1 Vorbereitung

1.1 Theoretischer Hintergrund

1.1.1 Bändermodell

Die quantenmechanischen Energiezustände in einem Kristall lassen sich mit dem so genannten Bändermodell beschreiben. In einem konstanten Potential lassen sich Elektronen mit ebenen Wellen mit quadratischer Dispersionsrelation beschreiben. Im periodischen Potential der im Gitter angeordneten Atomrümpfe interferieren die ebenen Wellen mit den am Potential gestreuten. Am Rande der Brioullin Zonen entsteht konstruktive Interferenz und es entstehen stehende Wellen. Für stehende Wellen gibt es zwei phasenverschobene Lösungen mit gleicher kinetischer Energie. Die Gesamtenergie ist für die beiden Lösungen unterschiedlich aufgrund von unterschiedlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten im hohen bzw. niedrigen Potential. An den Rändern der Brillouin Zonen kommt es also zu Energiebereichen, in denen es keine Lösungen für die Wellenfunktion gibt.
Außerdem ist die Gruppengeschwindigkeit einer stehenden Welle:

$$0 = v \propto \frac{\partial E}{\partial k_x}$$

die Steigung geht also am Zonenrand gegen 0 und es entsteht das bekannte Bandzonenschema.

1.1.2 Generation und Rekombination von Ladungsträgern

Elektrisch Leitfähig ist ein Kristall nur, wenn das oberste besetzte Band unvollständig besetzt ist, da dann eine beliebig kleine Energie ausreicht, um Elektronen an der Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen zu transportieren. Ist das oberste Band bei T=0 voll besetzt, hat der Kristall keine endliche Leitfähigkeit. Bei höheren Temperaturen kann die Bandlücke durch termische Anregung überwunden werden. Deshalb werden Materialien mit einer Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband, die kleiner ist, als 4 eV, Halbleiter genannt.

Die temperaturabhängige Besetzungswahrscheinlichkeit ist gegeben durch die Fermiverteilung, die Fermienergie des Kristalls ausreichend weit entfernt von erlaubten Zuständen liegt durch eine Maxwellverteilung genähert werden kann.

Im Gleichgewicht ergibt sich die Leitfähigkeit dann zu:

$$\sigma_0 = e \cdot (n_0\mu_n + p_0\mu_p)$$

mit den Beweglichkeiten mu und den Ladungsträgerkonzentrtionen n_0 für Elektronen im Leitungsband bzw. p_0 für Löcher im Valenzband:

$$n_0 = N_C \cdot \exp(-(E_C - E_F)/k_BT)$$
$$p_0 = P_V \cdot \exp((E_V - E_F)/k_BT)$$

mit effektiven Zustandsdichten N bzw. P, Energie der unteren Leitungsbandkante E_C und der Energie der oberen Valenzbandkante E_V.

Außer durch thermische Anregungen kann die Energie die zur Überwindung der Bandlücke notwendig ist, auch durch Lichteinstrahlung erzeugt werden. Die so erzeugten Überschussladungsträger fallen nach einer charakteristischen Rekombinationszeit wieder in den Grundzustand.

Nach Beginn der Bestrahlung stellt sich nach kurzer Zeit ein anderer Gleichgewichtszustand, der vom eingestrahlten Licht und der Rekombinationszeit abhängt. Näherungsweise wird angenommen, dass sich die Zahl der Gleichgewichtsladungsträger hierbei nicht ändert, so dass für die Gesamtzahl der Ladungsträger gilt:

$$n = n_0 + \Delta n$$
$$p = p_0 + \Delta p$$

Analog zur Gleichgewichtsleitfähigkeit wird eine Überschussleitfähigkeit definiert:

$$\Delta\sigma = e \cdot (\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p)$$

Die Gesamtleifähigkeit ergibt sich zu:

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma$$

Bei Bestrahlung mit der Intensität I ergeben sich bei berücksichtigung nur linearer Effekte die Generationsraten

$$R_n = R_p = \beta \cdot k \cdot I$$

mit dem Absorptionskoeffizienten k des Kristalls und der Quantenausbeute β.

Im gleichgewicht mit der Rekombination ergibt sich die Überschussladungsträgerzahl zu:

$$\Delta n = \beta \cdot k \cdot I \cdot \tau_n$$

$$\Delta p = \beta \cdot k \cdot I \cdot \tau_p$$

mit den mittleren Lebensdauern τ.

τ ist im Allgemeinen nicht konstant, so dass die Überschussleitfähigkeit nicht linear von der Strahlungsintensität abhängt.
Die Lebensdauer τ selbst hängt von der Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens von Loch und Elektron und von der Wahrscheinlichkeit der Rekombination ab:

$$\tau = \frac{1}{q_n \cdot v_n \cdot p}$$

wobei q_n der Einfangquerschnitt eines Elektrons und v_n die mittlere Geschwindigkeit zwischen Elektron und Loch ist.
Liegen im Kristall verschiedene Arten von Löchern aufgrund von Verunreinigungen vor, muss jeder Art ihre eigene Lebensdauer zugeordnet werden. Der Kehrwert der mittleren Lebensdauer ergibt sich aus der Summe der Kehrwerte der einzelnen Lebensdauern.

1.1.3 Intensitätsabhängigkeit der Leitfähigkeit

Neben den durch thermische Anregungen entstandenen Ladungsträgern gibt es auch Elektron-Loch-Paare die durch Absorption von Licht erzeugt werden. Diese verhalten sich ähnlich der Gleichgewichtsladungsträger.
Weiterhin gilt bei geringer Intensität I des Lichtes das Lambert-Beersche Gesetz mit dem Absorptionskoeffizienten k.

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot x}$$

Bei dauerhafter Beleuchtung stellt sich ein Gleichgewicht ein, das abhängt von der mittleren Lebensdauer $\tau_{n,p}$ der Überschusselektronen bzw. -defektelektronen, der Intensität, dem Absorptionskoeffizienten und der Quantenausbeute β. Entsprechend folgt die Änderung der Leitfähigkeit.

$$\Delta n_{st} = \beta \cdot k \cdot I \cdot \tau_n$$

$$\Delta \sigma = e \cdot \beta \cdot k \cdot I \cdot (\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p)$$

Hierbei ist die mittlere Lebensdauer auch von der Intensität abhängig, da die Anzahl der Rekombinationsprozesse mit zunehmenden Überschussladungsträgern steigt. Um das genauer zu betrachten werden zunächst neue Größen eingeführt.
Die mittlere Lebensdauer τ eines Überschusselektronen ist gegeben durch

$$\tau = (\sum_k q_{nk} \cdot \nu_{nk} \cdot p_k)^{-1}$$

Hierbei ist ν_{nk} die mittlere Geschwindigkeitsdifferenz von Überschusselektronen und Löchern, q_{nk} der Einfangquerschnitt eines Elektrons. Der Index k steht für die Sorte der Elektronen bzw. Löcher. Die Rekombinationsintensität ist dann gegeben durch die Mittelung der Einfangquerschnitte und Relativgeschwindigkeiten und Multiplikation mit der Überschusselektrondichte.

$$\overline{q_{nk} \cdot \nu_{nk}} \cdot p_k \cdot \Delta n = \frac{\Delta n}{\tau_{nk}}$$

Hiermit könne nun zwei Spezialfälle des Einschalte- und Ausschaltevorgangs betrachtet werden.

Lineare Rekombination liegt vor, wenn die Lichteinstrahlung praktisch nichts an der Anzahl der Defektelektronen ändert, wie es z.B. bei einem dotierten Halbleiter der Fall ist. Dann ist $p_k \approx const.$ und Rekombinationsintensität ist linear von Δn abhängig.
Die Kontinuitätsgleichung liefert dann folgende Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\Delta n) = \beta \cdot k \cdot I - \frac{\Delta n}{\tau}$$

deren Lösung für das Ein- und Ausschalten dazu führt, dass die Leitfähigkeit im Gleichgewicht linear mit der Intensität ansteigt:

$$\Delta \sigma_{st} \propto I$$

Die mittlere Lebensdauer τ_n ist in diesem Fall näherungsweise konstant.

Quadratische Rekombination hingegen beschreibt den anderen Grenzfall. Dabei wird angenommen, dass die Konzentration der Überschussladungsträger viel größer ist als im thermischen Gleichgewicht, $p \approx \Delta p = \Delta n$. Somit steigt die Rekombinationsintensität quadratisch mit Δ_n.
Die nun folgende Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\Delta n) = \beta \cdot k \cdot I - (\Delta n)^2 \cdot \overline{q_{nk} \cdot \nu_{nk}}$$

liefert für den stationären Fall eine Leitfähigkeit und eine Konzentration der Überschusselektronen proportional zur Wurzel der Intensität.

$$\Delta \sigma_{st} \propto \sqrt{I}$$

$$\Delta n_{st} = \sqrt{\frac{\beta \ k}{\overline{q_{nk} \cdot \nu_{nk}}} \cdot I}$$

Die mittlere Lebensdauer ist nun abhängig von der Konzentration Δn und somit im Ein- und Ausschaltvorgang zeitabhängig.

1.1.4 Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit

Mit Blick auf Aufgabe 4 wird hier der Fall untersucht, dass die Generationsrate G_e mit einer Frequenz ω um eine konstanten Wert moduliert wird. Die Kontinuitätsgleichung lautet dann

$$\frac{\mathrm{d}n_e}{\mathrm{d}t} = G_e - R_e$$

Mit frequenzabhängigen Ansatz und Phasenverschiebung ϕ zur Modulation auf Grund der Relaxationszeit.

$$n_e(t) = n_0 + A \cdot e^{i\cdot(\omega t + \phi)}$$

findet man

$$|\Delta n(t)| = \frac{\Delta G \cdot \tau_e}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_e^2}}$$

sowie laut Vorbereitungsmappe

$$\tan(\phi) = -\omega \tau_e$$

1.2 Aufgaben

Im Folgenden werden die einzelnen Aufgabenteile des Praktikums besprochen.

1.2.1 Kennlinien

Die erste Aufgabe ist es die Strom-Spannungskennlinie bei Beleuchtung mit verschiedenen Wellenlängen zu messen. Es werden die Wellenlängen 647nm und 549nm untersucht, sowie bei Dunkelheit.
Die Erwartung hierzu ist, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung gibt. Da CdS ein Empfindlichkeitsmaximum im sichtbaren Spektralbereich hat, wird die Steigung mit kleinerer Wellenlänge zunehmen.

1.2.2 Intensität

Die zweite Aufgabe ist es bei konstanter Spannung und Wellenlänge den Photostrom in Abhängigkeit der Bestrahlungsintensität zu messen. Letztere wird mit zwei Polarisationsfiltern eingestellt und ist proportional zu $\cos^2(\Theta)$, wenn Θ der Winkel zwischen den Polarisationsachsen ist.
Da es sich hier nicht um einen dotierten Halbleiter handelt, wird es vermutlich quadratische Rekombination sein und $\sigma \propto \sqrt{I}$ erwartet. Die Versuchsergebnisse werden genaueres liefern.

1.2.3 Frequenz

Als dritte Aufgabe ist Wellenlängenabhängigkeit der Photoleitfähigkeit zu messen.

$$\sigma = \sigma_0 + e \cdot \beta \cdot k \cdot I(\mu_n \tau_n \cdot \mu_p \tau_p)$$

Hierbei hängt k von der Wellenlänge ab.

Um die Intensität für verschiedene Wellenlängen konstant zu halten, werden entsprechend der spektralen Energiestromdichte der Lichtquelle überschüssige Photonen mit zwei linearen Polarisationsfiltern entfernt.
Für den Photonenstrom der Strahlung nach den Filtern gilt:

$$I_{Photon} = \frac{\lambda}{hc} \frac{\mathrm{d}I_E}{\mathrm{d}\lambda} \cdot T(\lambda)_{Filter} \cdot \cos^2(\Theta)$$

Die Leitfähigkeit des Photowidestandes ist für große Wellenlängen klein, da die Energie der Photonen nicht ausreicht um die Bandlücke zu überwinden. Für kleine Wellenlängen steigt der Absorptionskoeffizient, so dass die Ladungsträger nur in einer dünnen Schicht erzeugt werden und die Leitfähigkeit wieder abnimmt.
Die Bandlücke von CdS beträgt nach [1] 2.42 eV.

1.3 Lebensdauer

Schließlich wird die mittlere Lebensdauer der Elektronen bestimmt. Dazu wird analog zu obigem Kapitel eine Lichtquelle mit modulierter Intensität verwendet. Nachdem die Modulation überprüft wurde, wird die Amplitude des oszillierenden Photostroms gemessen. Die Lebensdauer wird dann graphisch bestimmt, indem in einem doppeltlogharithmischen Schaubild diese Amplitude über die Frequenz aufgetragen wird. Für den Zusammenhang gilt, was durch Berechnen des Logarithmus folgt:

$$\log(|\Delta n(t)|) = \log(\Delta G \cdot \tau_e) - \frac{1}{2} \cdot \log(1 + \omega^2 \tau^2)$$

Für kleine Frequenzen ist das eine waagerechte Gerade, für große eine Gerade mit negativer Steigung. Der Schnittpunkt dieser beider Geraden der Grenzfälle ist genau bei

$$\omega \cdot \tau = 1$$

wodurch die mittlere Lebensdauer bestimmt wird. Statt der Elektronendichte wird die dazu proportionale Leitfähigkeit verwendet.

[1] Lohninger, Hans: "Cadmiumsulfid", unter: anorganik.chemie.vias.org/cadmiumsulfid.html abgerufen am 22.05.16

2 Auswertung

2.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Strom-Spannungs-Kennlinien des Photowiderstandes werden für verschiedene Wellenlängen aufgenommen. Dafür wird zunächst der Versuchsaufbau eingestellt. Der Photowiderstand wird horizontal und vertikal justiert, dann wird die Linse auf der Versuchsschiene bewegt, bis der gemessene Strom bei konstanter Spannung maximal ist. Diese Einstellungen werden im gesamten Versuchsverlauf nicht verändert.
Für Aufgabe 1 wird zusätzlich noch ein Farbfilter verwendet, der nur eine Wellenlänge durchlässt. Verwendet werden die Wellenlängen 647nm und 549nm. Zusätzlich wird das Licht im Versuchsraum ausgeschaltet, um Störeffekte zu minimieren.

Die an dem Photowiderstand angelegte Spannung wird direkt an einem Computer mittels LabView eingestellt. Die gemessene Stromstärke wird dort auch angezeigt. So werden bei obigen Wellenlängen und bei abgedunkeltem Photowiderstand insgesamt drei Strom-Spannungskennlinien von 1V bis 10V in 1V-Schritten aufgenommen.
Abb. 2.1 zeigt die gemessenen Datenpunkte und je einen linearen Fit. Die Geraden folgen der Gleichung $I = m \cdot U + c$ mit den in Abb. 2.2 angegebenen Parametern.

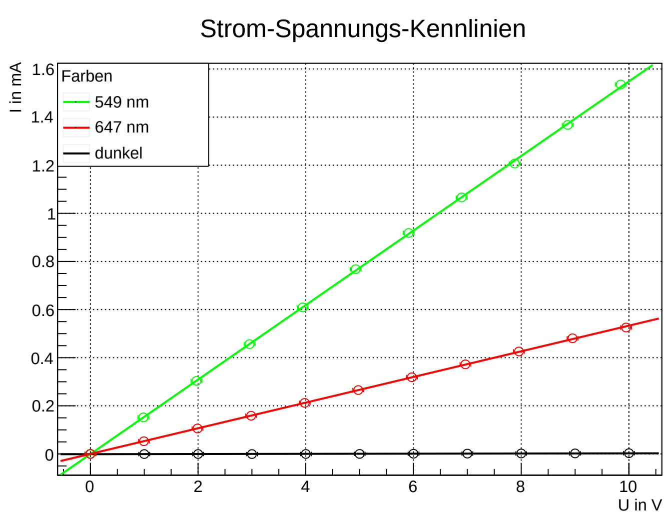

Abbildung 2.1: Strom-Spannungskennlinien des Photowiderstandes bei den Wellenlängen 549nm, 647nm sowie ohne Lichteinstrahlung. Ein linearer Zusammenhang wird erkannt und eine lineare Regression wurde durchgeführt. Die Steigung ist offensichtlich abhängig von der Wellenlänge.

Abbildung 2.2: Parameter der drei Regressionsgeraden

	dunkel	647 nm	549 nm
m / $\frac{mA}{V}$	$(3.40 \pm 9.53) \cdot 10^{-4}$	$(5.33 \pm 0.11) \cdot 10^{-2}$	$(1.55 \pm 0.02) \cdot 10^{-1}$
$c\ /mA$	$(-1.03 \pm 5.64) \cdot 10^{-3}$	$(0.18 \pm 6.39) \cdot 10^{-4}$	$(-0.06 \pm 1.04) \cdot 10^{-2}$

Sowohl Spannung als auch Stromstärke sind fehlerbehaftet, jedoch ist uns auf Grund des Versuchsaufbaus nicht möglich diese genau anzugeben. Eine grobe Schätzung basierend auf dem Schwanken der Anzeige ist es für die Stromstärke einen statistischen Fehler von 0.01 mA und für die Spannung von 0.1 V anzunehmen. Bei der Berechnung der Regressionsgeraden werden diese verwendet.

Die Messung liefert gemäß dem Ohm'schen Gesetz einen linearen Zusammenhang von Strom und Spannung für eine konstante Wellenlänge. Die Steigung und damit der Widerstand sind abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. Ohne eingestrahltes Licht ist die Steigung nahezu 0 und somit der Widerstand praktisch unendlich. Mit sinkener Wellenlänge und damit steigender Energie des eingestrahlten Lichtes sinkt der Widerstand.
Das qualitative Ergebnis dieser Messungen deckt sich mit unseren Erwartungen. Ohne Lichteinstrahlung sind kaum Elektronen im Leitungsband des Photowiderstandes, lediglich durch das thermische Gleichgewicht bedingt. Steigt die Energie der Photonen, so können Elektronen aus dem Valenzband die Bandlücke überqueren und ins Leitungsband gelangen. Bei höherer Energie steigt die Anzahl der Elektronen, die so angeregt werden können und damit die Leitfähigkeit. Außerdem stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Rekombination und Anregung ein, wodurch die Anzahl der freien Ladungsträger und damit auch die Leitfähigkeit konstant ist.
In Aufgabe 3 wird die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Wellenlänge genauer untersucht. Unter anderem steigt die Leitfähigkeit nicht zwangsläufig mit zunehmender Energie der Photonen.

2.2 Intensität

Die Intensitätskennlinien wurden für 5mV und 549nm Wellenlänge des eingestrahlten Lichts aufgenommen. Wie erwartet ergibt sich eine ungefähr Wurzelförmige Abhängigkeit mit dem linearen fit des doppelt logarithmischen Plots (2.2):

$$I = c \cdot (\cos^2(\Theta))^m$$

mit $c = (0.514451 \pm 0.002029)$mA und $m = 0.557359 \pm 0.00334041$ und damit quadratische Rekombination.

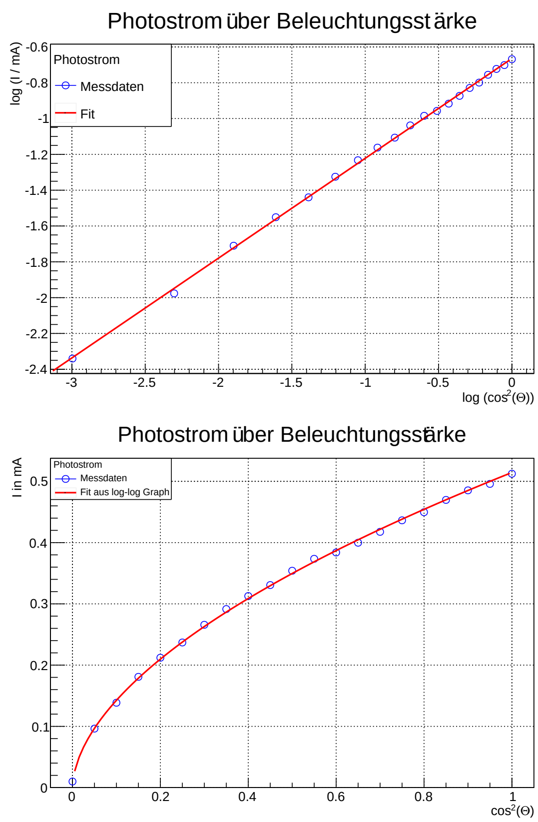

Abbildung 2.3: Photostrom über normierte Beleuchtungsintensität

2.3 Frequenz

Die Wellenlängenebhängigkeit wird wie in der Vorbereitung beschrieben bestimmt. Die LabView Steuerung des Versuchs übernimmt dabei weitgehend die Kalibration und gibt die Keil- und Polarisationsfiltereinstellungen vor. Abb. 2.4 zeigt die gemessenen Werte.
Das gemessene Maximum bei 540nm$\hat{=}$2.296eV. Die Abweichungen vom Literaturwert bei 2.42eV kommen durch Fehler in der Kalibration und bei der Einstellung der Filter zustande. Außerdem entspricht das Maximum der Linie nur qualitativ der Bandlücke.

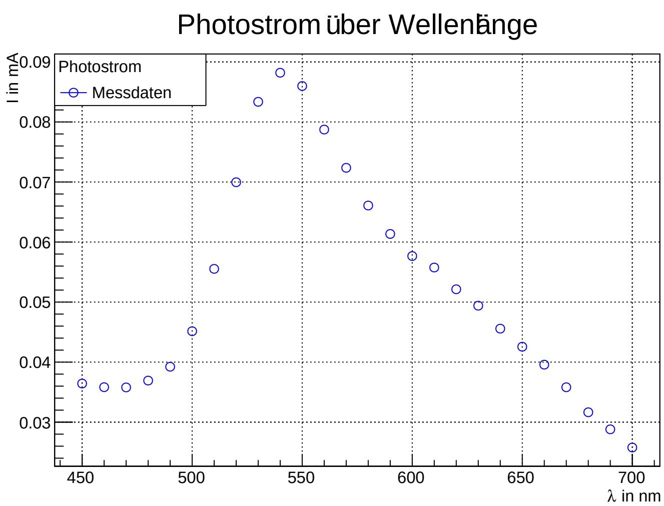

Abbildung 2.4: Photostrom über Wellenlänge

2.4 Lebensdauer

Es wird nun die Lebensdauer der Elektronen bestimmt, indem eine sinusförmig modulierte Lichtquelle verwendet wird.
Dazu wird die Halogenlampe ausgeschalten und eine blaue Leuchtdiode mit modulierter Instensität verwendet. Die Frequenz der Modulation kann in LabView eingestellt, sowie die Amplitude des variierenden Photostroms und die dazugehörige Phasenverschiebung abgelesen werden. Die eingestellt Frequenz wird mit einer weiteren Silizium-Photodiode und einem Oszilloskop nachgemessen und an einen Lock-In-Verstärker angeschlossen. Dieser misst dann über einen zu dem Photowiderstand in Serie geschalteten Widerstand den Photostrom.

Wie im letzten Abschnitt der Vorbereitung erwähnt werden nun die Amplitude und die Frequenz in einem doppelt logarithmischen Graphen dargestellt und der Anfangs- bzw. Endbereich zur Berechnung von Regressionsgeraden verwendet. Abb. 2.5 zeigt die Messwerte und diese beiden Geraden graphisch dargestellt. Zur Berechnung der horizontalen Gerade wurden die ersten vier Messpunkte verwendet, für die zweite Gerade die letzten sieben. Die beiden Geraden folgen der Gleichung

$$\log(A/\mu\mathrm{A}) = m \cdot \log(\omega/\mathrm{Hz}) + c$$

mit den in Abb. 2.6 angegebenen Parametern.

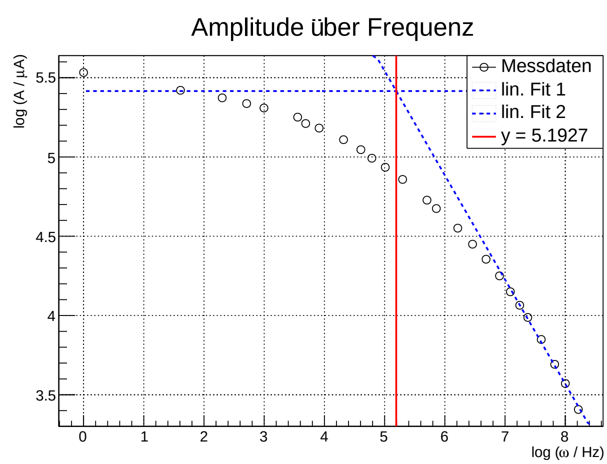

Abbildung 2.5: Logarithmus der Photostromamplitude über dem Logarithmus der Frequenz. Die beiden Endbereiche wurden linear gefittet. Der Schnittpunkt der beiden Geraden ist laut Vorbereitung bei $\omega \cdot \tau = 1$, woraus die mittlere Lebensdauer der Elektronen folgt.

Abbildung 2.6: Parameter der Regressionsgeraden in den beiden Frequenzbereichen

	niedrige Frequenzen	hohe Frequenzen
m	0	-0.658 ± 0.015
c	5.416 ± 0.043	8.833 ± 0.116

Der Schnittpunkt liegt bei

$$\log(\omega_{intersect.}/\mathrm{Hz}) = 5.193 \pm 0.918$$

woraus nach Vorbereitung folgt:

$$\omega = (180.009 \pm 165.009)\ \mathrm{Hz}$$

$$\tau = \frac{1}{\omega_{intersect.}} = (5.556 \pm 5.100)\ ms$$

Auf den ersten Blick fällt die sehr hohe Messungenauigkeit der mittleren Lebensdauer τ auf. Der Grund dafür liegt darin, dass schon die kleinen Unsicherheiten der Regressionsgeraden durch Umkehren des Logarithmus große Auswirkungen haben.
Vernachlässigt wurden dabei noch Unsicherheiten der aufgenommenen Messwerte auf Grund des Messapparates. Außerdem ist die Wahl der verwendeten Punkte in 2.5 nicht eindeutig, wodurch sich das Ergebnis ändern könnte.
Alledem ist die Größenordnung gut erkennbar und liegt im einstelligen ms-Bereich.