

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ И ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ

Двойное гетеродинамирование в оптической спектроскопии с
временным разрешением в миллисекундном диапазоне

Курсовая работа студента 2 курса
Березина Данилы Владиславича

Научный руководитель к. ф.-м.н.
Запуниди Сергей Александрович

Москва – 2012 г.

Содержание

Введение	3
Обзор литературы.....	4
Полупроводниковые полимеры.....	4
Принцип работы органических фотоэлементов	5
Фотоиндуцированное поглощение	6
Спектроскопия фотолюминесценции	7
Измерение времен затухания энергетического возбуждения.....	8
Постановка задачи	9
Цель работы	9
Задачи работы	9
Выполненная работа	9
Двойное гетеродинирование	9
Характеристики чоппера	12
Заключение.....	13
Список литературы	13

Введение

Современная энергетика является топливной и более чем на 90% базируется на использовании природных ископаемых, запасы которых на планете ограничены [3]. Это определяет, с одной стороны, необходимость энергосбережения и разработку высокоэффективных методов добычи и переработки всех доступных ископаемых топлив, а с другой – поиск новых источников энергии [3].

В связи с этим на Солнце можно взглянуть как на неиссякаемый источник энергии, который будет светить еще миллиарды лет [1]. В солнечный день на 1 м² земной поверхности падает приблизительно столько солнечной мощности, сколько требуется в среднем каждому человеку [1]. 34% этой энергии поглощается растениями, вся остальная же – рассеивается [1]. Ее и можно использовать.

Самым распространенным и эффективным методом преобразования солнечной энергии являются солнечные батареи [1]. Существуют неорганические и органические фотоэлементы [1]. Последние, органические, дешевле в производстве по сравнению с неорганическими, но КПД таких батарей ниже и они разрушаются от кислорода и паров воды [1].

Для создания батарей с бóльшим КПД необходимо исследовать энергетические характеристики органических элементов и соединений, открывать новые соединения, чтобы понимать что за вещества находятся перед нами и каким образом можно подобрать компоненты чтобы увеличить КПД. Теоретический предел КПД, определяемый только термодинамическими потерями, 85%, для реальных устройств – 45-55% [2].

В 2000 году была присуждена Нобелевская премия за «открытие и разработку проводящих полимеров» [5]. Такие полимеры сочетают в себе прочность и гибкость с полупроводниковыми свойствами [5]. Это делает их привлекательным объектом для органической электроники [5], в частности сейчас на их основе в лабораториях возможно создание органических солнечных батарей.

Особенность полупроводниковых полимеров в том, что низшим возбужденным электронным состоянием в них является экситон – связанное состояние электрона и дырки [2, 5]. Один из возможных путей исчезновения экситона – рекомбинация электрона и дырки, при которой происходит излучение фотона (фотолюминесценция (ФЛ)) [5]. Для преобразования солнечной энергии в электрический ток необходима дополнительная энергия на диссоциацию экситона на свободные заряды [2]. Для разделения зарядов в батареях используют донорно-акцепторные смеси [2]. Возбужденный в такой смеси экситон, попадая на границу раздела донора и акцептора (гетеропереход), с высокой

вероятностью диссоциирует на свободные заряды [2] (условие диссоциации экситонов будет рассмотрено далее). Образование свободных зарядов приводят к изменению спектра поглощения – появлению характерных полос, интенсивность и динамика которых позволяет судить об эффективности разделения и рекомбинации зарядов [5]. Поглощение, вызванное оптическим возбуждением, получило название фотоиндуцированное поглощение (ФИП) [5].

Для исследования энергетических процессов в полупроводниковых полимерах используют спектроскопию, например спектроскопию ФИП или спектроскопию ФЛ. Процессы ФИП и ФЛ могут длиться как короткие времена (10^{-9} – 10^{-6} с), так и длинные (10^{-3} – 10 с). Интерес представляют и те, и другие процессы. Короткие времена жизни энергетических возбуждений изучаются в настоящее время подробно. Длинные времена также содержат в себе важную часть информации об энергетических процессах в веществе, при этом изучаются менее подробно. Существуют два основных метода измерений в спектроскопии: импульсный и фазово-модуляционный [4]. В импульсном методе образец освещается импульсным лазером, затем снимается динамика релаксации возбуждения [4]. В фазово-модуляционном методе образец освещается модулированным светом, и измеряются фазовый сдвиг и степень демодуляции испускания по отношению к падающему свету, используемые для расчета времени затухания [4]. Для улучшения соотношения сигнал-шум используют синхронное детектирование. Но при измерении коротких времен, в том случае когда свет модулируют светодиодом (схема установки и причины наводок рассматриваются в обзоре литературы), в системе возникают наводки на частоте модуляции света, увеличивающие погрешности результатов. От подобных наводок можно избавиться, используя двойное гетеродинамирование. Этот метод позволяет проводить измерения искомого сигнала, смещаясь по частоте от частоты наводок, т.е. уменьшая шумы и увеличивая точность измеряемого сигнала.

Обзор литературы

Полупроводниковые полимеры

За «открытие и разработку проводящих полимеров» в 2000 году Хидеки Ширакаве, Алану Мак-Диармиду и Алану Хигеру была присуждена Нобелевская премия [5]. Ширакава обнаружил способ создания проводящих полимеров, а Ма-Диармид и Хигер нашли способ повышения их проводимости до уровня металлов [5].

Полупроводниковые полимеры привлекательны в органической электронике [5]. Они сочетают в себе механические свойства высокомолекулярных технологичных органических соединений (гибкие, прочные) и оптические свойства полупроводников

(например, высокая электрическая проводимость, сильное оптическое поглощение в видимом спектре) [5].

Полупроводниковые свойства полимеров являются следствием особой электронной структуры цепи полимера [5]. Они образуются из атомов с помощью σ -связей и π -связей, причем σ -связи гораздо сильнее [5]. Орбитали π -электронов перекрываются, и в результате этого образуются гибридные орбитали, т.е. орбитали с измененной формой [5]. Такое явление приводит к делокализации π -электронов вдоль цепи полимера и как следствие к расщеплению верхних и нижних энергетических уровней полимера и образованию запрещенных и разрешенных зон [5]. Ширина запрещенных зон порядка 1-3 эВ [2]. Наличие таких зон является отличительным признаком полупроводников. Молекулярная орбиталь, соответствующая нижнему краю зоны проводимости, называется нижней вакантной молекулярной орбиталью (НВМО), а верхнему краю валентной зоны соответствует верхняя занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) [2].

Энергетические свойства полупроводникового полимера можно описывать в рамках зонной теории [5]. Поглощая свет, электрон из валентной зоны переходит в зону проводимости, оставляя в валентной зоне дырку [5]. Они образуют экситон – связанное состояние электронов и дырок [2, 5].

Один из возможных путей исчезновения экситона – рекомбинация электрона и дырки, при которой происходит излучение фотона (фотолюминесценция (ФЛ)) [5]. Излучаемые фотоны несут в себе информацию о вероятности ФЛ, колебательной структуре полимера и т. д. [5].

Принцип работы органических фотоэлементов

Особенность органических полупроводников в том, что экситоны выступают в роли низших возбужденных электронных состояний [2]. Требуется отдельная энергия E_b (энергия связи) на генерацию свободных зарядов путем диссоциации экситонов на дырки и электроны [2].

Учитывая особенности органических полупроводников, можно заключить, что эффективной генерации зарядов можно добиться на границе двух таких полупроводников (гетеропереходе), выполняющих функции донора и акцептора [2]. В этом случае механизм генерации фототока следующий. Падающий фотон возбуждает экситон, и если экситон возбудился в донорном полупроводнике и разность энергий НВМО донора и акцептора превышает энергию связи экситона ($E_D(\text{НВМО}) - E_A(\text{НВМО}) > E_b$), то он с высокой вероятностью будет разделен на свободные заряды e^- и h^+ , и далее электрон e^- окажется на доноре, а дырка h^+ – на акцепторе, после чего разделенные заряды, при достаточной подвижности, диффундируют к соответствующим электродам (Рис. 1.) [2, 5].

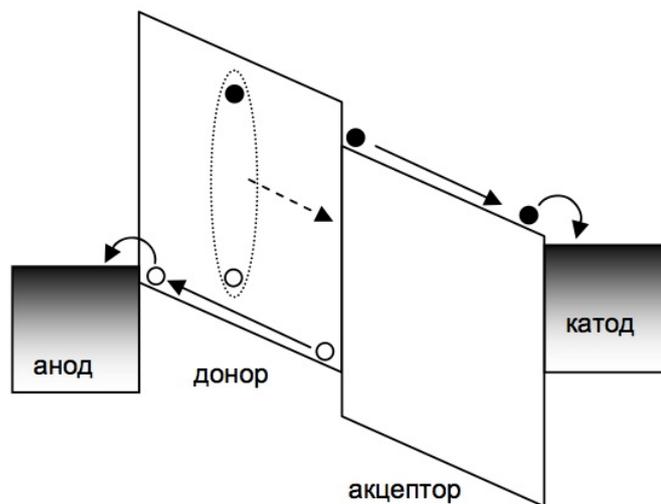


Рис. 1. Схема ФЭ на основе планарного гетероперехода [2].

Для увеличения КПД органического солнечного фотоэлемента необходимо: сильное поглощение света рабочим слоем, оптимальная разность энергетических уровней НВМО донора и акцептора, достаточная подвижность электронов/дырок в фазе акцептора/донора и омические контакты акцептора/донора с катодом/анодом [2]. Соответственно нужна методика исследования энергетических свойств органических веществ с целью подбора наиболее подходящих и эффективных для создания фотоэлементов.

Фотоиндуцированное поглощение

Выше был описан механизм образования разделенных зарядов в донорно-акцепторной смеси при оптическом возбуждении. Образующиеся при этом разделенные заряды приводят к изменению спектра поглощения – появляются характерные полосы [5]. Измеряя интенсивность и динамику таких полос, можно судить об эффективности разделения и рекомбинации зарядов. Методика, позволяющая измерять изменение спектра поглощения, при оптическом возбуждении получила название спектроскопия фотоиндуцированного поглощения (ФИП) [5]. В спектроскопии ФИП измеряют пропускание образца под действием лазерного возбуждения [5].

На схеме установки (Рис. 2.) показан спектрометр ФИП, которым измеряют интенсивность или спектр проходящего через образец света от галогеновой лампы. Измерения проводятся с использованием фазово-модуляционного метода. Лазер служит в качестве возбудителя экситонов, которые разделяются в исследуемой донорно-акцепторной смеси. Разделенные заряды приводят к появлению дополнительных полос поглощения.

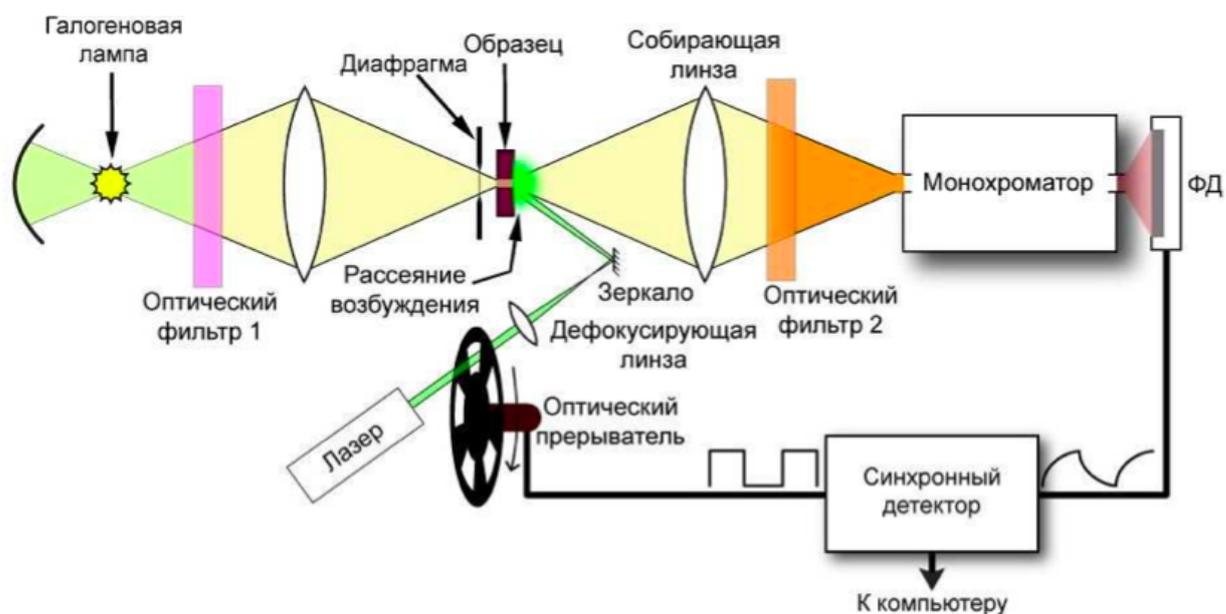


Рис. 2. Схема спектрометра для измерения ФИП в пленках донорно-акцепторных композиций [5].

Спектроскопия ФИП не дает полной картины энергетических процессов происходящих в образце, поэтому дополнительно используют другие методики, например, спектроскопия ФЛ [5].

Спектроскопия фотолюминесценции

Эффективным инструментом для расширения понимания энергетического строения вещества является спектроскопия ФЛ. В частности, для исследования смесей с разделением зарядов, таких как донорно-акцепторные смеси, простым методом служит тушение ФЛ [5].

ФЛ делится на флуоресценцию, время жизни которой $10^{-9} - 10^{-6}$ с, и фосфоресценцию – время жизни $10^{-3} - 10$ с [6]. Измерение времен жизни ФЛ показывает, как долго живет энергетическое возбуждение в веществе.

Явление ослабления ФЛ вследствие введения посторонних веществ носит название тушения ФЛ [6]. Разделяют два вида тушения ФЛ: стационарное, где измеряется зависимость ФЛ полимера от концентрации акцептора, и нестационарное, где измеряется временная зависимость интенсивности ФЛ полимера [5].

На Рис. 3 – схема спектрометра ФЛ. Метод измерений фазово-модуляционный. Лазер передает энергетическое возбуждение образцу, образец люминесцирует. Измеряются спектр, интенсивность или динамика релаксации ФЛ.

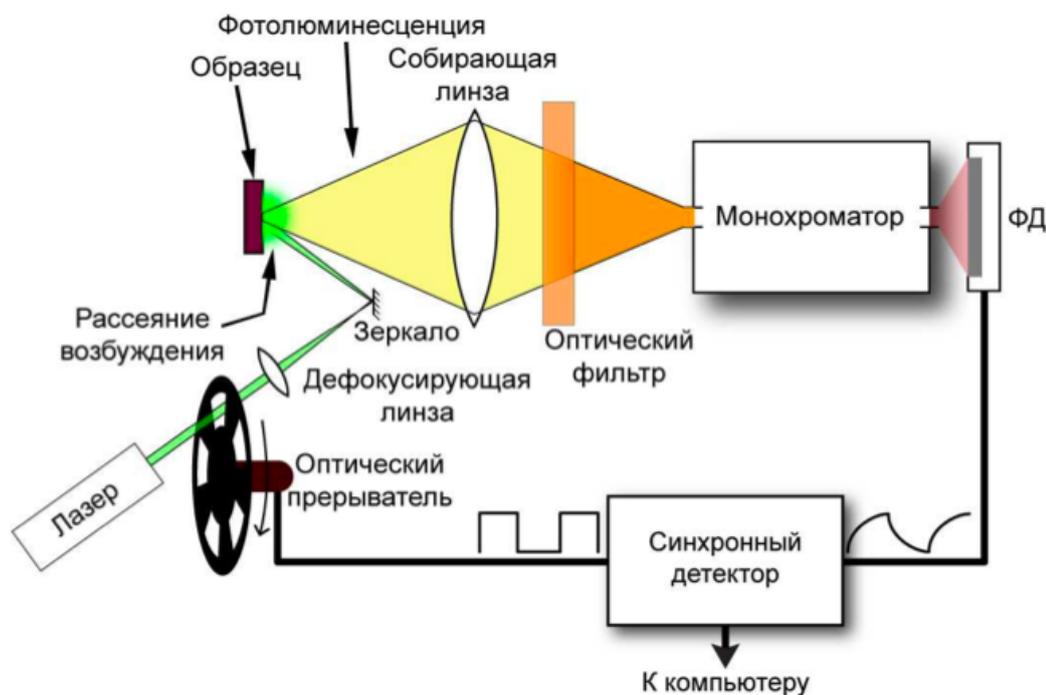


Рис. 3. Схема спектрометра для измерения ФЛ в пленках на основе полупроводникового полимера [5].

Измерение времен затухания энергетического возбуждения

И в ФИП, и в спектроскопии ФЛ присутствуют как короткие по времени процессы (порядка времени жизни флуоресценции), так и длинные (порядка времени жизни фосфоресценции).

Существуют два широко используемых метода измерений времен затухания энергетического возбуждения: импульсный и фазово-модуляционный [4].

В импульсном методе образец освещают короткими лазерными импульсами и измеряют динамику релаксации интенсивности ФЛ от времени [4]. Такая методика хорошо зарекомендовала себя и сейчас используется в измерении коротких времен. Трудности в измерении этим методом длинных времен заключается в том, что для подобных измерений требуется большая плотность энергии, передаваемая образцу. Импульсные лазеры не могут давать длинных импульсов, а если подать короткий, но мощный импульс, то велика вероятность возникновения нелинейных процессов (возбуждения, вызываемые в образце могут накладываться друг на друга и вызывать эффекты, которые нужно учитывать).

В фазово-модуляционном методе образец возбуждают гармонически модулированным светом [4]. Из-за конечной величины времени жизни возбужденного состояния модулированное испускание (вынужденный отклик системы на возбуждение) отстает по фазе на угол ϕ [4]. Испускание менее модулировано по сравнению с

возбуждением, т.е. интенсивность испускания меньше интенсивности возбуждения. Фазовый сдвиг и коэффициент демодуляции (отношение амплитуды интенсивности испускания к амплитуде интенсивности возбуждения) света используют для расчета времени затухания [4]. Для улучшения соотношения сигнал-шум используют синхронное детектирование. Образец освещается модулированным сигналом и такой же сигнал подается опорным для синхронного детектора. В установках, проиллюстрированных выше для модуляции света использовался оптический прерыватель (далее чоппер). Он представляет из себя вращающийся диск с прорезями. Модуляция чоппером не дает наводок в системе, потому что вращение диска чоппера управляется двигателем на постоянном токе. С другой стороны чоппер не позволяет модулировать большие частоты, потому что у двигателя есть некоторый предел скорости вращения (для нашего чоппера предел ~ 600 Гц). Поэтому на больших частотах свет приходится модулировать, мигая светодиодом или лазером. Минус в том, что модулирование светодиода сигнала приводит к наводкам (модулирование идет переменным током) во всей электрической цепи, в том числе и в синхронном детекторе, и ухудшает соотношение сигнал-шум.

Постановка задачи

Цель работы

Запрограммировать чоппер, позволяющий осуществлять модуляцию света с регулируемой частотой.

Подготовить теоретическую базу для метода, позволяющего измерять сигнал фазово-модуляционным методом на больших частотах без наводок.

Задачи работы

Для микроконтроллера Stellaris® LM3S811, встроенного в чоппер, написать прошивку с использованием ПИД-регулирования, позволяющую управлять частотой вращения диска.

Вычислить какой должна быть опорная частота на синхронном детекторе чтобы используя двойное гетеродинирование на выходе получить искомый сигнал с образца.

Выполненная работа

Двойное гетеродинирование

Для уменьшения шумов выходного сигнала можно использовать метод двойного гетеродинирования. Данный прием позволяет проводить измерения при помощи синхронного детектора на частоте, отличной от частоты модуляции светового сигнала

диодом (частоты наводок). В таком случае на работу синхронного детектора наводки влиять не будут и именно это улучшит соотношение сигнал-шум. Найдем опорную частоту для синхронного детектора.

Рассмотрим сначала периодическую последовательность прямоугольных импульсов (Рис. 4) и найдем спектр такого сигнала – это нам пригодится в дальнейшем.

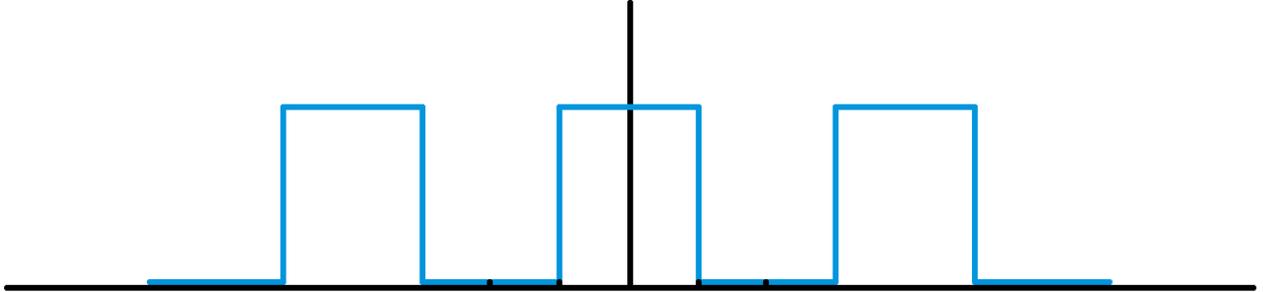


Рис. 4. Периодический прямоугольный сигнал с периодом T .

Шаг первый – разложим в ряд Фурье.

$$f(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{\pi n t}{T/2} + b_n \sin \frac{\pi n t}{T/2} \right)$$

$$a_0 = \frac{1}{T/2} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) dt = \frac{2}{T} \int_{-T/4}^{T/4} dt = 1$$

$$a_n = \frac{1}{T/2} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) \cos \frac{\pi n t}{T/2} dt = \frac{2}{T} \int_{-T/4}^{T/4} \cos \frac{\pi n t}{T/2} dt = \frac{2}{T} \left(\sin \frac{\pi n}{2} - \sin \left(-\frac{\pi n}{2} \right) \right) = \frac{4}{T}$$

$$b_n = \frac{1}{T/2} \int_{-T/2}^{T/2} 1 \cdot \sin \frac{\pi n t}{T/2} dt = \frac{2}{T} \left(\cos \frac{\pi n}{2} - \cos \left(-\frac{\pi n}{2} \right) \right) = 0$$

$$f(t) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{T} \cos \frac{2\pi n t}{T}$$

Шаг второй – выполним преобразование Фурье этого сигнала.

$$\tilde{f}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{T} \cos \frac{2\pi n t}{T} \right) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 + \frac{2}{T} \sum_{n=1}^{\infty} \left(e^{i \frac{2\pi n t}{T}} + e^{-i \frac{2\pi n t}{T}} \right) \right) e^{-i\omega t} dt$$

Введем обозначение: $\omega_n = \frac{2\pi n}{T}$

$$\tilde{f}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt + \frac{2}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n=1}^{\infty} e^{i(\omega_n - \omega)t} dt + \frac{2}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n=1}^{\infty} e^{i(-\omega_n - \omega)t} dt \right)$$

Заметим, что: $-\omega_n = \omega_{-n}$

Тогда:

$$\tilde{f}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt + \frac{2}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n=(-\infty; +\infty) \setminus \{0\}} e^{i(\omega_n - \omega)t} dt \right)$$

Зная, что $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\gamma x} dx = 2\pi\delta(\gamma)$, получаем:

$$\tilde{f}(\omega) = \sqrt{2\pi} \left(\delta(-\omega) + \frac{2}{T} \sum_{n=(-\infty;+\infty)\setminus\{0\}} \delta(\omega_n - \omega) \right)$$

$$\tilde{f}(\omega) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \delta(\omega_n - \omega)$$

$$A_n = \begin{cases} \sqrt{2\pi} \frac{2}{T}, & n \in Z \setminus \{0\} \\ \sqrt{2\pi}, & n = 0 \end{cases}$$

Рассмотрим теперь сигнал, который получается при использовании двойного гетеродинирования.

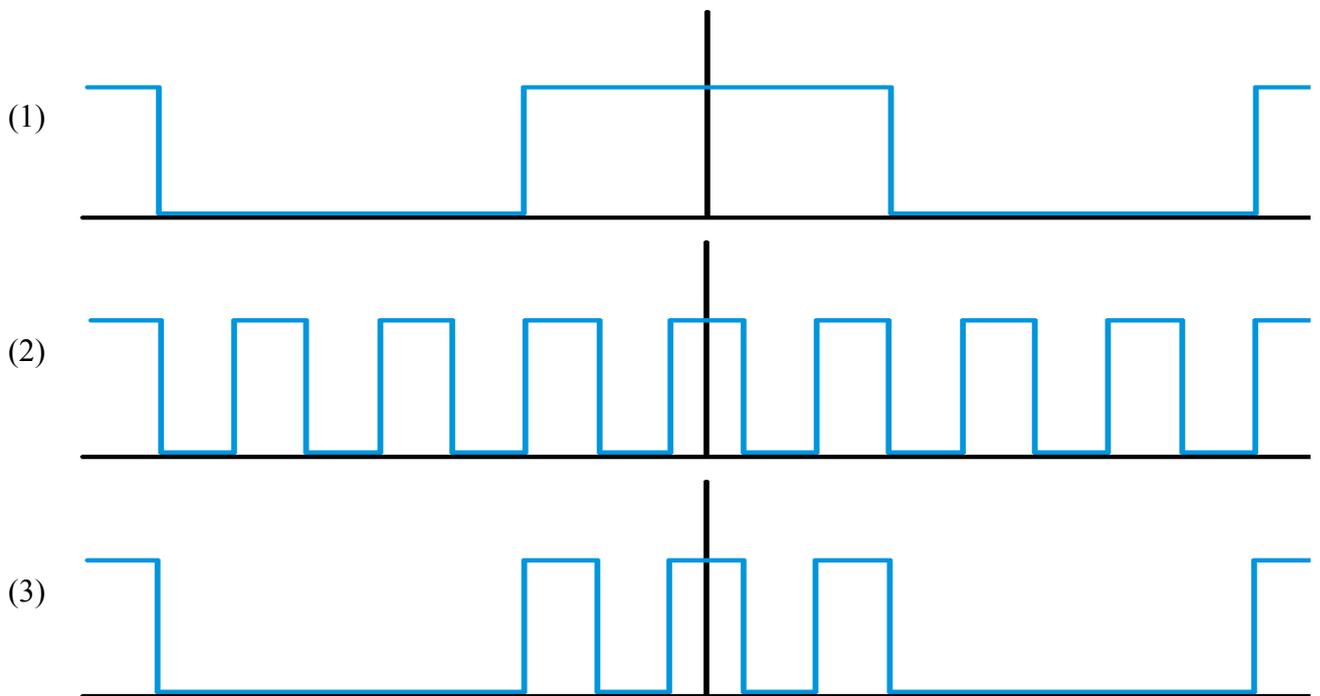


Рис. 5. (1) периодический прямоугольный сигнал с периодом T_1 , (2) периодический прямоугольный сигнал с периодом T_2 , (3) произведение сигналов (1) и (2)

На Рис. 5 сигнал (1) – это сигнал, период T_1 которого равен периоду смены окошечек диска чоппера, (2) – модулированный с периодом T_2 свет. Свет модулированный диодом будет проходить через окошечки чоппера, и в итоге на образец будет падать сигнал (3), равный произведению сигналов (1) и (2).

Сигнал от образца будет равен: $f(t) = I \cdot f_1(t) \cdot f_2(t)$, где I – интенсивность света, а f_1 , f_2 – сигналы с соответствующими периодами T_1 и T_2 . Шум от наводок будет равен: $f_{noise}(t) = A_{noise} \cdot f_2(t)$, где A_{noise} – амплитуда шума.

Сигнал на вход прибора будет складываться из сигнала от образца и шума от наводок: $F(t) = f(t) + f_{noise}(t) = I \cdot f_1(t) \cdot f_2(t) + A_{noise} \cdot f_2(t)$. Найдем спектр этого сигнала,

пользуясь теоремой о свертке $(f \cdot g)(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(s) \cdot g(t-s) ds$.

$$\tilde{F}(\omega) = A_{noise} \cdot \tilde{f}_2(\omega) + I \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}_1(\omega') \cdot \tilde{f}_2(\omega - \omega') d\omega'$$

Подставим полученные выше спектры:

$$\tilde{f}_1(\omega) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \delta(\omega_n - \omega), \quad \omega_n = \frac{2\pi n}{T_1}, \quad \tilde{f}_2(\omega) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} B_m \delta(\omega_m - \omega), \quad \omega_m = \frac{2\pi m}{T_2}$$

и получим:

$$\tilde{F}(\omega) = A_{noise} \cdot \sum_{m=-\infty}^{+\infty} B_m \delta(\omega_m - \omega) + I \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \delta(\omega_n - \omega') \sum_{m=-\infty}^{+\infty} B_m \delta(\omega_m - \omega + \omega') d\omega'$$

$$\tilde{F}(\omega) = A_{noise} \cdot \sum_{m=-\infty}^{+\infty} B_m \delta(\omega_m - \omega) + I \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} A_n B_m \delta(\omega_n - \omega') \delta(\omega_m - \omega + \omega') d\omega'$$

В итоге получаем:

$$\tilde{F}(\omega) = A_{noise} \cdot \sum_{m=-\infty}^{+\infty} B_m \delta(\omega_m - \omega) + I \cdot \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} A_n B_m \delta(\omega_m + \omega_n - \omega)$$

Чтобы уйти по частоте от наводок, нужно чтобы частота опорного сигнала ω_{ref} , который нам нужно подать на синхронный детектор для получения на выходе искомого

сигнала, равна: $\omega_{ref} = \omega_n + \omega_m$, где $\omega_n = \frac{2\pi n}{T_1}$ – частота открытия/закрытия окошечка диска,

$\omega_m = \frac{2\pi m}{T_2}$ – частота моргания диодом, $n, m \in Z$. При этом должно выполняться условие,

следующее из неравенства аргументов дельта функций друг другу: $\omega_m \neq 0$.

Характеристики чоппера.

Диапазон поддерживаемых частот смены окошечек диска	50 – 600 Гц
Максимальное отклонение частоты на частоте 100 Гц при времени наблюдения 5 минут	0,5 Гц
Время выхода на ноль фазы на частоте 100 Гц	40 с
Максимальное отклонение фазы на частоте 100 Гц при времени наблюдения 5 минут	10°

Заключение.

В ходе работы была запрограммирована установка и подведена теория двойного гетеродинамирования, которую в дальнейшем можно использовать при измерениях.

Список литературы

- [1] И. А. Гвоздкова, Д. Ю. Парашук – Солнечная энергетика: подрастающий игрок.
- [2] Д. Ю. Парашук, А. И. Кокорин – Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии.
- [3] К. П. Балашев – Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии.
- [4] Дж. Р. Лакович – Основы флуоресцентной спектроскопии.
- [5] С. А. Запуниди – Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения и фотолюминесценции донорно-акцепторных композиций на основе полупроводникового полимера.
- [6] Г. С. Ландсберг – Оптика.