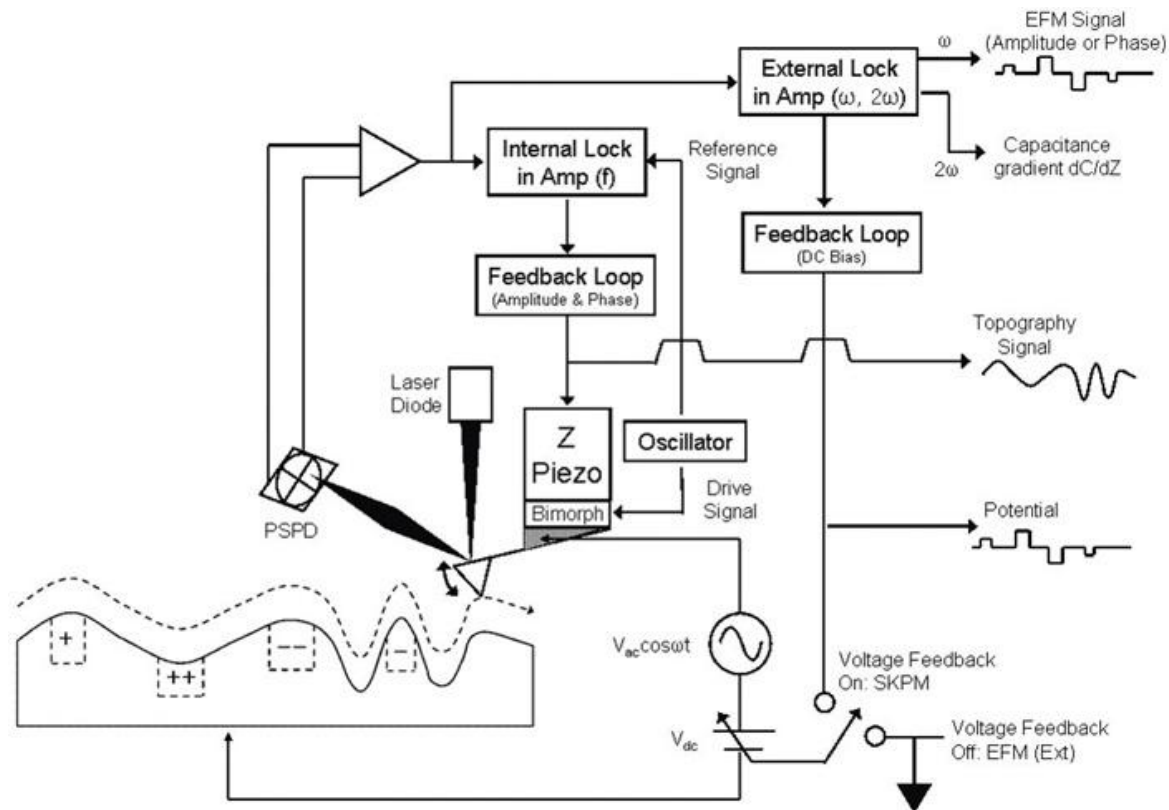
<https://www.parksystems.com/index.php/park-spm-modes/93-dielectric-piezoelectric/232-kelvin-probe-force-microscopy-kpfm>



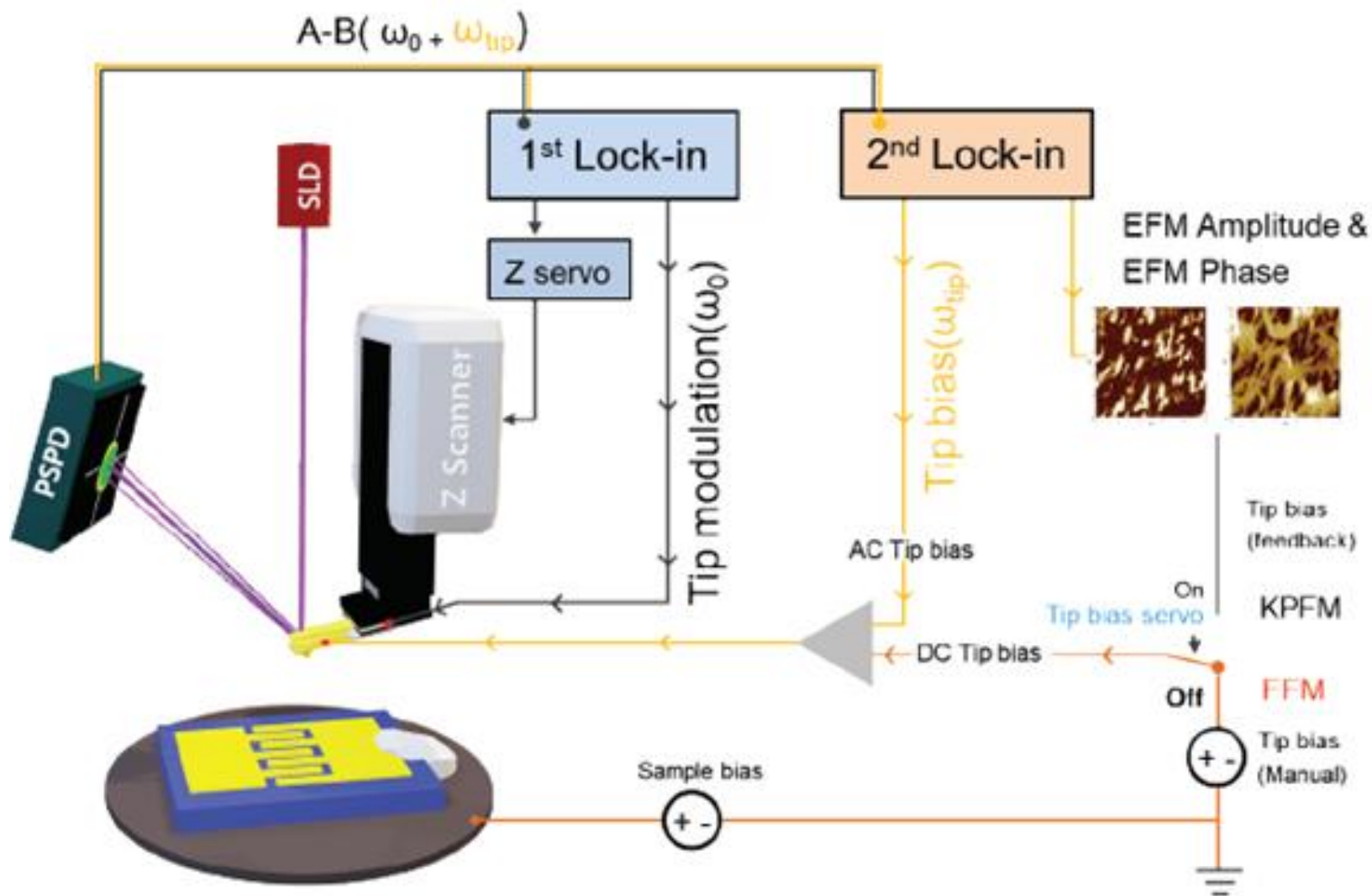
Praca w modzie bezkontaktowym. Dźwignia oscyluje z częstotliwością f . Do dźwigni przykładane jest napięcie przemiennie V_{AC} o częstotliwości ω i napięcie stałe V_{DC} . W pętli sprzężenia zwrotnego znajduje się detektor fazoczuły - lock-in, który poprzez Z piezo kontroluje stałą odległość ostrza od powierzchni próbki. Sygnał na jego wyjściu odwzorowuje topografię próbki. Z kolei na wyjściu zewnętrznego lock-in'a otrzymuje się sygnał EFM i gradient pojemności.

Częstotliwość $\omega < f$ a więc obydwa sygnały nie zakłócają się wzajemnie.

EFM i KPFM



Do pobudzania drgań ostrza stosuje się bimorf – czyli układ dwóch połączonych mechanicznie płytek piezoelektrycznych z metalowymi elektrodami. Przez elektrody doprowadzone jest napięcie przemiennie, w taki sposób, aby odkształcenie płytek było przeciwne (np. rozszerzanie-kurczenie). W efekcie odkształcenie bimorfu jest znacznie większe niż odkształcenia jego składników.



EFM i KPFM - podsumowanie

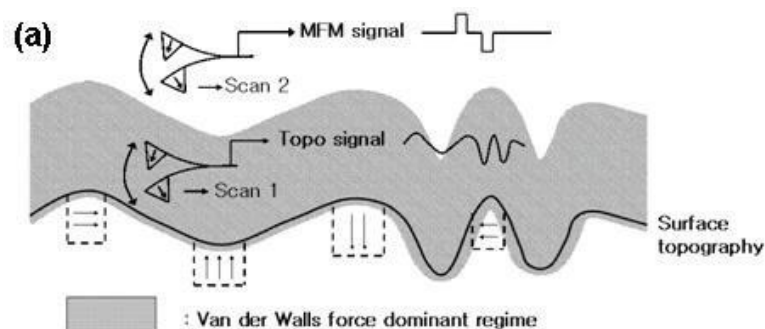
- EFM

Mikroskop pracuje w modzie bezkontaktowym dynamicznym. Ostrze pokryte warstwą przewodzącą jest wprawiane w drgania napięciem przemiennym o częstotliwości bliskiej częstotliwości rezonansowej (f). System piezo utrzymuje stałą odległość od próbki (lock-in wewnętrzny). Jednocześnie przykładane jest napięcie przemienné V_{AC} o częstotliwości $\omega < f$ i stałe V_{DC} . W trakcie skanowania zmienia się faza i amplituda drgań, które są mierzone przez lock-in zewnętrzny. Ten sygnał odwzorowuje potencjał powierzchniowy próbki.

- KPFM

J.w. ale przykładane jest napięcie stałe V_{DC} , które kompensuje kontaktową różnicę potencjału V_{CPD} . Jeśli nastąpi kompensacja, sygnał na wyjściu lock-in'a będzie równy zeru. Pomiar polega na utrzymaniu zerowego sygnału na wyjściu lock-in'a w pętli sprzężenia zwrotnego (DC bias control). Przykładane napięcie stałe zapewniające ten warunek odwzorowuje kontaktową różnicę potencjałów.

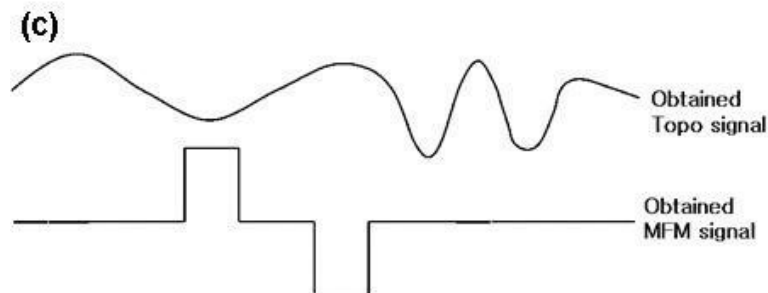
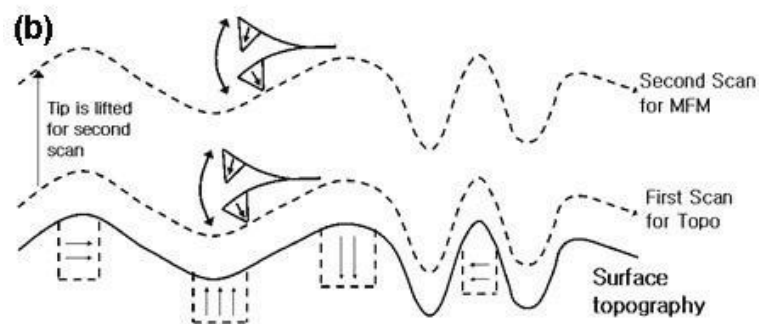
Pomiar pola magnetycznego (MFM)



Ostrze pokryte warstwą ferromagnetyka.
Próbka magnetyczna.

Metoda pomiaru:

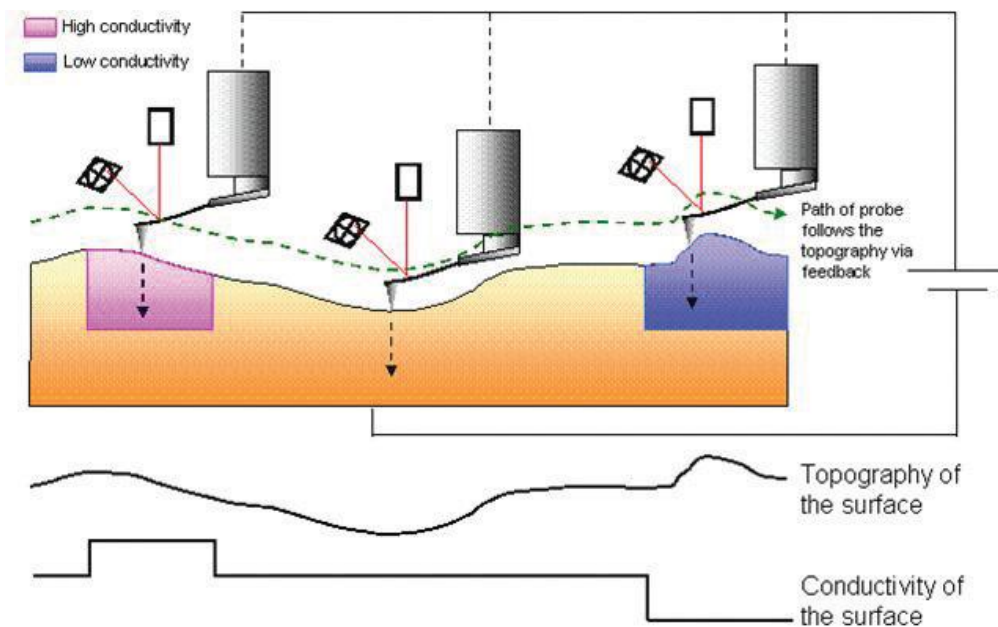
- Zasięg oddziaływań
- Dwa skany



Conductive FM

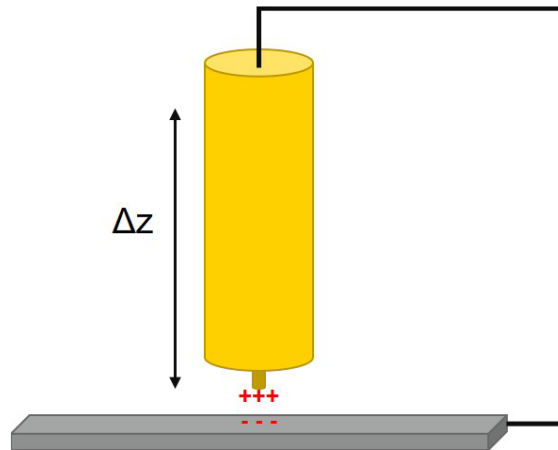
Praca w trybie kontaktowym ze stałą siłą (stałe ugięcie).

Ostrze jest pokryte warstwą przewodzącą (Au, Pt), pomiędzy ostrze i próbkę przykładane jest napięcie stałe. Mierzony jest prąd płynący między próbką a ostrzem, podobnie jak w STM.



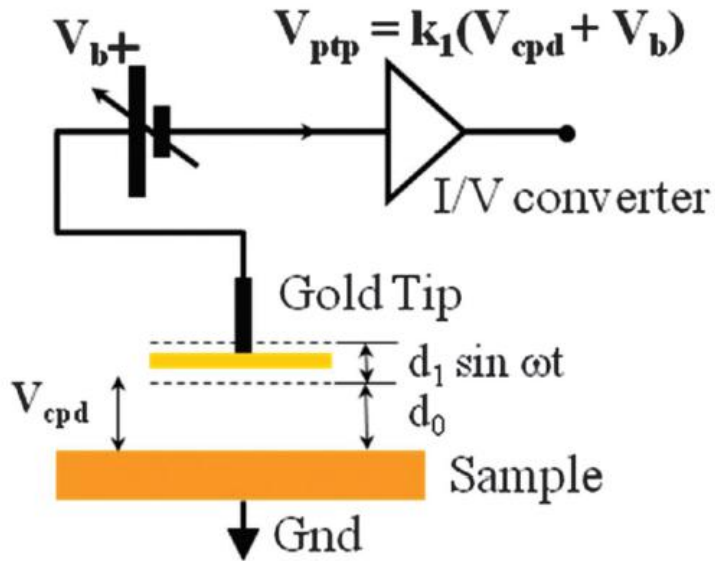
System SKP5050 firmy KPTechnology

Sonda Kelvina pozwala na bezkontaktowy, niedestrukcyjny pomiar różnicy pracy wyjścia (lub kontaktowej różnicy potencjału powierzchniowego dla niemetalu, CPD) między przewodzącą próbką i drgającą igłą sondy. Podobnie jak w KPFM, metoda opiera się na utworzeniu kondensatora, którego jedną okładką jest badany materiał, a drugą okładką jest igła sondy. Różnica polega na sposobie wyznaczania kontaktowej różnicy potencjałów, CPD. Jest to metoda off-null detection.



Igła o średnicy 2mm pokryta stopem złota w modzie CPD drga z częstotnością 70Hz i amplitudą równą ok. 0.2mm w średniej odległości ok. 1mm od powierzchni próbki.

Idea metody KP



Wibrujące ostrze pobudzone jest do drgań (częstości akustyczne). Ostrze i próbka stanowią 2 płasko równoległe okładki kondensatora. Kiedy ostrze wibruje, w obwodzie elektrycznym zaczyna płynąć prąd przemienny.

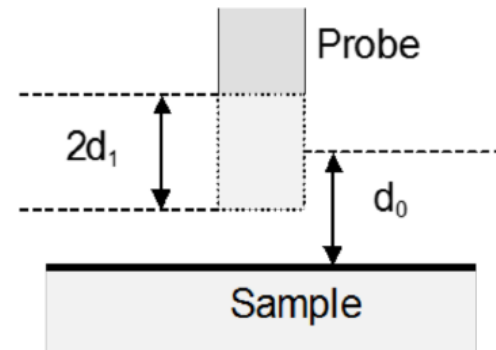
$$V_{CPD} = - \frac{\Phi_{tip} - \Phi_{sample}}{e}$$

Pojemność igła-próbka jest dana wzorem:

$$C_K(t) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d(t)},$$

Odległość między drgającą igłą i próbką (d_0 – średnia odległość nieruchomej igły):

$$d(t) = d_0 + d_1 \sin(\omega t),$$



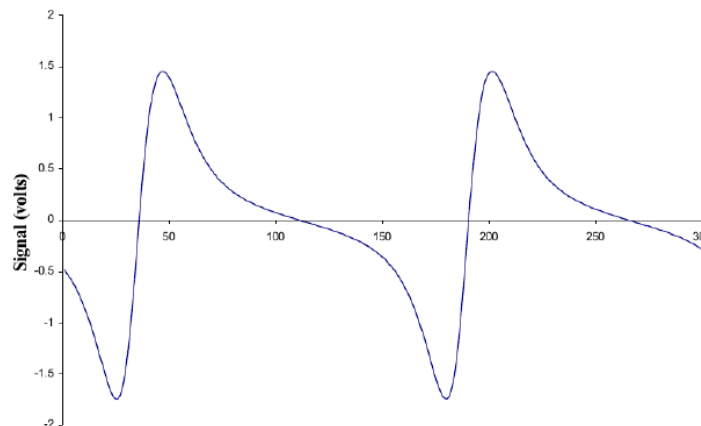
Idea metody KP

$$Q_s = (V_{CPD} + V_b)C_k$$

$$I_k(t) = \frac{dQ_s}{dt} = (V_{CPD} + V_b) \frac{dC_k}{dt}$$

W układzie mierzony jest prąd, ale sygnał jest przetwarzany na napięcie:

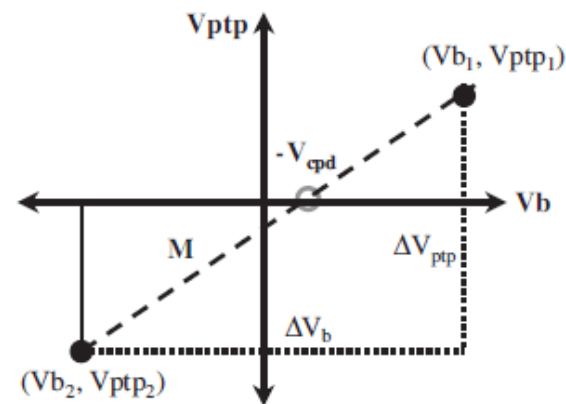
$$V_{ptp} \propto (V_{CPD} + V_b)C_0\omega \frac{d_1}{d_0} \sin(\omega t + \varphi)$$



$$V_{ptp} \cong 3.25V \quad d_1/d_0 \simeq 0.7.$$

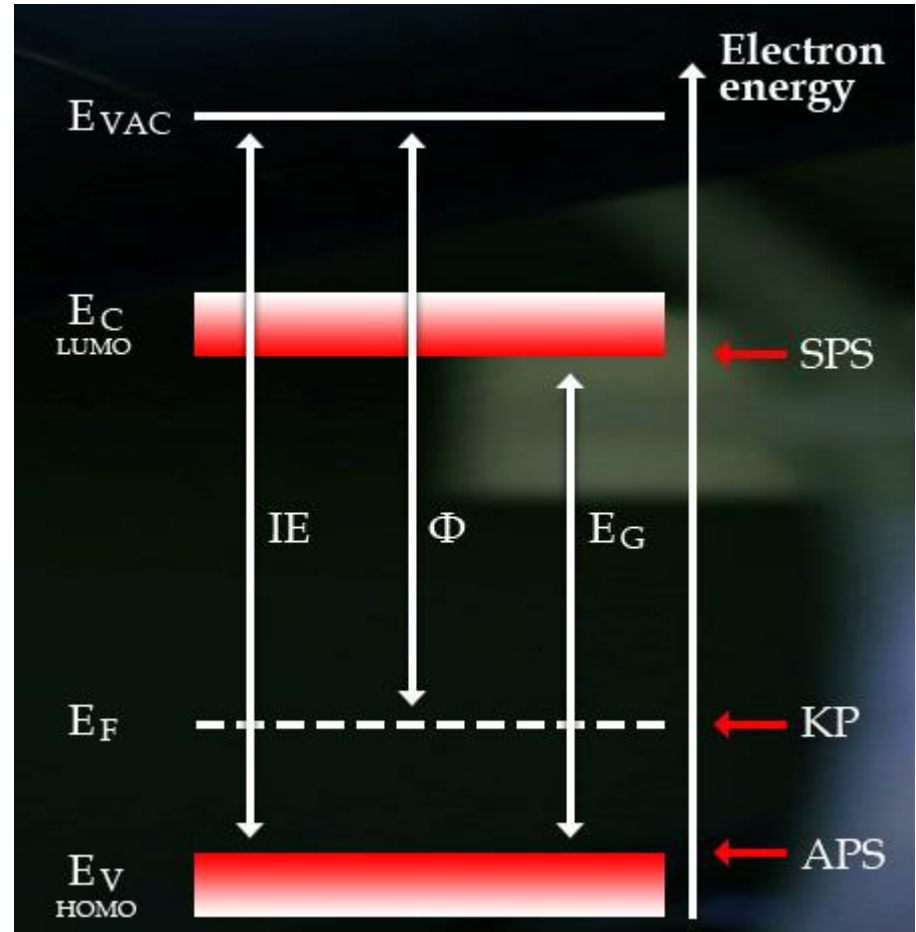
- Dla $V_{CPD} = -V_b$, $V_{ptp} = 0$ – metoda null-detection
- Zależność $V_{ptp} \sim V_b$ jest liniowa –metoda off-null detection

Z zależności $V_{ptp} \sim V_b$ można wyznaczyć metodą regresji kontaktową różnicę potencjałów dokładniej aniżeli z równości $V_{CPD} = -V_b$.



KP

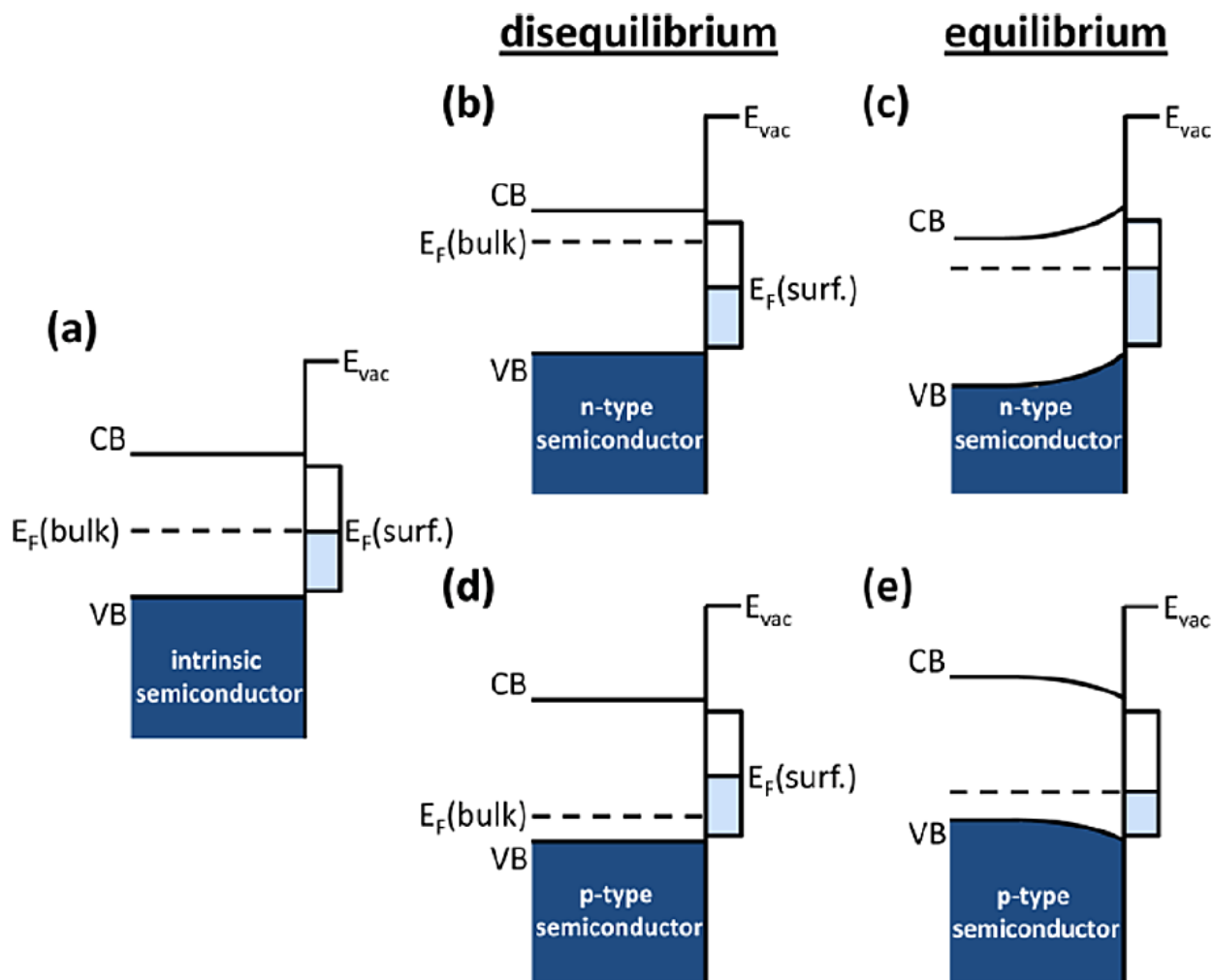
- **KP** – Kelvin probe – wyznaczenie pracy wyjścia metali lub położenia poziomu Fermiego niemetalu
- **SPV** – Surface Photovoltage – określenie typu przewodnictwa
- **Surface Photovoltage Spectroscopy** przerwa wzbroniona, położenie poziomów defektowych
- **APS** – Ambient Pressure Photoemission Spectroscopy – krawędź pasma walencyjnego /HOMO



SPV – próbka jest oświetlana światłem z lampy halogenowej, mierzona jest różnica CPD przed i po oświetleniu

SPS – próbka jest oświetlana światłem monochromatycznym; zdejmowana jest zależność CPD od długości fali

Stany powierzchniowe



$$n = n_i \exp(E_i - E_F) / kT$$

$$p = n_i \exp(E_F - E_i) / kT$$

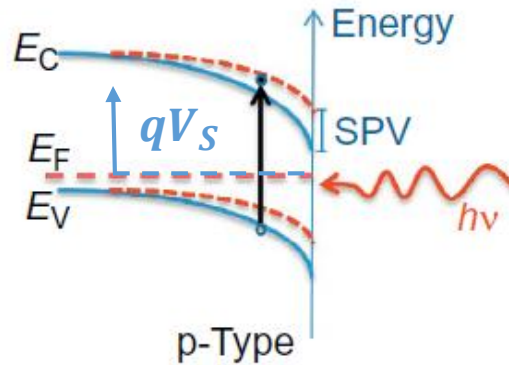
W typie p na powierzchni gromadzą się ładunki dodatnie, w typie n – na powierzchni gromadzą się ładunki ujemne.

SPV

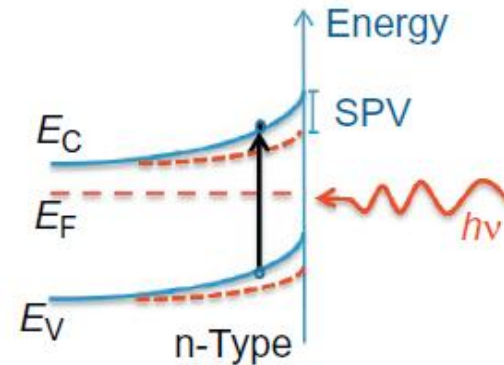
$$SPV = V_{s \text{ oświetlone}} - V_{s \text{ ciemne}}$$

$$2V - 5V = -3V$$

$$E_{ph} > E_g$$



$$-2V - (-5V) = 3V$$



W typie p potencjał V_s jest dodatni (na powierzchni gromadzą się ładunki dodatnie) w typie n – ujemny (na powierzchni gromadzą się ładunki ujemne).

Elektrony poruszają się do powierzchni, dziury - do wnętrza. Zagięcie pasm maleje i pojawia się sygnał SPV. Kiedy $E_{ph} = E_g$, sygnał SPV jest największy i ujemny w typie p.

Elektrony poruszają się do wnętrza, dziury - do powierzchni. Zagięcie pasm maleje i pojawia się sygnał SPV. Kiedy $E_{ph} = E_g$, sygnał SPV jest największy i dodatni w typie n.

Światło o energii $E_{ph} > E_g$ powoduje zmniejszenie zagięcia i pojawia się sygnał SPV. Znak SPV mówi, czy mamy do czynienia z półprzewodnikiem typu p czy n. W typie p potencjał powierzchniowy maleje w typie n odwrotnie.

SPV

$$SPV = V_{s \text{ oświetlone}} - V_{s \text{ ciemne}}$$

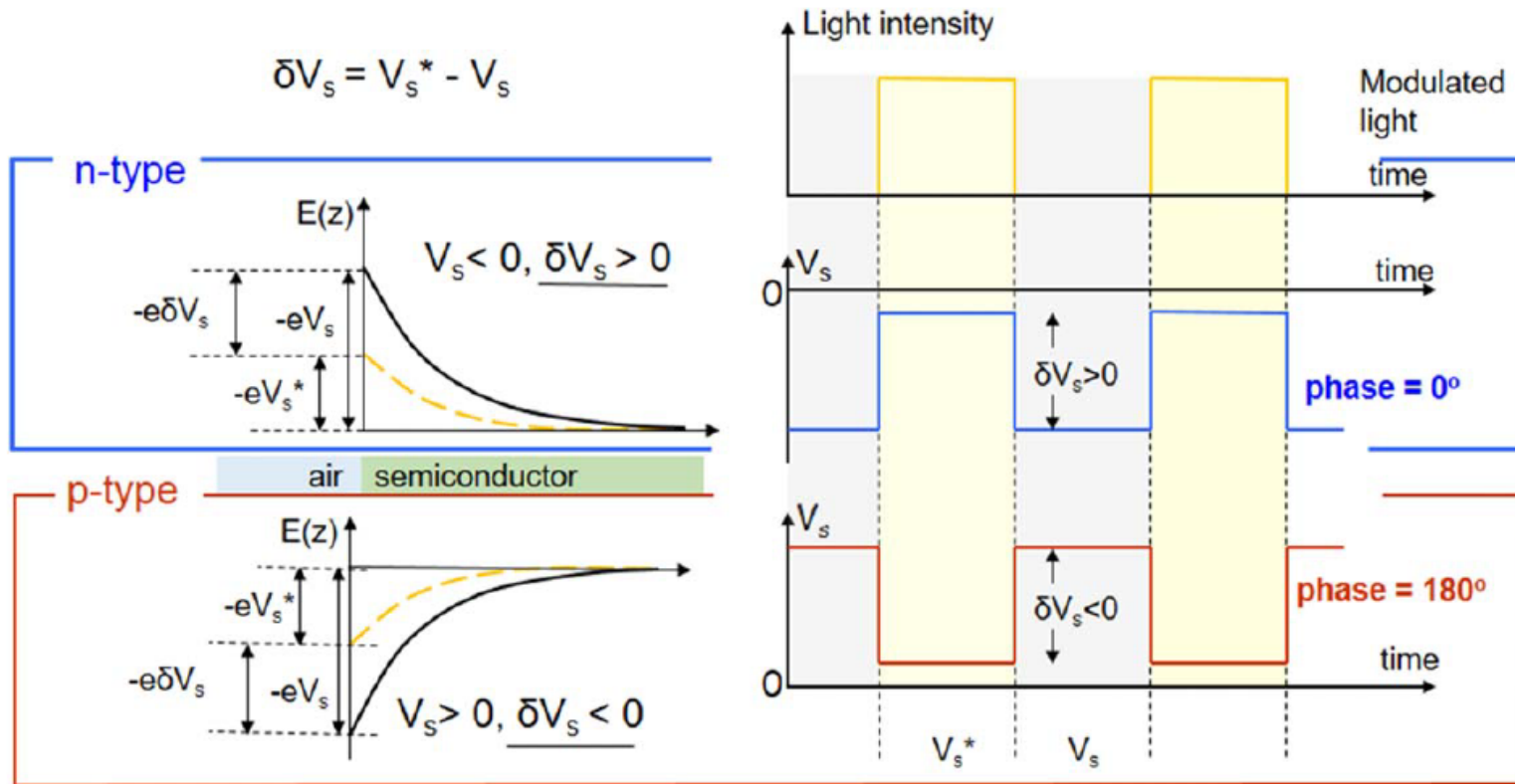


Figure 6. Left: Surface band bending in dark (solid lines) and under illumination (dashed lines) of the conduction band edge in n-type (up) and p-type (down) semiconductors under depletion; Right: Surface potential as a function of time in the case of n-type and p-type semiconductor compared to the light excitation pulses in the ideal case where no phase delay exists.

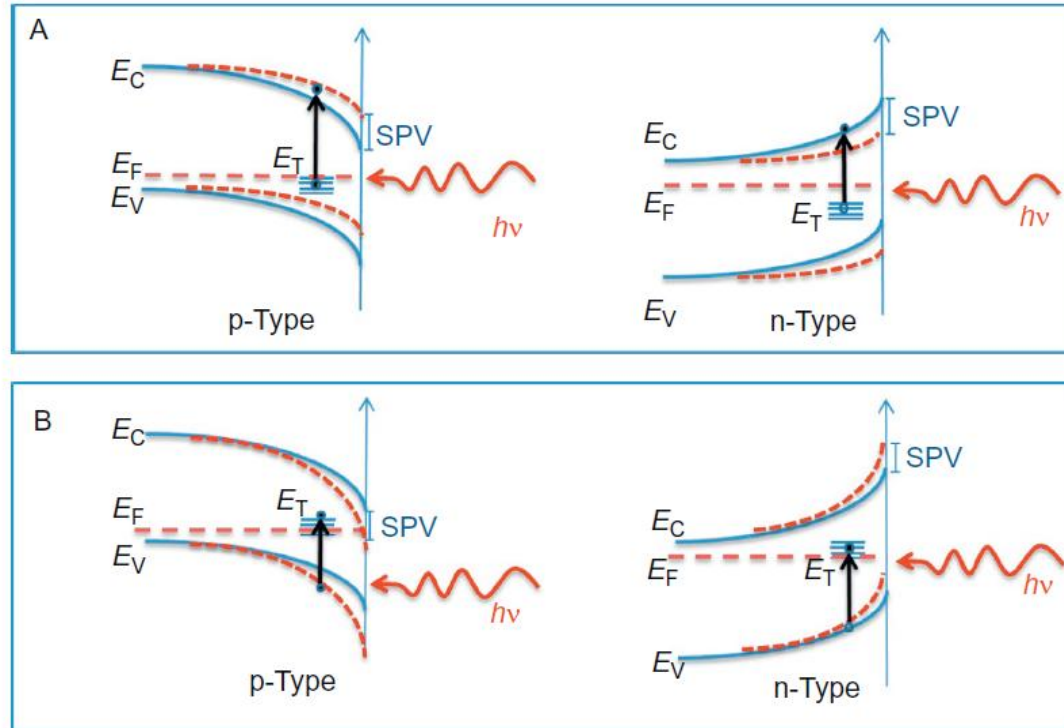
SPV

$$SPV = V_{s \text{ oświetlone}} - V_{s \text{ ciemne}}$$

$$h\nu > E_C - E_T$$

$$E_{ph} < E_g$$

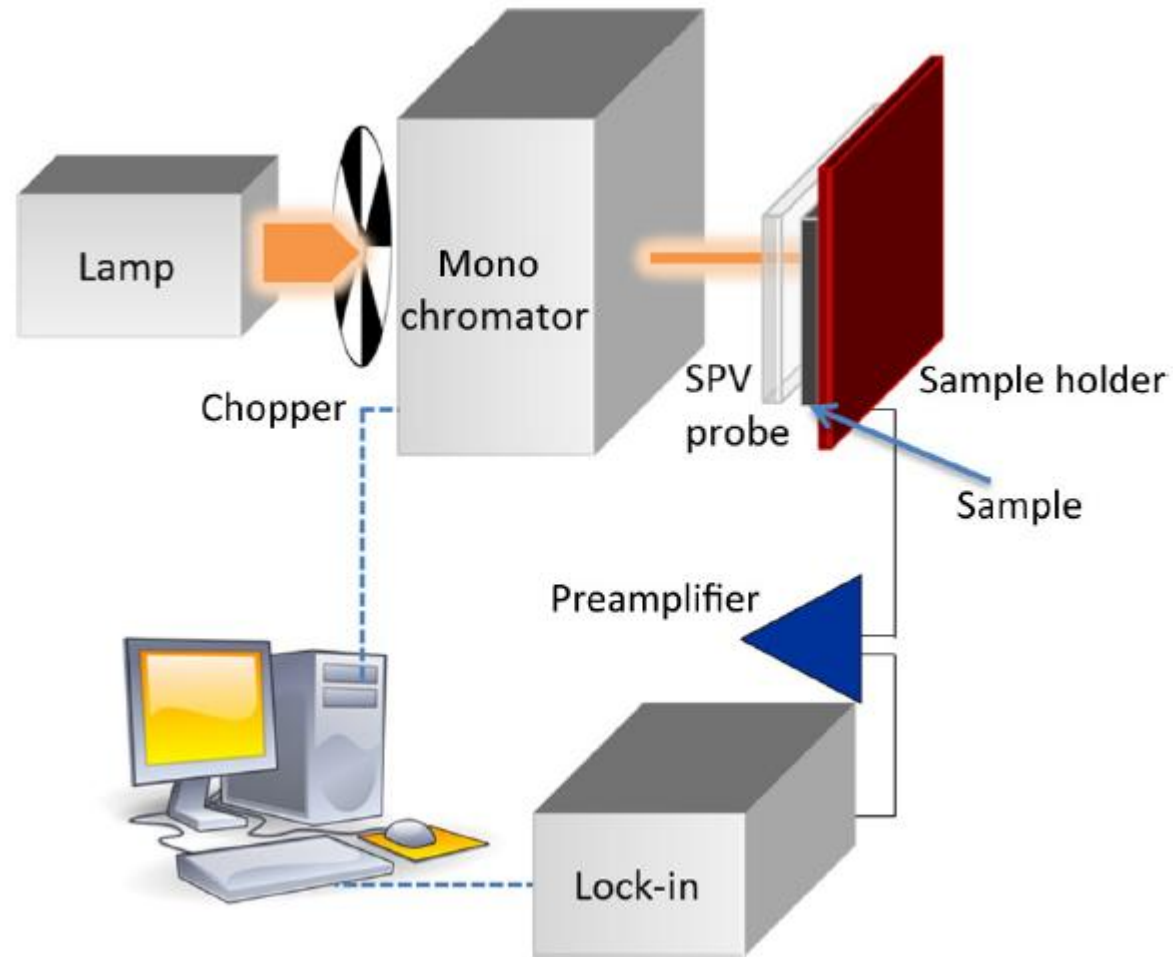
$$h\nu > E_T - E_V$$

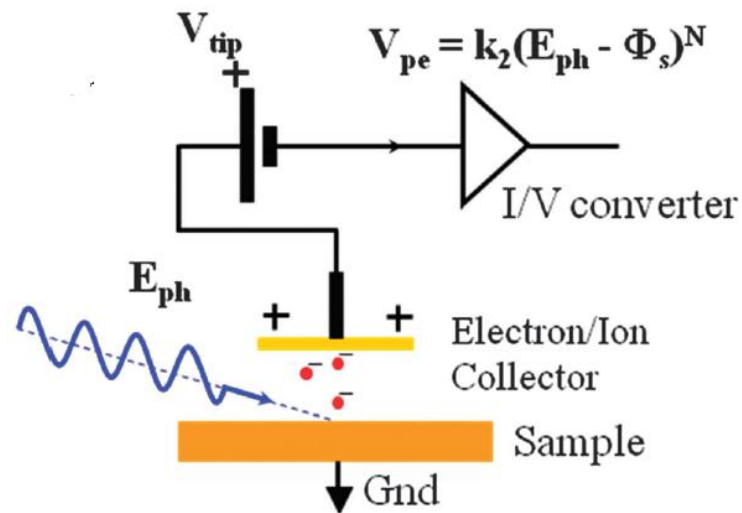


- Przejście elektronu z poziomu E_T do pasma przewodnictwa zarówno w typie p jak i n skutkuje zmniejszeniem zagięcia pasm co powoduje odpowiednio wzrost i spadek sygnału SPV.
- Natomiast przejście elektronu z pasma walencyjnego na poziom E_T spowoduje odwrotny efekt (większe zagięcie pasm). W efekcie sygnał SPV odpowiednio zmniejszy się w typie p i wzrośnie w typie n.

SPS - Surface Photovoltage Spectroscopy

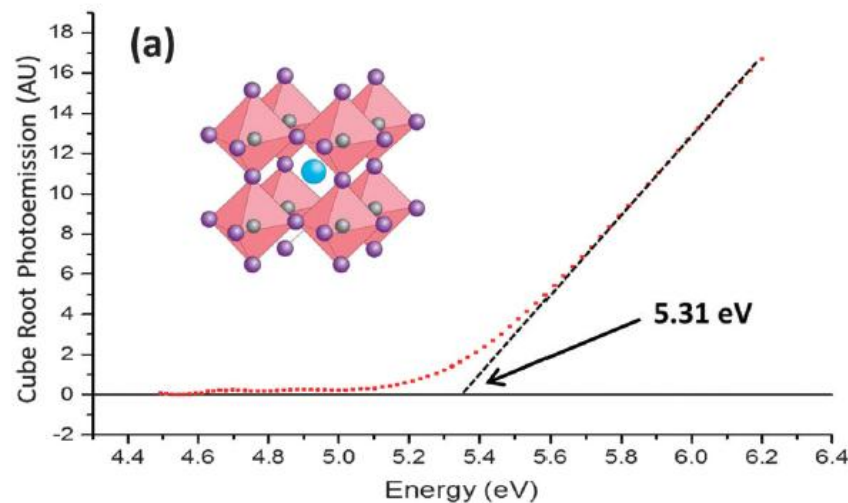
spektroskopia fotonapięcia powierzchniowego





APS – Ambient Pressure Photoemission Spectroscopy

Fotony wybijają elektrony z powierzchni próbki, jeśli ich energia jest równa co najmniej energii krawędzi pasma walencyjnego lub poziomowi HOMO. Aby mierzyć prąd fotoelektronowy konieczna jest próżnia, bo droga swobodna elektronów w powietrzu jest rzędu $1\mu m$. Jeśli pomiar prowadzi się w normalnych warunkach, elektrony jonizują ujemnie powietrze w pobliżu próbki – powstają jony O_2^- , OH^- i N_2^- . Jony ujemne podążają do igły naładowanej dodatnio – ich droga swobodna jest na tyle duża, że docierają do igły i płynie prąd. Napięcie na wyjściu konwertera jest proporcjonalne do $\sqrt[3]{E_{ph} - \Phi_s}$.

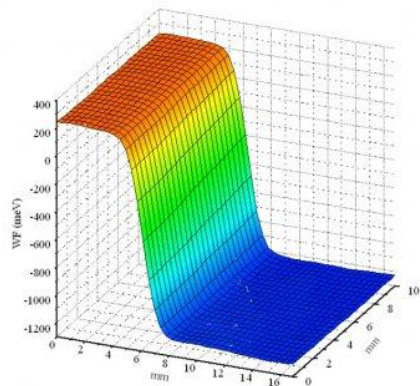


APS dla $CH_3NH_3PbI_3$ na podłożu FTO

Probing the energy levels of perovskite solar cells via Kelvin probe and UV ambient pressure photoemission spectroscopy†

J. R. Harwell,^a T. K. Baikie,^{ab} I. D. Baikie,^b J. L. Payne,^c C. Ni,^c J. T. S. Irvine,^c G. A. Turnbull^{a*} and I. D. W. Samuel^{a*}

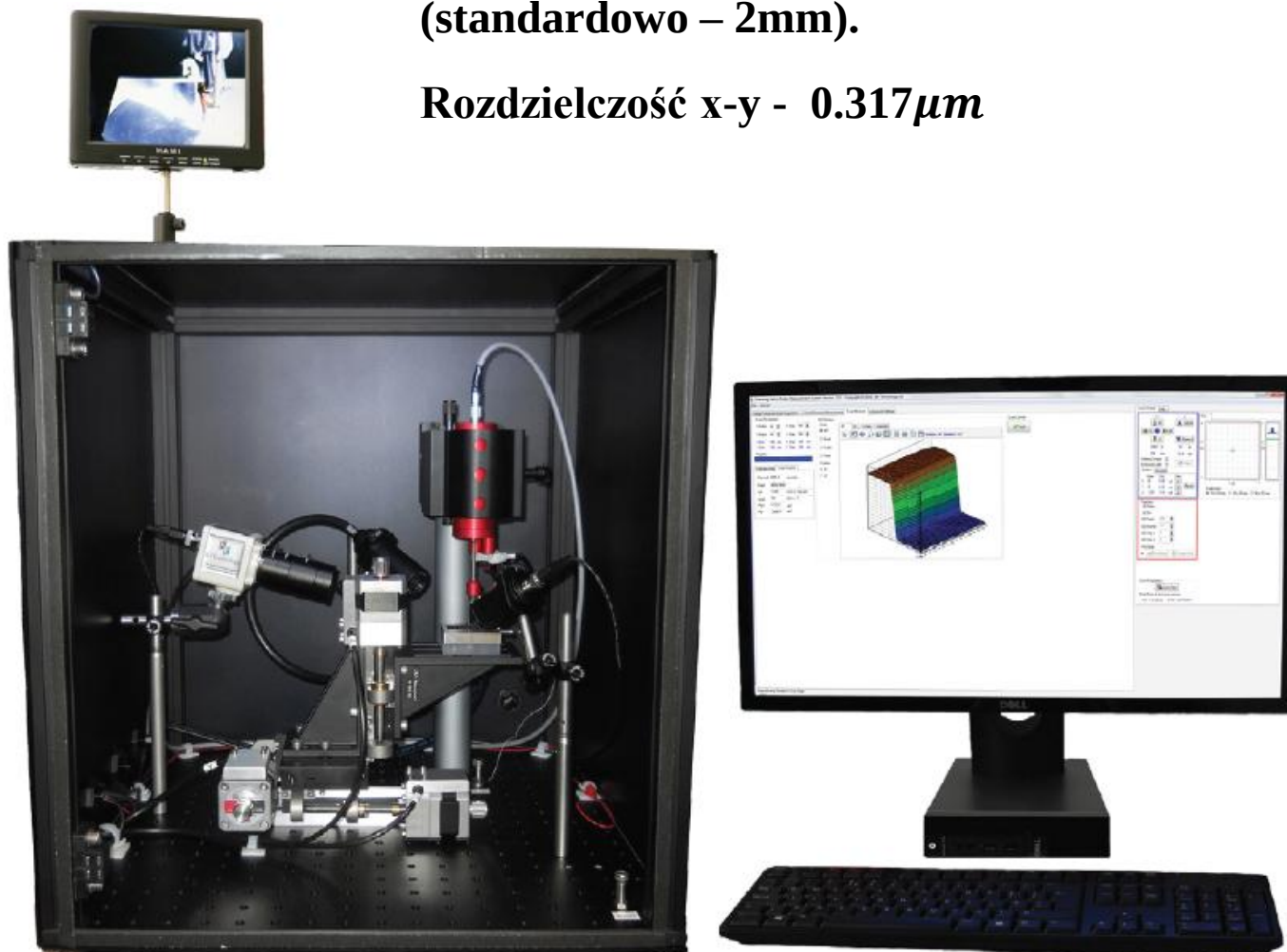
DOI: 10.1039/c6cp02446g



SKP5050

Układ umożliwia pracę w trybie skanowania z rozdzielczością równą średnicy igły (standardowo – 2mm).

Rozdzielczość x-y - $0.317\mu m$



Pomiar odbicia, transmisji, czułości spektralnej, EQE i IQE

Bentham

Nanowoltomierz lock-in

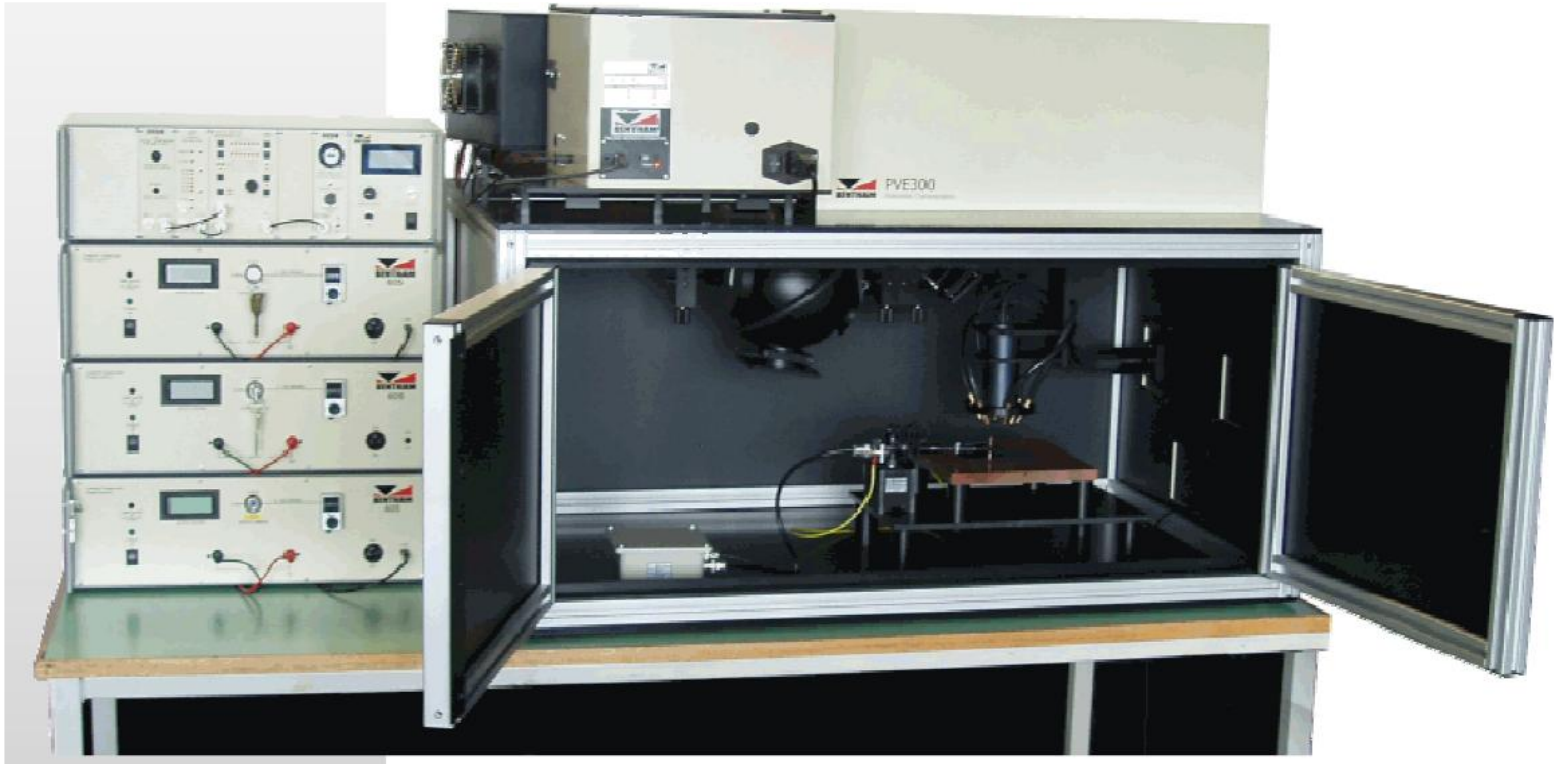
Transformator

Wzmacniacz
prądowy

Wzmacniacz lock-in



Bentham PVE300



Responsivity

External Quantum Efficiency (EQE),

Reflectance: total and diffuse

Internal Quantum Efficiency (IQE),

Pomiar EQE

$$EQE(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{\varphi(\lambda)q}$$

$$\varphi_{ph}(\lambda) = \frac{I_{ph}^{ref}(\lambda)}{EQE^{ref}(\lambda)q}$$

$$EQE(\lambda) = EQE^{ref}(\lambda) \frac{I_{ph}(\lambda)}{I_{ph}^{ref}(\lambda)}$$

EQE z polaryzacją

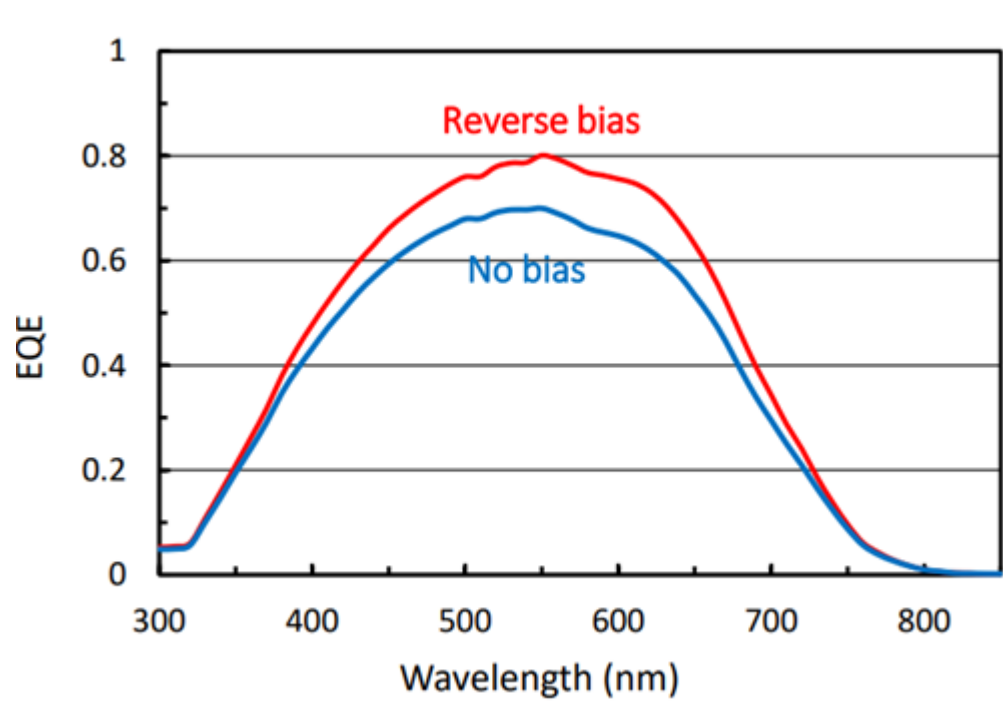
- Napięciem

W kierunku przewodzenia – wzrost prądu dyfuzyjnego – spadek EQE

W kierunku zaporowym – wzrost prądu unoszenia – nośniki szybciej docierają do elektrod - wzrost EQE

- Oświetleniem

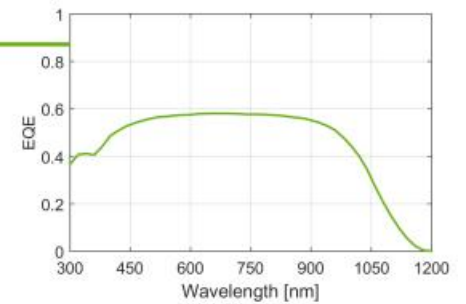
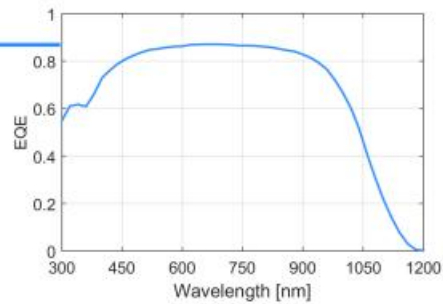
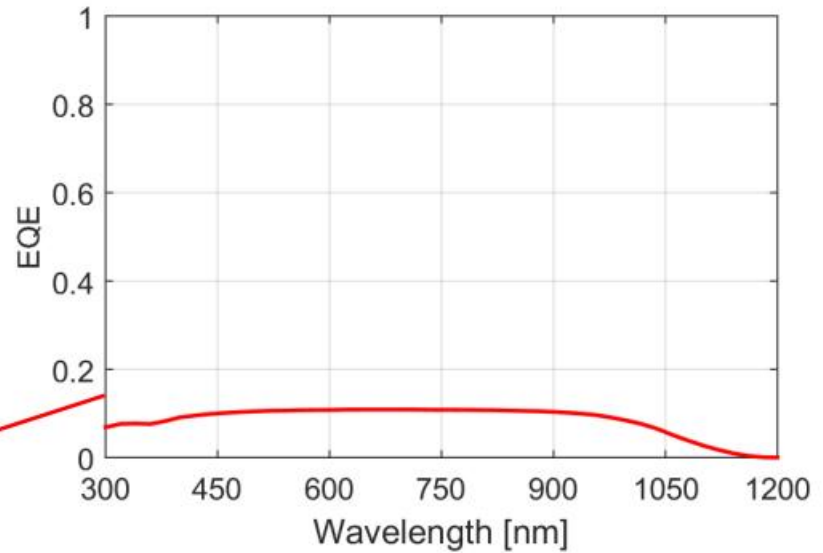
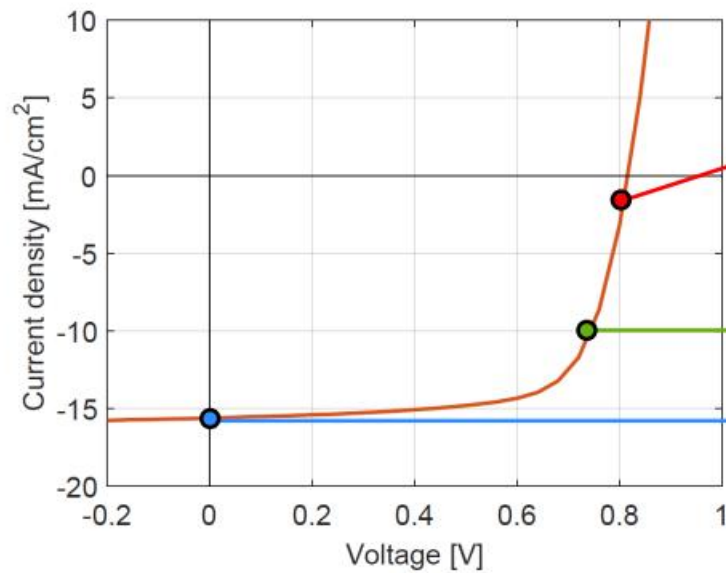
Ma na celu pomiar EQE w warunkach symulowanego oświetlenia światłem słonecznym



Kierunek przewodzenia

Bias voltage

JV curve



Współczynnik transmisji

Natężenie wiązki na głębokości z : $I(z) = I_0(1 - R)e^{-\alpha z}$

Natężenie światła, które zostało zaabsorbowane:

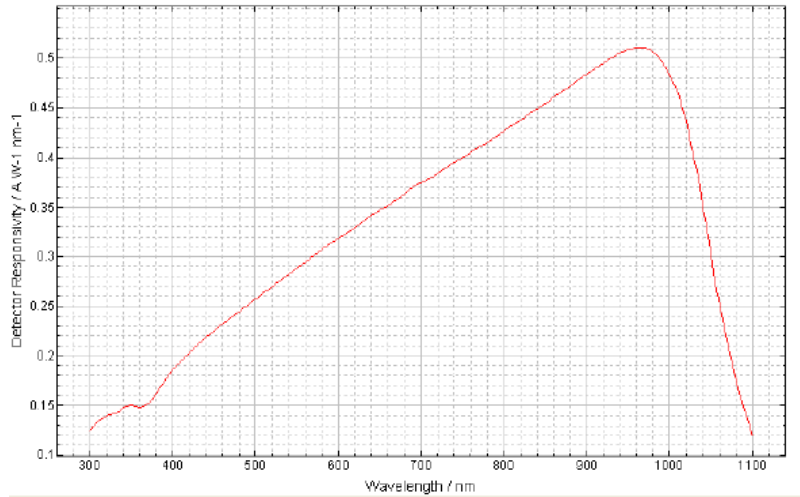
$$I_A = I_0(1 - R) - I_0(1 - R)e^{-\alpha z} = I_0(1 - R)(1 - e^{-\alpha z})$$

Jeśli uwzględnić współczynnik odbicia od tylnej ścianki:

$$I_T = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha z} \quad \Rightarrow \quad T = \frac{I_T}{I_0} = (1 - R)^2 e^{-\alpha z}$$

I_0 mierzymy detektorem kalibrowanym

Transmittance, Reflectance, Responsivity, EQE, IQE



Prawo Lamberta-Beera:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}$$

Przy założeniu, że współczynnik odbicia R od przedniej i tylnej ścianki jest taki sam przy przejściu przez ośrodek o grubości z , współczynnik transmisji T jest równy:

$$T = \frac{I_T}{I_0} = (1 - R)^2 e^{-\alpha z}$$

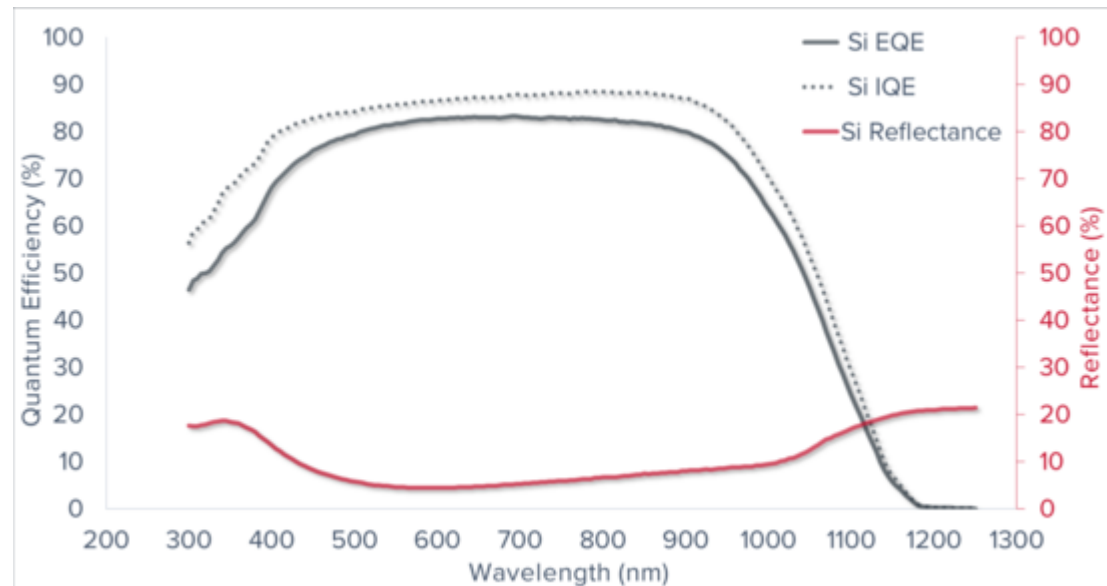
$$Resp(\lambda) = \frac{I_f}{P_\lambda} \left[\frac{A}{Wnm} \right]$$

$$Resp(\lambda) = \frac{q\lambda}{hc} EQE(\lambda) \left[\frac{A}{Wnm} \right]$$

$$Resp = \frac{\lambda(nm)}{1240} EQE$$

Po uwzględnieniu odbicia

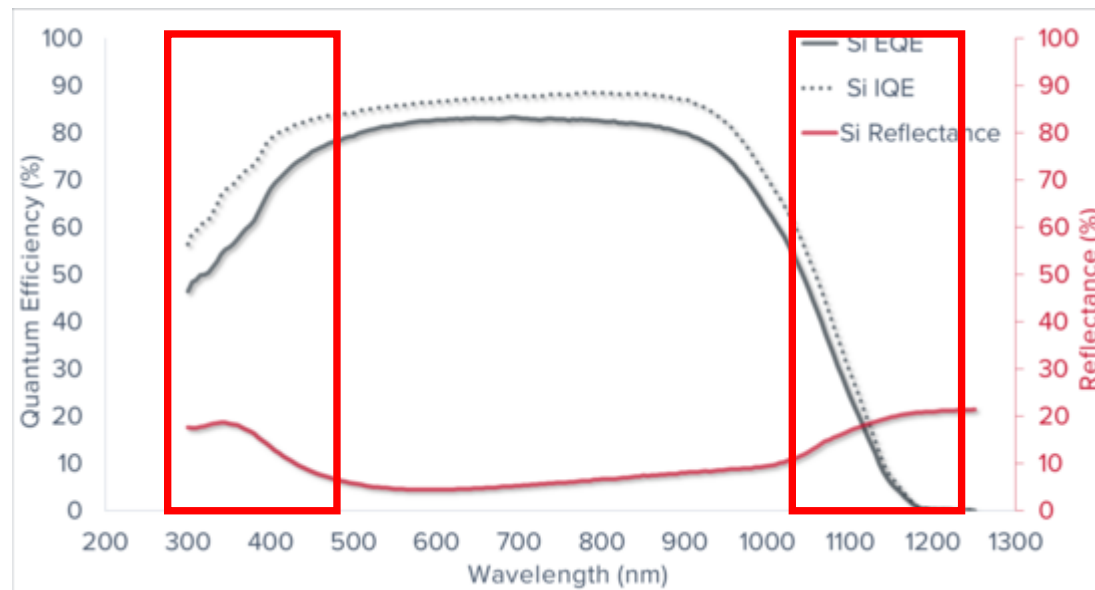
$$IQE = \frac{EQE}{1 - R}$$



Straty EQE

Fale krótkie – fotony są absorbowane zanim dotrą do warstwy absorbera.

Fale długie – głębokość penetracji jest większa od grubości absorbera. Fotony opuszczają absorber zanim zostaną zaabsorbowane.



EQE - przykład

Figure 1: Schematic view of a p-i-n cell

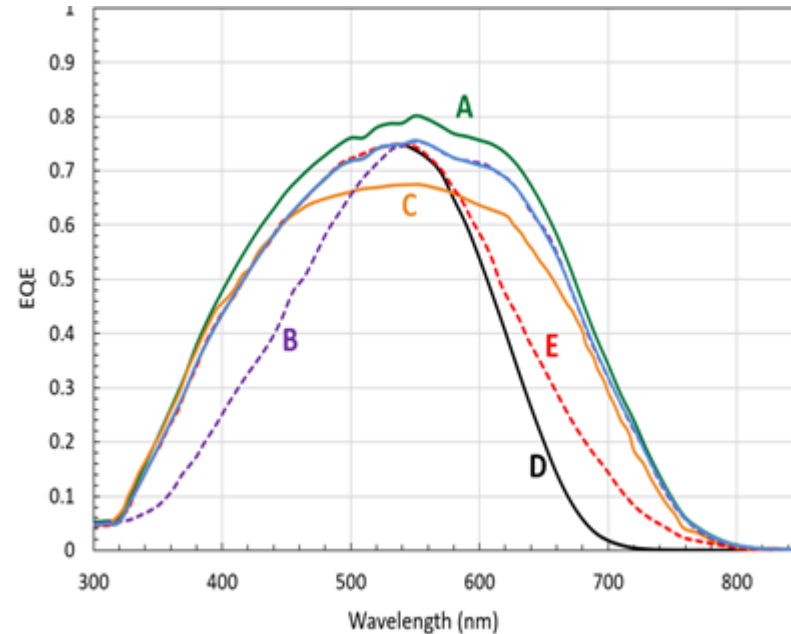
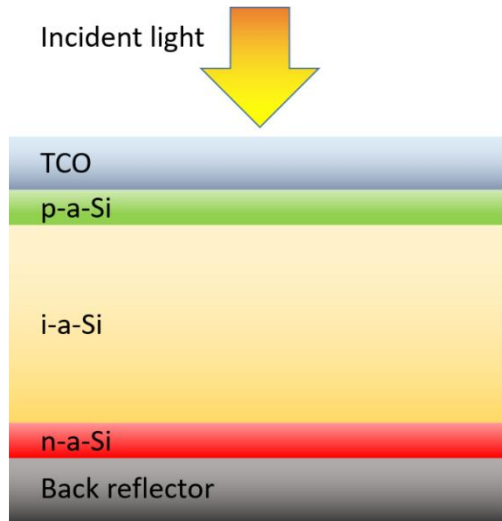


Figure 2: EQE curves of various p-i-n cells under varying condition

Niebieski wykres – wyjściowa EQE dla tej diody.

A – EQE zmierzona przy polaryzacji zaporowej

B – grubość obszaru p jest większa

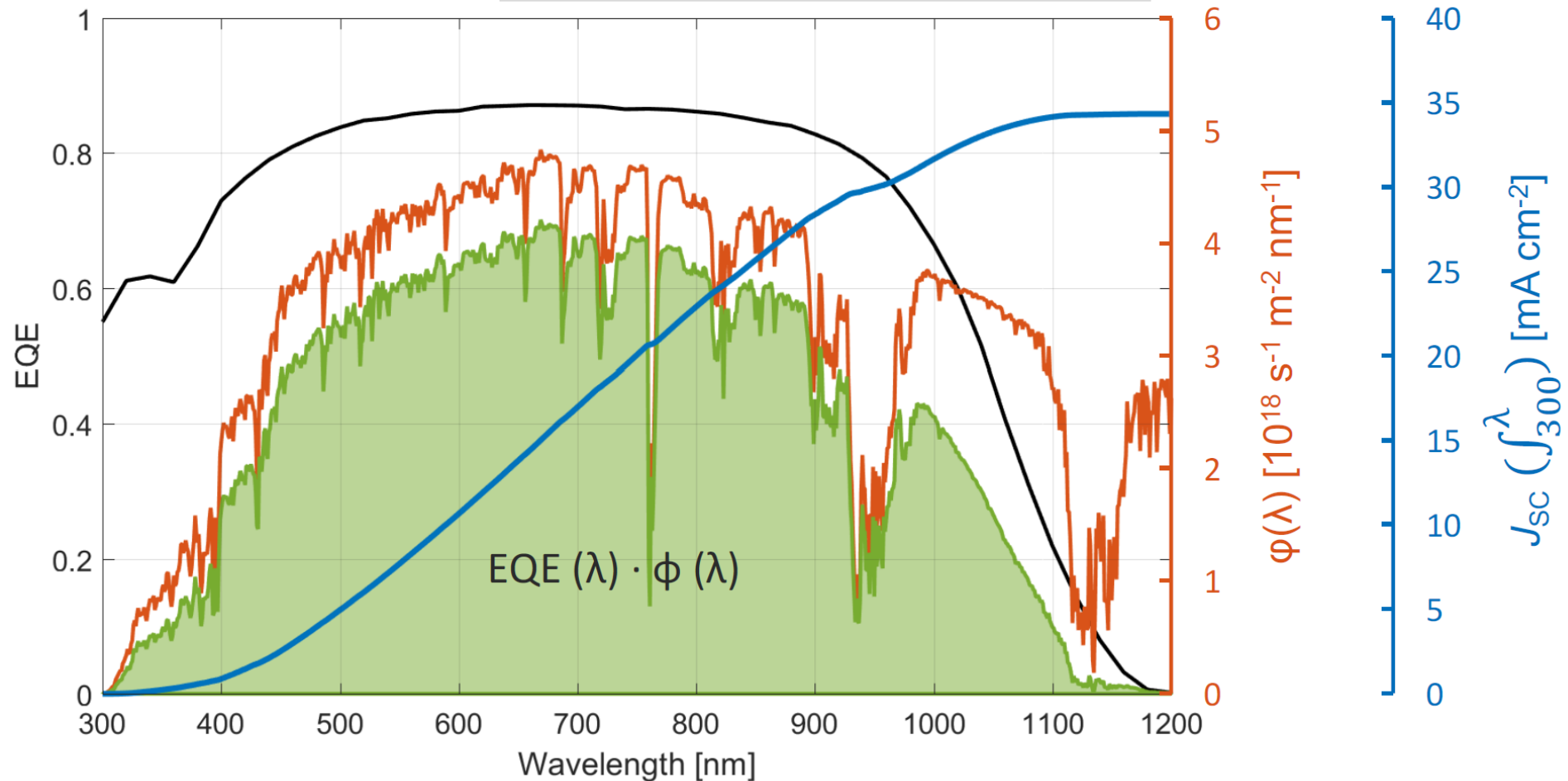
C – degradacja właściwości elektrycznych absorbera

D – absorber zastąpiono materiałem o szerszej przerwie wzbronionej

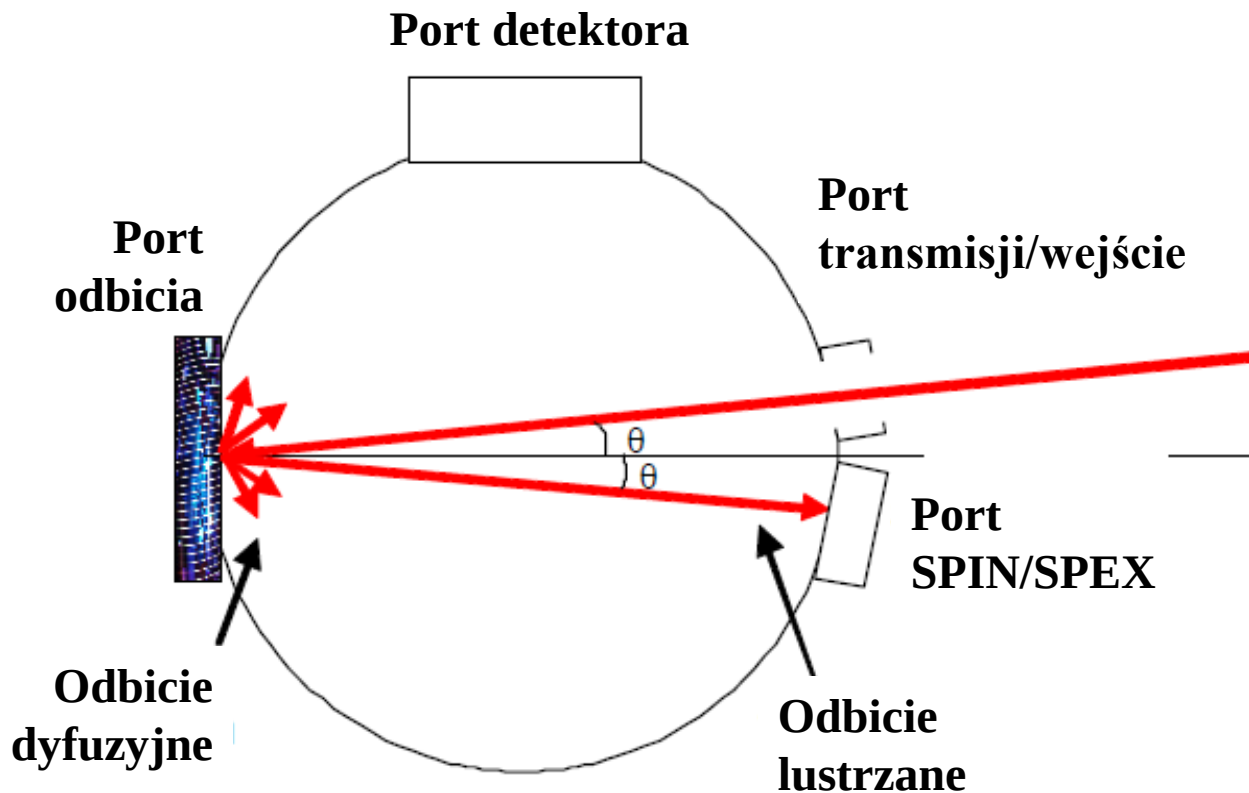
E – grubość warstwy n jest większa

Jak wyznaczyć prąd zwarcia z EQE ?

$$J_{SC} = -q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} EQE(\lambda) \phi_{ph}^{AM1.5}(\lambda) d\lambda$$



Pomiar odbicia - kula całkująca



Port SPIN/SPEX

specular included – całkowite odbicie, lustrzane i dyfuzyjne. Do portu mocowana jest biała płytka.

specular excluded – odbicie dyfuzyjne. Do portu mocowana jest płytka pochłaniająca światło.

Odbicie dyfuzyjne

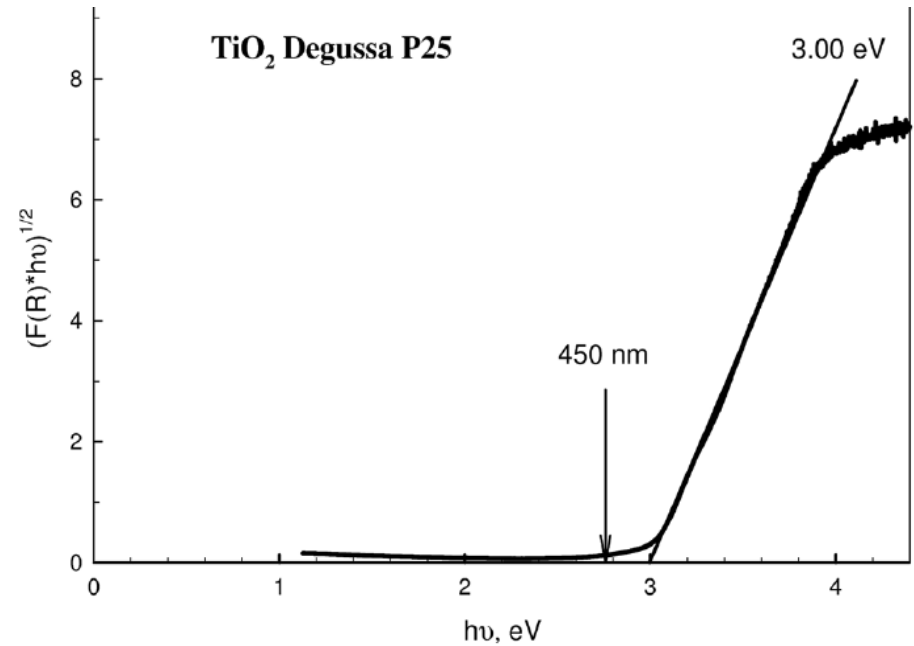
$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g),$$

$n = 2$ – dozwolone przejścia skośne

$n = 1/2$ – dozwolone przejścia proste

Funkcja Kubelka-Munk

$$F_{KM}[R_d(h\nu)] = \frac{[1 - R_d(h\nu)]^2}{2R_d(h\nu)} = \frac{\alpha(h\nu)}{S}$$

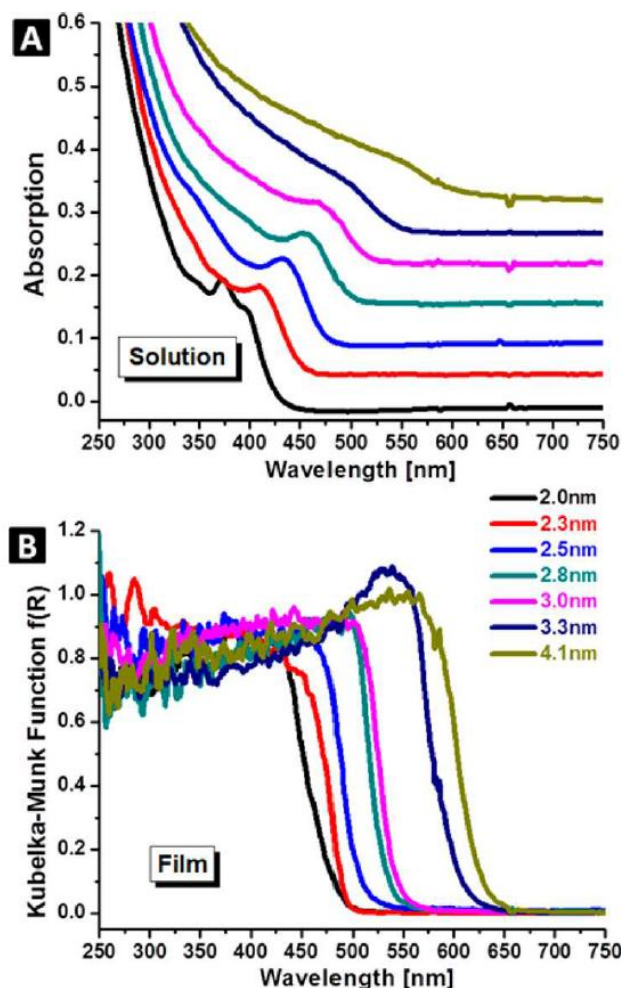


Wykres Tauca

SCIENTIFIC REPORTS | (2018) 8:9607 | DOI:10.1038/s41598-018-28045-1

$$(h\nu F_{KM}[R_d(h\nu)])^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Odbicie dyfuzyjne



$$F_{\text{KM}}[R_d(h\nu)] = \frac{[1 - R_d(h\nu)]^2}{2R_d(h\nu)} = \frac{\alpha(h\nu)}{S}$$

$$(h\nu F_{\text{KM}}[R_d(h\nu)])^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Figure 2. (A) Absorption spectra of CdSe QDs dispersions in water and (B) diffuse reflectance spectra of CdSe QDs films. QD diameters obtained by the Weller approach are shown in the legend⁵³ and in Table 1 together with other photophysical data.