

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

**Studio di film sottili a base di silicio
mediante spettroscopia di fototensione
superficiale**

Relatore:

Prof.ssa Daniela Cavalcoli

Presentata da:

Andrea Basilio Rava

Correlatore:

Dott.ssa M. Antonietta Fazio

Anno Accademico 2016/2017

Studio di film sottili a base di silicio mediante spettroscopia di fototensione superficiale

Andrea Basilio Rava

Sommario

Le tecnologie basate su silicio nelle applicazioni in celle solari si sono rilevate sempre più promettenti negli ultimi anni, l'efficienza di conversione fotovoltaica delle celle solari a base di Si ha raggiunto il 26.7% [1], mantenendo costi accessibili. La cella solare, grazie al materiale semiconduttore, che costituisce la sua componente principale, è in grado di convertire l'energia dei fotoni in energia elettrica creando coppie elettrone-lacuna, dove gli elettroni vengono a trovarsi nella banda di conduzione e qui vengono estratti da un campo elettrico interno e inviati a un circuito esterno. Il silicio cristallino (c-Si) presenta qualche limitazione, dato che presenta un bandgap a ~ 1.1 eV, è in grado di convertire in modo efficiente i fotoni che hanno un'energia intorno a 1.1 eV ma non è in grado di convertire in modo efficiente energie molto inferiori o molto maggiori di questo valore. Le energie molto maggiori di 1 eV sono disperse in calore, visto che i fotoni altamente energetici termalizzano con il reticolo cristallino. Il secondo aspetto che limita l'efficienza di conversione fotovoltaica è la ricombinazione delle coppie elettrone lacuna, che limita il tempo di vita dei portatori minoritari. Se i tempi di vita sono piccoli (inferiori al microsecondo) i portatori di carica si ricombinano prima di essere separati dal campo elettrico e raccolti dal circuito esterno. Il tempo di vita dei portatori minoritari è legato alla concentrazione di difetti reticolari, presenti nel bulk, alla superficie, o all'interfaccia della cella. È importante quindi diminuire l'effetto di questi difetti realizzando una buona passivazione di superfici e interfacce.

Per far fronte a questi due principali problemi si è pensato di depositare sopra al silicio cristallino (c-Si), che costituisce la parte essenziale della cella, film sottili che permettano la conversione di energia anche a energie più alte (tra 2 e 3 eV) e che aumentino la qualità della passivazione.

Inizialmente si provò con silicio amorfo (a-Si:H), avendo miglioramenti, ma ancora una bassa efficienza [2]. Per un ulteriore miglioramento si è pensato di aggiungere, durante la deposizione di a-Si:H (ottenuta con silano SiH_4), ossigeno, azoto o carbonio. Infatti sono stati fatti diversi studi sulle possibili applicazioni e proprietà di film sottili con introduzione controllata nel layer di O, C o N, [3], è stato ottenuto che bandgap ottico si allargava con l'aumento di concentrazione di N_2O , mentre però peggiorava la qualità della passivazione superficiale [3].

Lo scopo di questa tesi è quella di analizzare film sottili di ossidi di silicio amorfi (a-SiO_x) e ossinitruri di silicio amorfi ($\text{a-SiO}_x\text{N}_y$) ottenuti depositando Si amorfo con aggiunta di CO_2 e N_2O per ottenere informazioni sulle loro proprietà ottiche dei film in funzione della concentrazione di O e N.

Per queste analisi è stato usato il metodo Surface Photovoltage Spectroscopy (SPV), dal cui segnale si sono ricavate informazioni sul valore del bandgap e sui tempi di vita dei portatori minoritari, da cui sono state ottenute informazioni sulla qualità di passivazione.

Da queste misure si è ottenuto che il bandgap aumenta con le concentrazioni di CO_2 e N_2O , ma che, con l'aumento di queste è peggiorata la qualità di passivazione superficiale

Questi risultati sono coerenti con misure fatte sugli stessi campioni con altri metodi [1].

Indice

Introduzione 1

1	Materiali a eterogiunzione in silicio e loro applicazioni	3
1.1	Applicazioni per celle solari	3
1.1.1	Conversione fotovoltaica	3
1.1.2	Celle solari con eterogiunzioni di silicio	4
1.1.3	Studi su ossinitruri di silicio amorfi	5
2	Metodo Surface Photovoltage SPV	7
2.1	Principi fisici	7
2.1.1	Struttura elettronica superficiale	7
2.1.2	L'effetto fotovoltaico superficiale	8
2.2	Metodo sperimentale	9
2.2.1	Tecnica Metallo Isolante Semiconduttore MIS	9
2.2.2	Set-up per apparato sperimentale per spettroscopia SPV	10
2.3	Applicazioni	11
2.3.1	Determinazione del bandgap e tipo di semiconduttori	11
2.3.2	Caratterizzazione di stati dovuti a difetti	11
2.3.3	Stima del tempo di vita medio dei portatori minoritari	12
3	Materiali e metodi	15
3.1	Film sottili di Si: a-SiO _x N _y e a-SiO _x	15
3.2	Apparato sperimentale per spettroscopia SPV	17
3.3	Determinazione condizioni ottimali	24
4	Risultati sperimentali	27
4.1	Transizioni elettroniche	27
4.1.1	Misure con lampada QTH	28
4.1.2	Misure con lampada allo Xe	29
4.2	Tempi di vita medi	30
	Conclusioni	33
	Bibliografia	35

Introduzione

L'efficienza di conversione energetica delle celle solari in silicio monocristallino è migliorata costantemente negli ultimi decenni e ha recentemente raggiunto un'efficienza record del 26,7% [1]. Il notevole miglioramento di questa tecnologia è una conseguenza del miglioramento dei processi di crescita del lingotto di silicio e del controllo dei difetti e della contaminazione durante la fabbricazione di celle solari. La qualità dei wafer di silicio cristallino è migliorata a tal punto che ulteriori progressi dei dispositivi ora si basano su processi di passivazione superficiale innovativi. Per ottenere un'elevata efficienza nelle celle solari a base di silicio deve essere adottato un controllo delle interfacce ottimale [1].

La passivazione superficiale è ottenuta generalmente mediante la deposizione del silicio amorfo (a-Si:H) sul lato anteriore di una cella solare. Tuttavia i film a-Si:H presentano un elevato assorbimento parassita della luce, causando una perdita nella corrente di cortocircuito. L'assorbimento all'interno dei film a-Si:H può essere ridotto allargando il bandgap ottico, ad esempio attraverso l'incorporazione di carbonio, azoto o ossigeno nella matrice amorfa.

Questi film sottili passivanti sono composti complessi, multifase, non stechiometrici contenenti fasi amorphe e cristalline. Inoltre, le loro proprietà variano in funzione del metodo di deposizione e del processo di annealing. Nonostante questi materiali sono già applicati e utilizzati in campi diversi dal fotovoltaico, una comprensione dettagliata delle loro proprietà fondamentali è ancora agli inizi [1].

Nello studio presentato in questa tesi sono stati caratterizzati layer di Si amorfo depositati utilizzando gas silano (SiH_4) a cui sono stati aggiunti flussi variabili di N_2O o CO_2 per ottenere rispettivamente layer amorfi di ossinitruro di silicio ($\text{a-SiO}_x\text{N}_y$) e di ossido di silicio (a-SiO_x).

Sono stati studiati in particolare le transizioni elettroniche indotte dalla luce e i tempi di vita medi dei portatori minoritari mediante la tecnica *surface photovoltage spectroscopy* (SPS).

La tecnica del *surface photovoltage spectroscopy* si basa sulla misura della variazione del piegamento delle bande di un semiconduttore indotto dalla illuminazione. Grazie ad essa si riescono a studiare le proprietà dei semiconduttori senza la necessità di realizzare un dispositivo sul semiconduttore, quindi è poco invasiva e non rischia di danneggiare i campioni ed è molto versatile a diversi tipi di materiali in diverse condizioni [4].

La tesi è strutturata nel modo seguente:

nel capitolo 1 vengono introdotti i materiali analizzati, considerazioni preliminari sulle motivazioni dell'utilizzo di film sottili di ossido di silicio amorfo e ossinitruro di silicio amorfo e considerazioni sulla loro applicazione in celle solari.

Nel capitolo 2 viene presentato il metodo SPV, a grandi linee i principi fisici su cui si basa e il set-up usato per le misurazioni sui campioni.

Nel capitolo 3 si descrivono in maniera un po' più approfondita i campioni e come questi sono stati ottenuti, poi vengono esposti nel dettaglio tutti i componenti dell'apparato sperimentale per l'uso del metodo SPV e le accortezze tenute per ottenere misure ottimali.

Nel Capitolo 4, il conclusivo, vengono riportati i risultati sperimentali con a seguito la relativa discussione.

Capitolo 1

Materiali a eterogiunzione in silicio e loro applicazioni

Negli ultimi anni, le celle fotovoltaiche a eterogiunzione in silicio (SHJ) hanno dimostrato risultati estremamente promettenti raggiungendo efficienze record del 26,7% [1]. Questi dispositivi devono le loro alte prestazioni all'utilizzo di un blocco emettitore, il quale consiste in un doppio layer di silicio amorfo, intrinseco e drogato, che viene depositato su entrambe le facce della base di silicio cristallino (c-Si). Tale struttura garantisce al contempo la passivazione dei difetti d'interfaccia e il trasporto della carica fotogenerata verso i contatti metallici [2]. Un approccio per la passivazione superficiale è l'applicazione di composti amorfi del silicio (a-Si:H) nel lato frontale della cella solare, tuttavia questo presenta un elevato assorbimento parassita della luce, che causa una diminuzione della corrente di corto-circuito, e dunque un abbassamento dell'efficienza di conversione fotovoltaica dei dispositivi [2]. Il fenomeno dell'assorbimento può essere minimizzato allargando il bandgap ottico, ad esempio incorporando carbonio, azoto o ossigeno nella matrice amorfa, nei campioni analizzati in questa tesi sono stati applicati ossidi di silicio amorfi (a-SiO_x) incorporando CO₂ e ossinitruri di silicio amorfi (a-SiO_xN_y) incorporando N₂O [1].

1.1 Applicazioni per celle solari

1.1.1 Conversione fotovoltaica

In un dispositivo fotovoltaico l'assorbimento dell'energia di radiazione dei fotoni incidenti provoca la generazione di coppie elettrone-lacuna attraverso transizioni banda-a-banda (tra le bande di valenza e le bande di conduzione del materiale semiconduttore, che consiste nella parte principale del dispositivo stesso). In presenza di un campo elettrico indotto dalla presenza di una giunzione p-n, i portatori foto-generati vengono separati prima che possa avvenire un qualsiasi fenomeno di ricombinazione. A questo punto, le cariche raccolte possono essere estratte e inviate in un circuito esterno, grazie alla differenza di potenziale degli elettroni eccitati [2].

Questo effetto è chiamato *conversione fotovoltaica* e costituisce il principio di funzionamento delle celle solari, dispositivi basati sull'utilizzo della radiazione solare per la produzione di energia elettrica. In una cella solare il campo elettrico intrinseco che permette la separazione delle cariche è ottenuto con la realizzazione di una giunzione p-n (fig. 1.1). L'efficienza di un dispositivo fotovoltaico dipende dalla scelta dei materiali che assorbono la luce e dal modo attraverso cui essi sono connessi al circuito esterno [2].

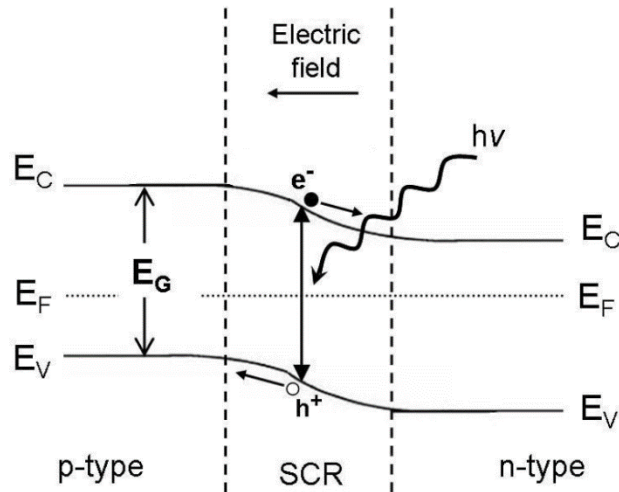


Fig. 1.1: conversione fotovoltaica in una giunzione p-n. Il bandgap del materiale è indicato da E_G , mentre E_C , E_V e E_F indicano rispettivamente la posizione della banda di conduzione e valenza, e del livello di Fermi. $h\nu$ è l'energia dei fotoni incidenti, che deve essere maggiore o pari a E_G affinché si possano generare coppie elettrone-lacuna attraverso transizione banda-a-banda. Il campo elettrico nella Space Charge Region (SCR) permette la separazione dei portatori foto-generati [2].

1.1.2 Celle solari con eterogiunzioni di silicio

Attualmente quasi la metà del costo di un dispositivo fotovoltaico è determinato dal wafer di silicio; infatti la sfida nel campo delle celle solari per miglioramenti in ottica di prestazioni-costi è l'aumento dell'efficienza della conversione della radiazione solare, unita a un calo di materiale usato per il dispositivo [2]. Le tecnologie basate su celle solari con eterogiunzioni di silicio hanno dimostrato buoni risultati in quest'ottica. L'inserimento di un materiale passivante, con un bandgap più largo, tra i contatti metallici, con alta azione ricombinante, e la superficie assorbente di silicio cristallino (c-Si) ha portato a miglioramenti notevoli. Infatti, l'emettitore eterogeneo, costituito da questa pila di film sottili, della cella solare SHJ, agisce come un layer semi-permeabile per l'estrazione dei portatori, compiendo due azioni simultaneamente: la passivazione della superficie del c-Si e la raccolta dei portatori foto-generati. Materiali ottenuti con l'incorporazione di C, N o O si sono rilevati ottimi candidati per queste applicazioni [2].

1.1.3 Studi su ossinitruri di silicio amorfi

Film sottili di ossinitruro di silicio amorfo idrogenato ($a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$) sono stati studiati per le loro possibili applicazioni come layer emettitori in SHJ [3]. Si è ottenuto che il bandgap ottico e la qualità di passivazione, ottenuta analizzando il tempo di vita medio efficace τ_{eff} dei portatori minoritari, dipendono linearmente dalla concentrazione di N_2O , bandgap linearmente crescente e τ_{eff} linearmente decrescente con concentrazione di N_2O (riferimento fig. 1.2) [3].

Si è visto inoltre che, con l'aumentare della concentrazione di N_2O , cala il coefficiente di assorbimento e questo fenomeno rende questi materiali promettenti per applicazioni in celle solari [3].

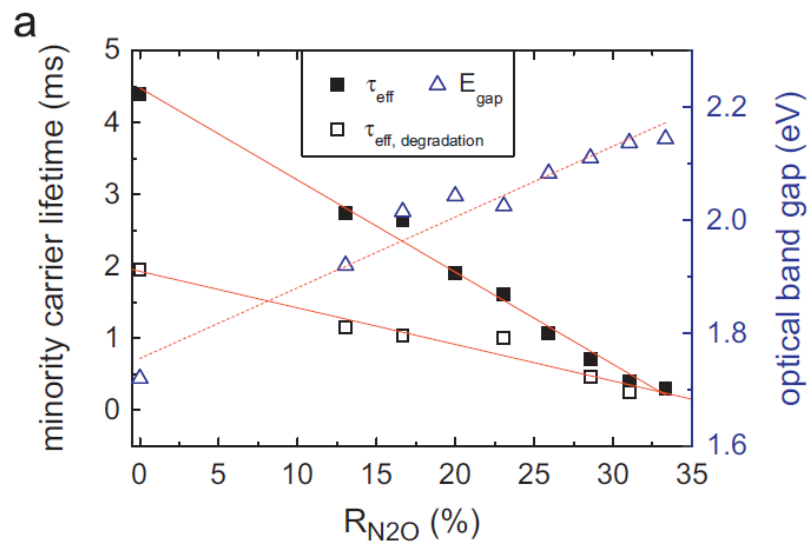


Fig. 1.2: andamento del bandgap ottico E_{gap} , linearmente crescente con concentrazione di N_2O e del τ_{eff} , linearmente decrescente con concentrazione di N_2O [3].

Capitolo 2

Metodo Surface Photovoltage SPV

Il metodo *surface photovoltage* (SPV) è una tecnica per l'analisi della struttura elettronica a bande dei semiconduttori basata sulla variazione del potenziale superficiale indotta da illuminazione.

In questa sezione viene descritta brevemente una variante del metodo SPV, la tecnica SPS, ovvero *surface photovoltage spectroscopy*, in cui il cambiamento del potenziale superficiale viene misurato in funzione dell'energia dei fotoni incidenti sul materiale.

Tale tecnica è largamente utilizzata in quanto è molto versatile e può essere applicata in molte condizioni diverse e su diversi tipi di campioni senza comprometterne la struttura. Inoltre, il metodo SPS permette di ottenere moltissime informazioni sui materiali semiconduttori, come la misura del bandgap o la determinazione del tipo dei portatori di carica, l'analisi di strutture stratificate o la eventuale presenza di difetti all'interno dei materiali [4]. Inoltre può essere usato per stimare il tempo di vita medio dei portatori minoritari, dal quale si possono ottenere informazioni sulle qualità di passivazione dei difetti dell'interfaccia del materiale [5].

Alcune delle applicazioni verranno descritte brevemente nella sezione 2.3.

2.1 Principi fisici

In questa sezione verranno descritti brevemente i principi fisici su cui si basa il metodo SPV.

2.1.1 Struttura elettronica superficiale

In generale una superficie è definita come il confine tra due regioni con proprietà fisiche diverse; la superficie tra un semiconduttore e il vuoto o un gas è spesso denominata 'superficie libera', mentre quella tra un semiconduttore e un solido 'interfaccia' [4].

La struttura periodica di un semiconduttore cristallino ideale può essere descritta con un potenziale periodico e funzioni d'onda degli elettroni anch'essi periodici con eguale periodicità. La struttura cristallina può essere trattata come un'alternanza di bande energetiche permesse separate da gap energetici proibiti. La struttura dei livelli energetici in un semiconduttore è descritta usando le seguenti grandezze: E_V , E_C e E_F che sono rispettivamente le energie di valenza, conduzione e di Fermi (fig. 2.1) [4].

La terminazione della struttura periodica nella superficie libera può formare stati elettronici superficiali localizzati all'interno della regione.

La comparsa di stati localizzati di superficie induce un trasferimento di carica tra il *bulk* (core cristallino del semiconduttore) e la superficie, dato che la neutralità di carica spaziale sarebbe altrimenti violata. Questo comporta la formazione di

una *space-charge-region* (SCR) superficiale elettricamente carica, che dà origine ad una differenza di potenziale e quindi un campo elettrico vicino alla superficie. Quindi, anche in condizioni di equilibrio, il potenziale superficiale V_s è diverso dal potenziale elettrico nel *bulk* e questo causa un piegamento delle bande energetiche del semiconduttore [4].

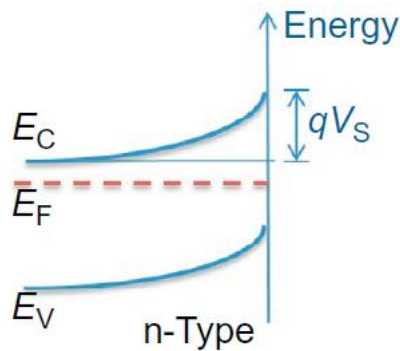


Fig. 2.1: diagramma a bande di un semiconduttore di tipo n in cui è mostrato il piegamento delle bande in condizione di equilibrio [6].

2.1.2 L'effetto fotovoltaico superficiale

Si parla di effetto fotovoltaico quando, in seguito all'illuminazione della superficie di un semiconduttore, si ha un cambiamento nel potenziale all'equilibrio, dovuto ad un trasferimento o ad una redistribuzione di carica. In particolare in questa e nelle prossime sezioni ci si concentrerà sulla variante detta effetto fotovoltaico superficiale.

Illuminando la superficie di un semiconduttore, se i fotoni incidenti hanno energia superiore all'energia di gap E_G , si promuove la formazione di coppie elettrone-lacuna, con eventuale redistribuzione di carica e quindi una variazione nel potenziale di equilibrio. Il segnale SPV può essere visibile solo nel caso in cui sia presente una redistribuzione di carica.

All'equilibrio, la carica superficiale totale deve essere nulla:

$$Q_{SS} + Q_{SC} = 0 \quad (2.1)$$

con Q_{SS} carica superficiale e Q_{SC} carica nella SCR [7].

I fotoni incidenti possono determinare variazioni nei valori di Q_{SS} e Q_{SC} liberando cariche, che vengono poi separate dal campo elettrico nella SCR, causando una redistribuzione di carica e quindi una variazione dei potenziali della SCR e V_s .

In figura 2.2 vi è una rappresentazione schematica di questo processo, dove con SPV si intende in segnale SPV dato da:

$$SPV = V_{ill} - V_{dark} \quad (2.2)$$

con V_{ill} potenziale superficiale sotto illuminazione e V_{dark} potenziale in condizioni di equilibrio, al 'buio' [7].

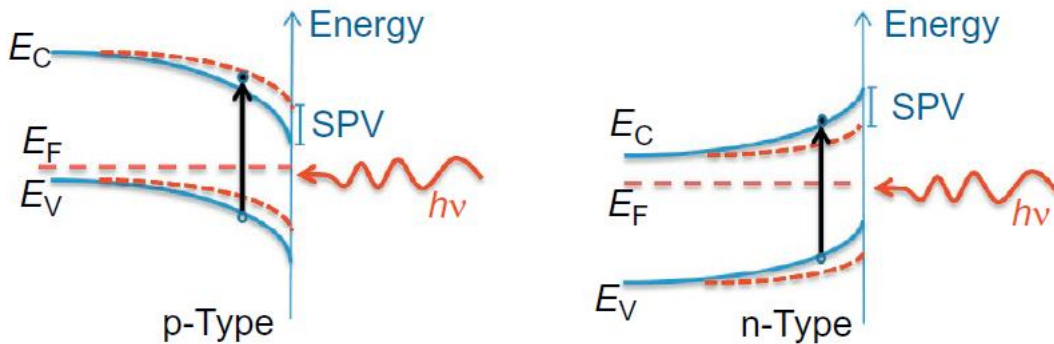


Fig. 2.2: diagramma a bande di semiconduttori di tipo p e di tipo n in cui è mostrato il piegamento delle bande in condizione di non equilibrio dovuto a illuminazione. Nel diagramma sono indicati i livelli energetici E_V e E_C , l'energia di Fermi E_F , l'energia dei fotoni incidenti $h\nu$ e il segnale SPV [6].

2.2 Metodo sperimentale

La variazione del potenziale superficiale non può essere misurata direttamente, perché è una caratteristica capacitiva del semiconduttore e applicandovi un contatto si andrebbero alterare le sue proprietà superficiali e i risultati. Può essere però investigata con un accoppiamento capacitivo, chiamato MIS, ovvero Metallo-Isolante-Semiconduttore, che verrà spiegato nella prossima sezione.

2.2.1 Tecnica Metallo Isolante Semiconduttore MIS

Il metodo MIS (*Metal-Insulator-Semiconductor*) è quello che effettivamente permette di misurare il segnale SPV senza alterare la misura: il potenziale superficiale o di interfaccia viene misurato attraverso una struttura simile ad un condensatore MIS, in cui il campione è il semiconduttore e il metallo è un conduttore che si affaccia sul campione e dal quale si misura la variazione del voltaggio indotta. L'isolante può essere un materiale dielettrico oppure semplicemente l'aria. La configurazione MIS nel nostro sistema è stata realizzata ponendo un vetro rivestito di ITO (indium tin oxide, materiale conduttivo) di fronte al campione, ad una certa distanza, utilizzando come isolante tra di essi l'aria.

2.2.2 Set-up per apparato sperimentale per spettroscopia SPV

Per indurre la variazione del potenziale superficiale o di interfaccia ΔV_s , il sistema MIS viene illuminato. In questo sistema si hanno come sorgente luminosa due tipi diversi di lampade a luce bianca, una lampada QTH (Quartz Tungsten Halogen) e una allo Xe per studiare le proprietà ottiche dei materiali in due range spettrali diversi, avendo queste due intervalli di lunghezze d'onda di differenti efficienze. Per effettuare una spettroscopia, la lampada utilizzata è accoppiata a un monochromatore, il quale permette che sulla superficie del semiconduttore arrivino esclusivamente fotoni con una certa energia.

Dato che il segnale ha un'intensità molto inferiore al rumore di fondo ($\sim 10^{-6} \div 10^{-9} V$), prima il segnale passa attraverso un pre-amplificatore, poi viene ricevuto da un *lock-In* che, con l'ausilio di un *chopper*, amplifica il segnale a una frequenza impostata.

Infine il segnale viene letto e memorizzato da un computer tramite un programma di acquisizione dati, nel nostro caso scritto con LabVIEW.

In figura 2.3 viene mostrato uno schema di un generico apparato volto a misure SPS.

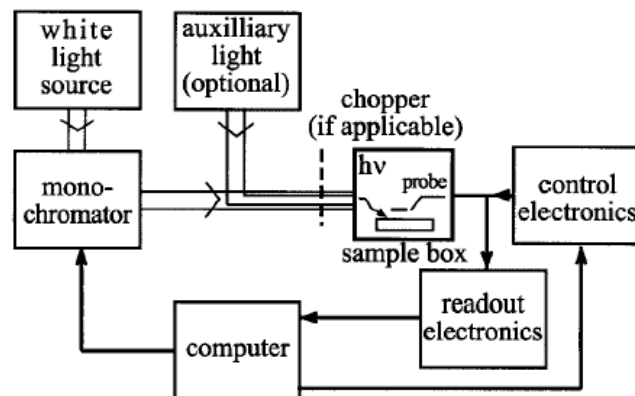


Fig. 2.3: schema del set-up del metodo SPS [4].

Per una descrizione dettagliata dell'apparato sperimentale, impiegato nel lavoro presentato in questa tesi, si rimanda alla Sezione 3.2.

2.3 Applicazioni

La tecnica SPS permette di ottenere molte informazioni utili sulla struttura di un semiconduttore. Per i principi su cui si basa, questo metodo può essere applicato allo studio di diversi tipi di campioni (ad esempio, anche a strutture stratificate) e in diverse condizioni. In questa sezione vengono descritte alcune tra le principali applicazioni del metodo SPS.

2.3.1 Determinazione del bandgap e del tipo di semiconduttore

L'applicazione più semplice della tecnica SPS è la determinazione del bandgap di un semiconduttore. Ciò è possibile in quanto il coefficiente di assorbimento nei semiconduttori aumenta considerevolmente quando si hanno fotoni con energia simile a quella del gap E_G , e ciò risulta in un forte aumento del segnale SPV, che presenta una sorta di gradino proprio in corrispondenza dell'energia del gap. Questa tecnica può essere utilizzata anche su campioni molto spessi o formati da più layer sovrapposti [4].

Per determinare se il semiconduttore studiato sia di tipo p o n, si analizza il segno del gradino presente nello spettro SPS.

Nella maggior parte dei casi le bande energetiche sono piegate verso il basso per i semiconduttori di tipo p e verso l'alto per i semiconduttori di tipo n. A seguito dell'illuminazione, per effetto fotovoltaico, si ha una diminuzione del piegamento delle bande, che si traduce in una pendenza positiva per il segnale SPV dei semiconduttori n e negativa per quelli di tipo p [4].

2.3.2 Caratterizzazione di stati dovuti a difetti

La tecnica SPS può essere utilizzata anche per determinare energia e posizione di stati difettivi, dovuti alla superficie o alla presenza di alterazioni nella struttura periodica del reticolo. I fotoni incidenti sul semiconduttore possono produrre transizioni da uno stato difettivo a una banda o viceversa, e tali transizioni si manifestano nello spettro SPS sotto forma di piccoli gradini (non corrispondenti all'energia del gap) ogniqualvolta l'energia dei fotoni superi la soglia necessaria a far avvenire la transizione [4].

In particolare, se si ha eccitazione di elettroni dal livello difettivo (dovuto agli stati superficiali) alla banda di conduzione, la carica superficiale diventa più positiva e quindi il segnale SPV cresce. Viceversa, in seguito all'eccitazione di lacune da uno stato difettivo alla banda di valenza, si ha un segnale SPV negativo, poiché la carica superficiale diventa più negativa.

Di conseguenza, dall'analisi dello spettro SPV e dal segno della sua pendenza è possibile ottenere informazioni anche su energia e posizione approssimativa di stati che si trovano sotto il livello del bandgap [4].

2.3.3 stima del tempo di vita medio dei portatori minoritari

Il metodo SPV può essere usato per determinare la qualità della passivazione dei difetti dell'interfaccia, calcolando il parametro τ , il tempo di vita medio dei portatori minoritari.

Un modo per stimare il valore di τ è quello di usare la modulazione in frequenza del segnale SPV (ac-SPV).

Questo principio è dimostrato dal seguente modello: si supponga di avere una grandezza G che esprime il tasso di generazione spazialmente uniforme di portatori minoritari nell'intero volume del campione, data da:

$$G = G_0 + G_1 e^{i\omega t} \quad (2.3)$$

con G_0 tasso di generazione di portatori all'equilibrio termico, ω la frequenza del *chopper*. Indicando con σ conducibilità elettrica, n densità degli elettroni e $\Delta n(t)$ densità degli elettroni in eccesso, dato che $\sigma \propto n$, possiamo ottenere un'espressione per $\Delta n(t)$ in funzione del tempo. Trascurando gli effetti superficiali, questo può essere ottenuto risolvendo l'equazione di continuità:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - \frac{\Delta n}{\tau_n} \quad (2.4)$$

in condizioni stazionarie *steady-state* e si cerca una soluzione nella forma:

$$\Delta n = \Delta n_0 + \Delta n_1 e^{i\omega t} \quad (2.5)$$

dove Δn_1 è complesso. Inserendo la (2.5) nella (2.4) e, avendo che $G_0 - \Delta n_0/\tau_n = 0$ in condizioni di *steady-state*, si ottiene:

$$\Delta n_1 = \frac{\tau_n G_1}{1 + i\omega\tau_n} \quad (2.6)$$

e l'espressione dell'ampiezza di $\Delta n_1(\omega)$ è:

$$|\Delta n_1| = \frac{\tau_n G_1}{(1 + \omega^2 \tau_n^2)^{1/2}} \quad (2.7)$$

Quindi dal comportamento di $|\Delta n_1|$ si può ricavare τ_n , quando la conducibilità è misurata in funzione della frequenza di modulazione [5].

Nel caso della valutazione ac-SPV, è possibile estrarre il tempo di vita medio dei portatori minoritari dei campioni.

Dato che il segnale SPV è proporzionale al numero di portatori foto-generati a ogni frequenza di *chopper*, il tempo di vita medio in una regione spettrale relativa ad una caratteristica del segnale SPV, può essere estratto dall'andamento del segnale SPV in funzione della frequenza del *chopper*, facendo un fit con la seguente funzione:

$$SPV = \frac{A \cdot \tau}{(1 + \omega^2 \cdot \tau^2)^{1/2}} \quad (2.8)$$

dove A è una costante di proporzionalità, τ il tempo di vita medio effettivo dei portatori minoritari e ω la frequenza *chopper*.

Capitolo 3

Materiali e metodi

In questo capitolo vengono descritti i materiali studiati e alcune tecniche sperimentali utilizzate per la loro analisi. La prima parte è dedicata ai campioni con ossidi di silicio amorfi e ossinitruri di silicio amorfi, mentre la successiva alla strumentazione usata nelle misure. Nell'ultima sezione sono invece descritte le prove preliminari effettuate per determinare le condizioni ottimali in cui svolgere le misure.

3.1 Film sottili di $a\text{-SiO}_x$ e $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$

I film sottili $a\text{-SiO}_x$ e $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ sono stati depositati attraverso il *plasma enhanced chemical vapour deposition* (PECVD) su un materiale di silicio drogato con boro spesso $250\ \mu\text{m}$ di area $5 \times 5\ \text{cm}^2$ usando uno strumento (Plasma Lab 100 da Oxford Instruments) con una radio frequenza di $13.56\ \text{MHz}$ [16]. La deposizione avviene in una *camera* in cui entra il flusso di gas da far depositare, grazie ad un amplificatore di potenza a radio frequenza (RF power) che permette la generazione del plasma, nel quale vi sono elettroni altamente energetici che ionizzano o dissociano il gas per generare radicali che siano chimicamente molto reattivi i quali reagiscono per formare il film sottile [8]. Uno schema dell'apparato PECVD è in figura 3.1.

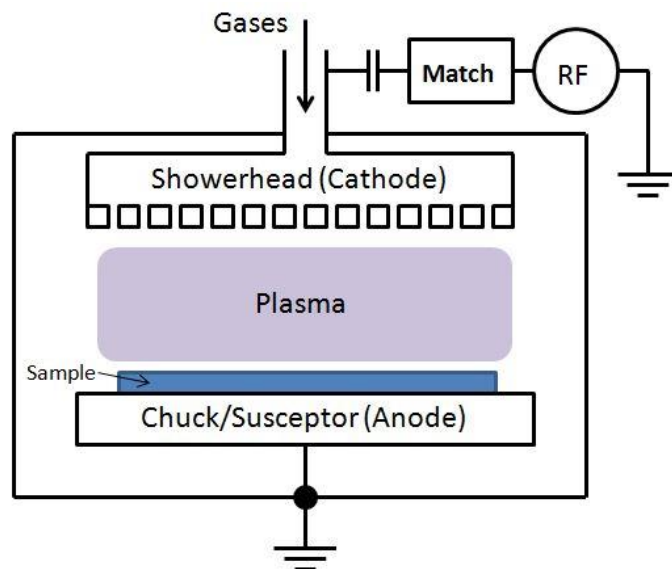


Fig. 3.1: schema dell'apparato del PECVD [8].

Tutti i parametri sono stati tenuti costanti per tutte le deposizioni (Potenza, pressione e temperatura e distanza dagli elettrodi $d=20\text{mm}$, durata della deposizione $t=150\text{s}$). In aggiunta al gas SiH_4 , gas di N_2O e CO_2 sono stati aggiunti al plasma. Questa aggiunta è stata fatta perché si vuole aumentare la larghezza del bandgap rispetto a quanto accade con solo a-Si:H, ma porta anche, con l'aumento del flusso di questi gas, all'aumento del fenomeno della ricombinazione superficiale [1].

I rapporti di diluizione di N_2O e CO_2 nel SiH_4 sono definiti da $R_x = [X]/([X]+[\text{SiH}_4])$, con $X = \text{N}_2\text{O}$, CO_2 e [...] indica il flusso di gas. $R_{\text{N}_2\text{O}}$ è stato fatto variare in un intervallo da 4.8% a 16.6% mentre R_{CO_2} da 4.8% a 9.1% perché ogni molecola di N_2O porta metà atomi di ossigeno rispetto a quella di CO_2 [1].

Ci riferiremo ai campioni in cui $R_{\text{N}_2\text{O}} \neq 0$ con 'set campioni N' e ai campioni in cui $R_{\text{CO}_2} \neq 0$ con 'set campioni C'.

Anche se alcuni campioni sono stati depositati aggiungendo nella camera CO_2 , solo una quantità minima di carbonio è stata incorporata nel film sottile [9].

Quindi a tutti gli effetti, lo studio dei campioni 'C', è uno studio di film sottili di ossido di silicio.

I campioni analizzati in questa tesi sono elencati nella tabella 3.1.

Campione	$R_{\text{N}_2\text{O}}$ (%)	R_{CO_2} (%)
N4.8	4.8	0
N9.1	9.1	0
N13	13	0
N16.6	16.6	0
C4.8	0	4.8
C7	0	7
C9.1	0	9.1
Reference	0	0

tabella 3.1: campioni analizzati col metodo SPS nel lavoro per questa tesi. Il Reference è un materiale di a-Si:H in cui viene depositato solo SiH_4 senza CO_2 e N_2O .

Immediatamente dopo ogni deposizione, i campioni sono stati immersi in una soluzione di acido fluoridrico (2%) per rimuovere ossido di silicio dalla superficie. L'attivazione della passivazione è stata ottenuta temprando i film sottili su una piastra calda a 300°C per 15min in aria [1].

3.2 Apparato sperimentale per spettroscopia SPV

In questa sezione viene descritto l'apparato sperimentale utilizzato per le misure SPS, di cui si mostra uno schema in figura 3.2.

Per tutte le misure preliminari, con cui si è studiato lo spettro della lampada per determinare le condizioni ottimali di lavoro, di fronte all'uscita del monocromatore è stato posto un sensore piroelettrico, che sfrutta la proprietà posseduta da alcuni materiali di generare una tensione in seguito a cambiamenti di temperatura, indotti in questo caso da irraggiamento luminoso. La configurazione *Metal-Insulator-Semiconductor* (MIS) è stata realizzata ponendo un vetro rivestito di ITO (*indium tin oxide*, materiale conduttivo) di fronte al campione, e utilizzando come isolante tra di essi l'aria. La parte posteriore del campione è stata collegata a terra, mentre l'ITO è stato collegato elettricamente, tramite un filo di rame, ad un pre-amplificatore, ovvero un amplificatore operazionale. Entrambi i contatti sono stati realizzati utilizzando della pasta d'argento conduttiva. La luce bianca della lampada, dopo essere passata attraverso il *chopper*, viene diffratta dal monocromatore che ne separa le diverse lunghezze d'onda e incide poi sull'ITO e sul campione; il segnale di tensione misurato passa dal preamplificatore e viene poi mandato all'amplificatore *lock-in*. Un programma scritto in LabVIEW permette di gestire l'acquisizione dati; in particolare il software controlla il monocromatore e permette di scegliere in quale range di lunghezze d'onda effettuare la misura. Da programma è anche possibile impostare il passo (in nm) delle misure e controllare alcune impostazioni del *lock-in*.

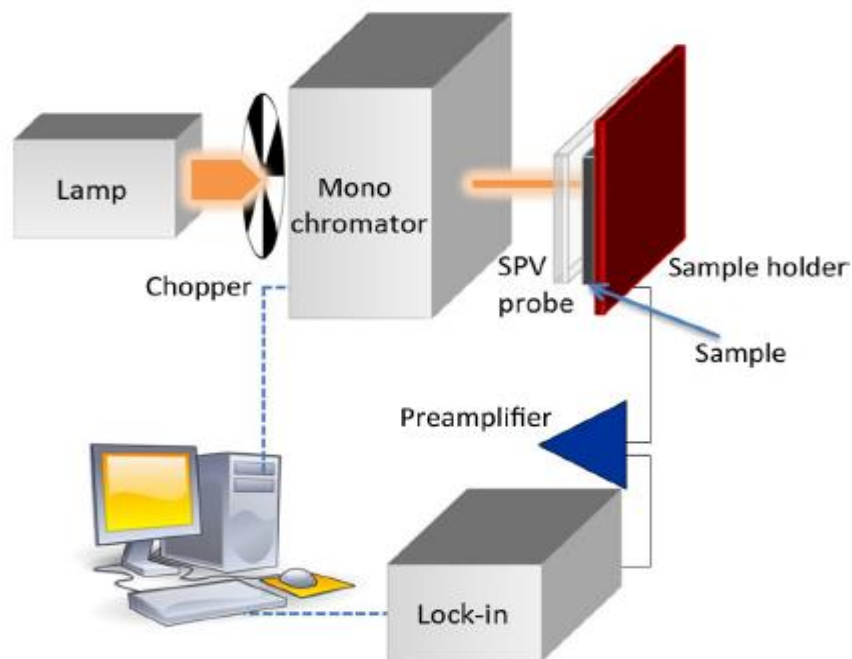


Fig. 3.2: schema dell'apparato sperimentale del SPS [6].

Sensore piroelettrico

Dato che le lampade QTH e allo Xe non hanno un flusso costante di fotoni, si è usato il sensore piroelettrico per misurare lo spettro della loro intensità luminosa, usato successivamente per normalizzare lo spettro del SPS.

Il sensore consiste in un piccolo condensatore in cui il materiale piroelettrico funge da dielettrico. Esso è un cristallo asimmetrico in cui gli atomi hanno un momento di dipolo elettrico interno. Quando si ha una variazione di temperatura, questa determina uno spostamento degli atomi nel cristallo, quindi una variazione della polarizzazione del cristallo portando alla generazione di una tensione tra le piastre del condensatore [10]. Questa sua caratteristica lo rende un sensore la cui risposta non varia in funzione dell'energia dei fotoni incidenti. Nel nostro caso, la frequenza di riferimento per la misurazione di tale spettro è stata fatta a ~21 Hz, questo perché il condensatore nel sensore, avendo un tempo di risposta, funziona meglio a basse frequenze. In generale il sensore piroelettrico funziona meglio con un segnale continuo, ma usando un *lock-in*, che invece ha necessità di avere un segnale alternato da leggere, dobbiamo andare a frequenze basse, ma non troppo basse altrimenti il *lock-in* non funzionerebbe opportunamente.

Lampade

Le lampade Quartz Tungsten Halogen (QTH) sono sorgenti di luce, con una curva dello spettro regolare e un output stabile. Il filamento di tungsteno è scaldato a $T > 30000\text{K}$ applicando corrente e la luce bianca si irradia attraverso il rivestimento di quarzo trasparente ad essa [11].

Le lampade allo Xe (xenon arc) emettono luce quando elettricità passa attraverso il gas di Xe ionizzato che è mantenuto ad alta pressione, il gas di Xe è ionizzato da corrente elettrica [12].

Nelle figure 3.3 (a) e (b) vi sono gli spettri di emissione della lampada QTH (a) e allo Xe (b). Da queste si vede che entrambe hanno uno spettro di emissione di corpo nero, ma mostrano intervalli di massima intensità luminosa differenti, la QTH è ottimale per lo studio di radiazione in un intervallo da ~700nm a ~1800nm, mentre la lampada allo Xe è ottimale per lo studio di radiazione in un intervallo da ~250nm a ~750nm. Questa caratteristica determina anche il fatto che con l'uso distinto delle due lampade si studiano non solo il comportamento per effetto di illuminazione in diversi intervalli spettrali, ma anche diverse proprietà dei campioni. Infatti la lampada QTH emette radiazioni con energie che interagiscono con la parte più interna del campione, la struttura cristallina del silicio, mentre le radiazioni emesse dalla lampada allo Xe hanno energia maggiore e non riescono a penetrare così in profondità, quindi interagiscono con il layer superiore.

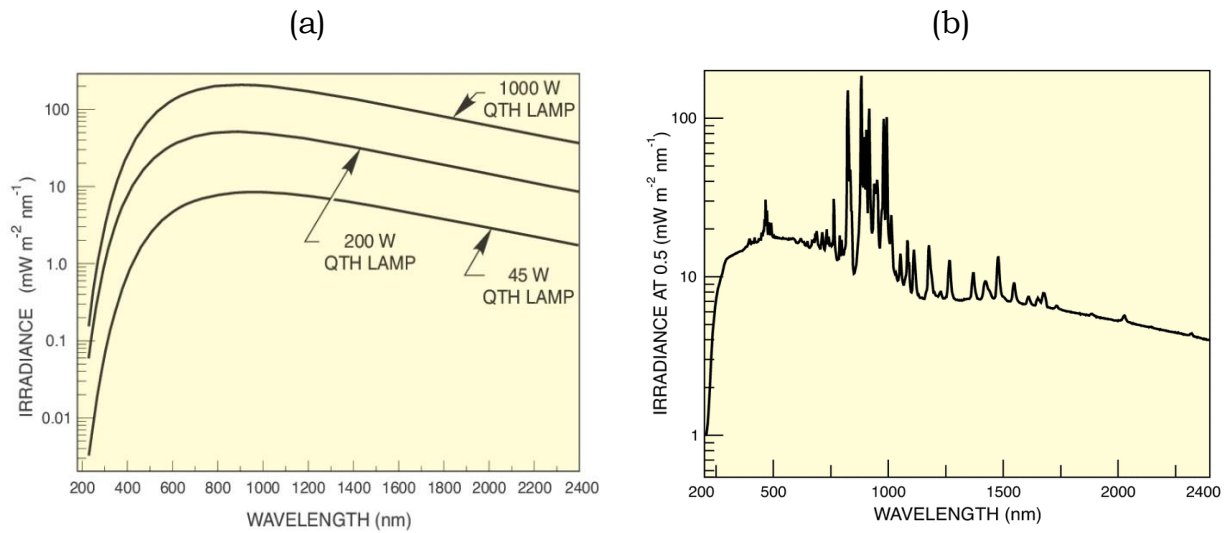


Fig. 3.3: spettro di emissione delle lampade QTH (a) [13] e allo Xe (b) [14].

Nelle figure 3.4 (a) e (b) sono riportati gli spettri dei segnali piroelettrici da 1000nm a 1600nm per la lampada QTH e da 350nm a 800nm per la lampada allo Xe rispettivamente. Anche da questi si vede come gli intervalli di lunghezze d'onda di intensità ottimali siano differenti per le due lampade.

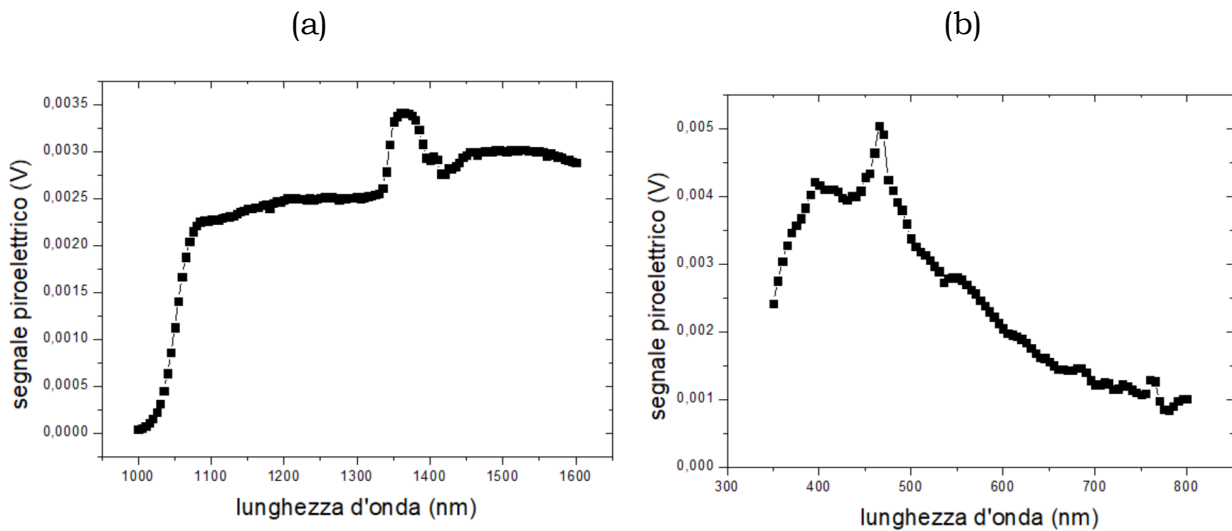


Fig. 3.4: spettro del segnale piroelettrico lampada QTH (a), spettro del segnale piroelettrico lampada allo Xe (b).

Dato che l'intensità luminosa varia nell'intervallo di lunghezze d'onda e dal tipo di lampada utilizzata, per avere informazioni esclusivamente del segnale SPV, i dati grezzi (*raw signal*) sono stati normalizzati secondo la formula:

$$SPV_{Norm} = \frac{SPV_{Raw}}{\Phi/h\nu} \quad (3.1)$$

dove SPV_{Raw} è il segnale estratto dal *lock-in*, Φ il flusso di fotoni misurato dal sensore piroelettrico e $h\nu$ è l'energia dei fotoni incidenti.

Monocromatore

Per queste analisi è stato usato come monocromatore uno spettrometro SPEX 500M Czerny-Turner, in figura 3.5 (a) vi è una sua rappresentazione schematica.

Facendo riferimento alle figure 3.5(a) e (b), la luce bianca, passa attraverso una fenditura (1), poi viene collimata con un primo specchio, e l'effettiva separazione in componenti monocromatiche avviene tramite un reticolo di diffrazione (fig. 3.6). Infine, dopo aver colpito un secondo specchio, la lunghezza d'onda selezionata dal sistema passa attraverso una fenditura d'uscita. Questo monocromatore ha due uscite, front (F) e side (S), per queste analisi abbiamo usato quella laterale, in cui è presente una lente che focalizza lo spot di fotoni sulla sonda. È possibile regolare l'apertura dell'ingresso e dell'uscita da un minimo di $\sim 3\mu\text{m}$ a un massimo di $\sim 3\text{mm}$ [15].

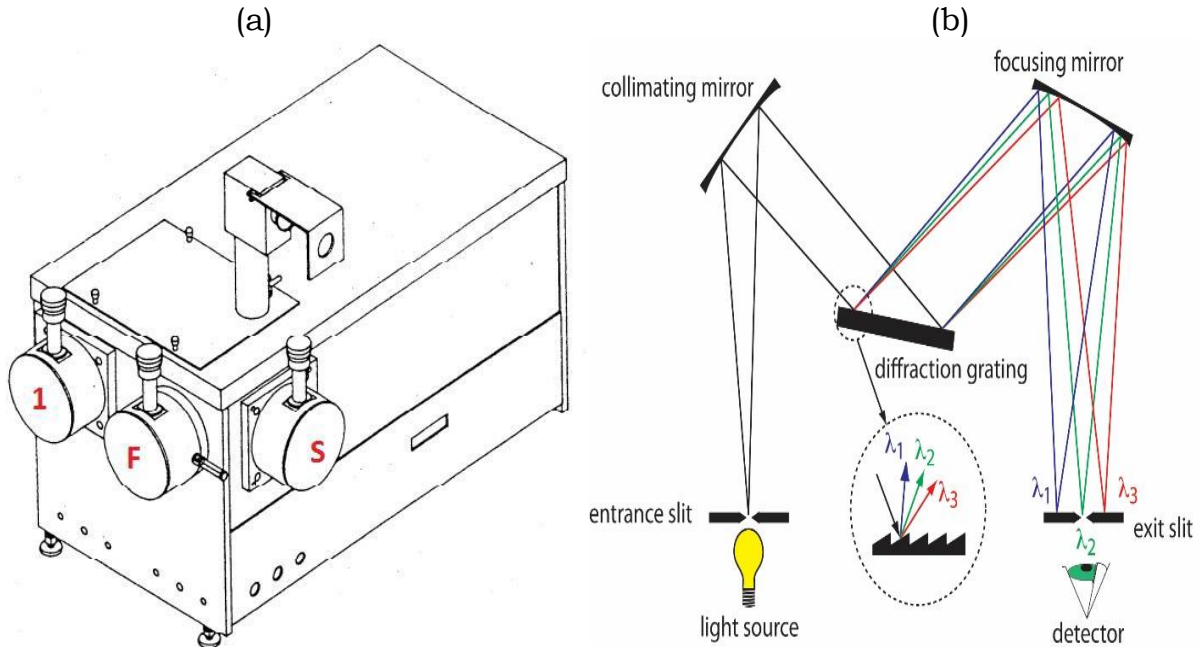


Fig. 3.5: Rappresentazione schematica del monocromatore usato [15] (a), schema del percorso della luce all'interno del monocromatore [16] (b).

Facendo riferimento alla figura 3.6, il reticolo di diffrazione è costituito da scanalature parallele distanti $\sim 1\mu\text{m}$ (d); quando la luce bianca incide su di esso, ogni scanalatura si comporta come una sorgente di luce secondaria e le onde emesse possono dare interferenza distruttiva o costruttiva secondo la *grating equation*:

$$m\lambda = d(\sin\alpha \pm \sin\beta) \quad (3.2)$$

con d distanza tra due scanalature successive, α angolo di incidenza, β angolo di diffrazione ed m numero intero che indica l'ordine di diffrazione [17]. Il segno nell'equazione dipende dalla convenzione usata, '-' se β è considerato positivo, mentre '+' se β è considerato negativo [18].

Per investigare lunghezze d'onda superiori a 1000 nm è stato posto un filtro a 1000nm davanti alla fenditura d'entrata per evitare il problema causato dalle armoniche secondarie. Le armoniche secondarie sono quelle con lunghezze d'onda ottenute dalla formula (3.2) per $m > 1$, quindi inferiori a quelle che effettivamente vorremmo studiare, la presenza del filtro le elimina affinché esse non portino delle caratteristiche nel segnale SPV che siano spurie e che non corrispondano realmente a qualche segnale ad alta frequenza.

I reticoli di diffrazione in certe configurazioni riescono a concentrare una percentuale maggiore di intensità della luce incidente secondo uno specifico ordine di diffrazione; tale fenomeno è chiamato *blazing* e l'angolo d'incidenza e la lunghezza d'onda per cui si ha questa maggiore efficienza vengono detti rispettivamente *blazing angle* e *blazing wavelength* [19]. Nel monocromatore usato sono presenti due diversi reticoli di diffrazione, con *blaze* a 300nm e a 1500nm, usati rispettivamente con la lampada allo Xe e la QTH.

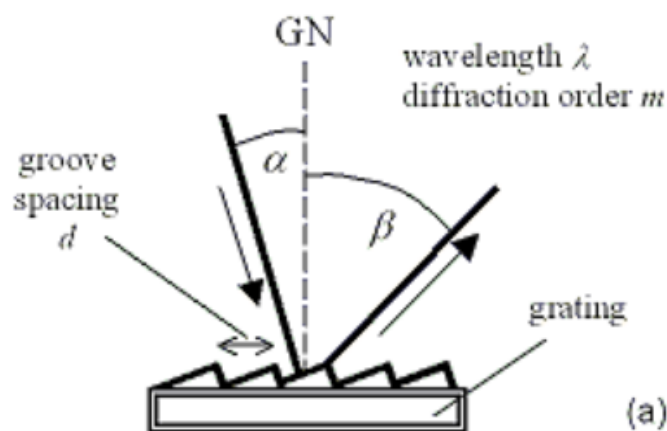


fig. 3.6: schema del percorso della luce nel reticolo di diffrazione [19].

Chopper

Il modello del *chopper* usato per questo lavoro è 300CD della Scitec Instruments, che permette operazioni in un intervallo di frequenze da 5 Hz a 3 kHz, uno schema di due delle sue componenti è in figura 3.7 [20].

Con esso si imposta una frequenza a cui fa riferimento il *lock-in*.

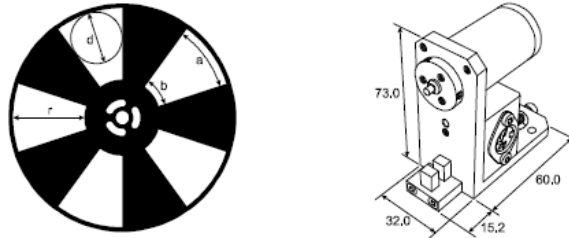


Fig. 3.7: Schema della componente motrice del *chopper*300CD, con uno dei suoi dischi per fissare la frequenza della luce che lo attraversa [20].

Lock-In

Per trasmettere il segnale delle misurazioni di differenza di potenziale è stato usato un amplificatore *lock-in* Stanford Research System SR380, in figura 3.8 una rappresentazione del front panel del *lock-in* usato.

Gli amplificatori *lock-in* rilevano segnali AC molto piccoli. Basati sul metodo Phase Sensitive Detection (PSD), tali strumenti sono in grado di misurare solo la componente del segnale a una specifica frequenza e fase di riferimento, mentre rigettano tutte le componenti di rumore a frequenze diverse da quella del riferimento. Supponiamo che il segnale di tensione all'ingresso del *lock-in* sia dato dall'onda sinusoidale $V_{sig} \sin(\omega_r t + \vartheta_{sig})$ e che $V_L \sin(\omega_L t + \vartheta_L)$ sia il riferimento di *lock-in*, qui fornito dal *chopper*. Nel *Digital Signal Processor* (DSP), il *phase sensitive detector* moltiplica queste due onde e un filtro low-pass calcola la media del risultato per un tempo superiore al periodo delle due funzioni. Di conseguenza, si ottiene un segnale DC diverso da zero se $\omega_r = \omega_L$, mentre tutte le altre componenti vengono rimosse. Si vede come, per ogni misura del segnale in ingresso al *lock-in*, ne viene fatta una del segnale del *chopper*[21].

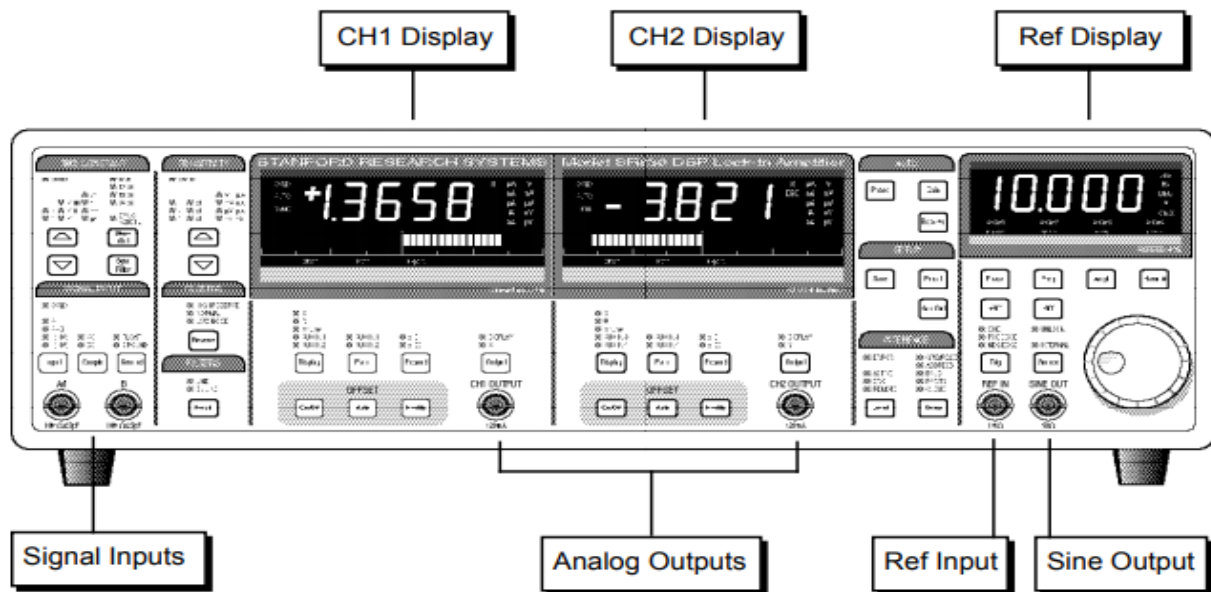


Fig. 3.8: Front panel del *lock-in* Stanford Research System SR380 [21].

Software di acquisizione dati

È stato usato il software scritto con LabVIEW *SPS_Data_Acquisistion.vi*, che controlla l'acquisizione dati delle misure SPS.

Nel pannello frontale del programma è possibile selezionare l'intervallo di lunghezze d'onda in cui effettuare la misurazione. L'acquisizione punto-punto del segnale è mostrata in un grafico tensione vs. lunghezza d'onda, dove ogni valore risulta dalla media di 5 misure consecutive, considerate stabili se nessuna di queste ha valore discostante oltre l'8% dal valore medio; nel caso in cui entro 25 misure non si ha un valore stabile, si attiva il *mean mode* e il valore risulta dalla media delle ultime 10 misure. Alla fine dell'acquisizione i dati sono salvati in un file di testo.

3.3 Determinazione condizioni ottimali

In questa sezione vengono mostrate le considerazioni preliminari fatte usando il sensore piroelettrico per determinare le condizioni ottimali in cui effettuare le misure.

Apertura fenditure

Per l'apertura d'ingresso e d'uscita sono state eseguite tre misure a 1mm, 2mm e 3mm, con la lampada QTH, da 1000nm a 1600nm, verificando che l'intensità massima del segnale la si ha per l'apertura completa (figura 3.9).

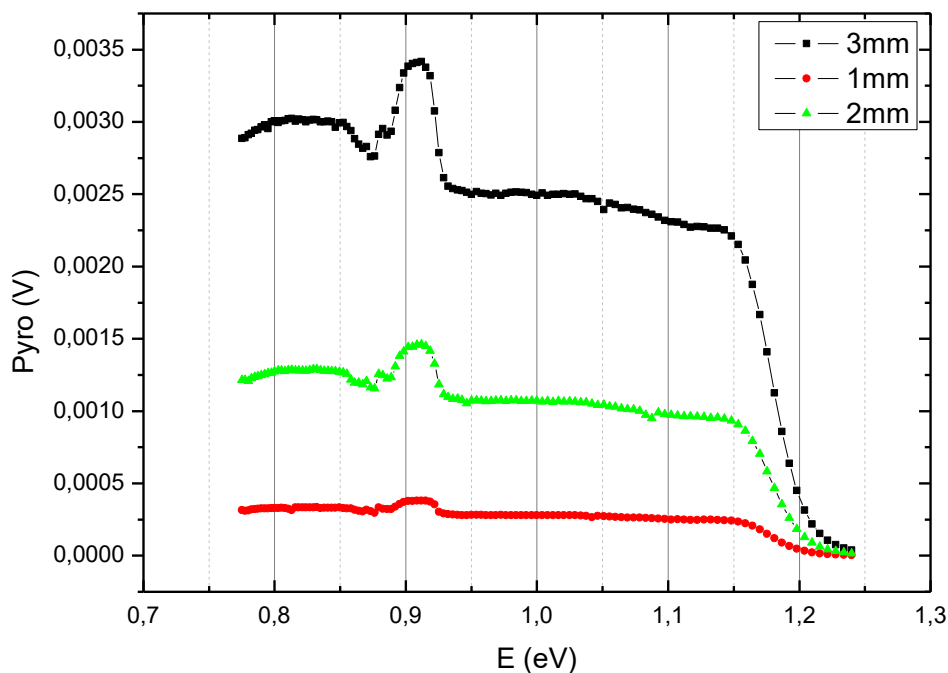


Fig. 3.9: Segnale piroelettrico della lampada QTH, da 1000nm a 1600nm, per tre aperture.

Distanza dall'uscita del monocromatore

Un altro parametro da considerare è la distanza a cui si deve trovare il campione posto di fronte all'uscita laterale del monocromatore per avere intensità di luce massima. Si ricorda che di fronte a questa fenditura si trova una lente focalizzatrice e quindi questa distanza corrisponderà alla distanza focale della lente.

Sono stati misurati i segnali per quattro distanze tra il sensore piroelettrico e l'uscita del monocromatore: 0 mm, 5 mm, 10 mm e 15 mm, con la lampada QTH, da 1000nm a 1600nm, trovando una distanza ottimale di ~10 mm. In figura 3.10 sono mostrati i grafici degli spettri ottenuti con la lampada QTH al variare della distanza.

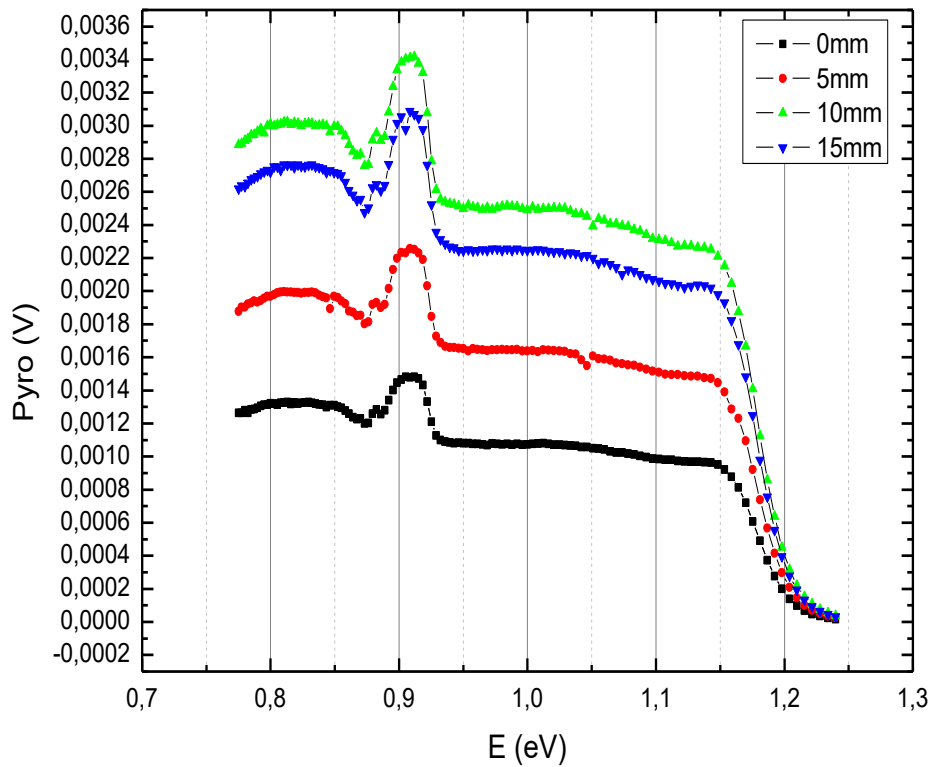


Fig. 3.10: Spettro della lampada QTH, da 1000nm a 1600nm, per quattro distanze tra il sensore piroelettrico e l'uscita del monocromatore.

Per la lampada allo Xe, visto che il cammino ottico dei fotoni è simile, si può supporre che le condizioni ottimali siano le stesse.

Capitolo 4

Risultati sperimentali

4.1 transizioni elettroniche

Nella spettroscopia SPV, le transizioni elettroniche vengono rilevate come variazioni della pendenza degli spettri SPV, che corrispondono a transizioni da banda a banda o transizioni intra-banda sulla superficie o sull'interfaccia di una struttura a più layer. Per chiarire le transizioni attese negli spettri SPV, in fig. 4.1 vi è una rappresentazione approssimativa del diagramma a bande dell'interfaccia tra i layer superiori $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ e $a\text{-SiO}_x$ (a destra) e il bulk $c\text{-Si}$ (a sinistra) e le possibili transizioni elettroniche sotto illuminazione. Per il layer superiore è stato considerato un limite inferiore del band gap a 2 eV, mentre i dati di letteratura mostrano valori che vanno da 2-3 eV [1].

Le transizioni evidenziate sono elencate come segue:

- (1) transizione da banda a banda nel bulk $c\text{-Si}$ a circa 1,1 eV;
- (2) transizione dalla banda di valenza di $c\text{-Si}$ alla banda di conduzione del layer superiore a circa 1,3 eV;
- (3) transizione dalla banda di valenza del layer superiore alla banda di conduzione di $c\text{-Si}$ a circa 1,8 eV;
- (4) transizione da banda a banda nel layer superiore a circa 2 eV.

Le energie delle transizioni mostrate in fig. 4.1 sono solo un'indicazione approssimativa per le transizioni efficaci che sono osservate dalla spettroscopia SPV, in quanto il diagramma a bande reale sarà più complicato a causa della presenza di fasi amorphe e disordine nei layer.

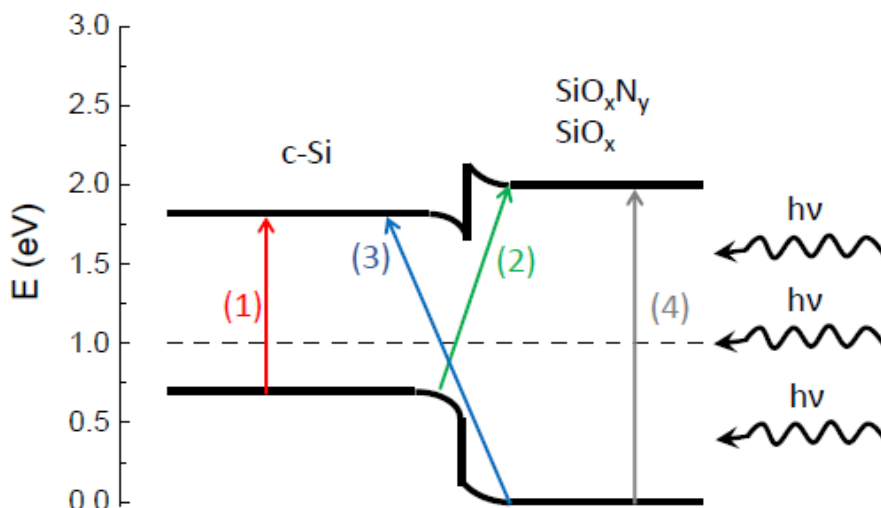


Fig. 4.1: Schema del diagramma a bande dei livelli $a\text{-SiO}_x$ e $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$. Le possibili transizioni elettroniche sotto illuminazione sono numerate e indicate con frecce di diversi colori. È stata utilizzata una stima approssimativa del bandgap di 2 eV per il layer superiore.

4.1.1 misure con lampada QTH

La figura 4.2 mostra gli spettri SPV dei set di campioni N e C acquisiti con la lampada QTH. Un leggero cambiamento di pendenza intorno a 1,05-1,09 eV è osservabile negli spettri dei campioni depositati a R_x più alti (N9.1, N13, N16.6, C9.1), che è correlato alla transizione banda a banda nel bulk c-Si (transizione (1) in fig. 4.1). Nel range spettrale analizzato con la lampada QTH, l'intero spessore del campione è attraversato dalla radiazione elettromagnetica, e quindi il bandgap del c-Si è misurabile (pari a 1.08 eV). Al di sopra del bandgap del c-Si, il segnale SPV non diminuisce per tutti i campioni, indicando una bassa ricombinazione dell'interfaccia.

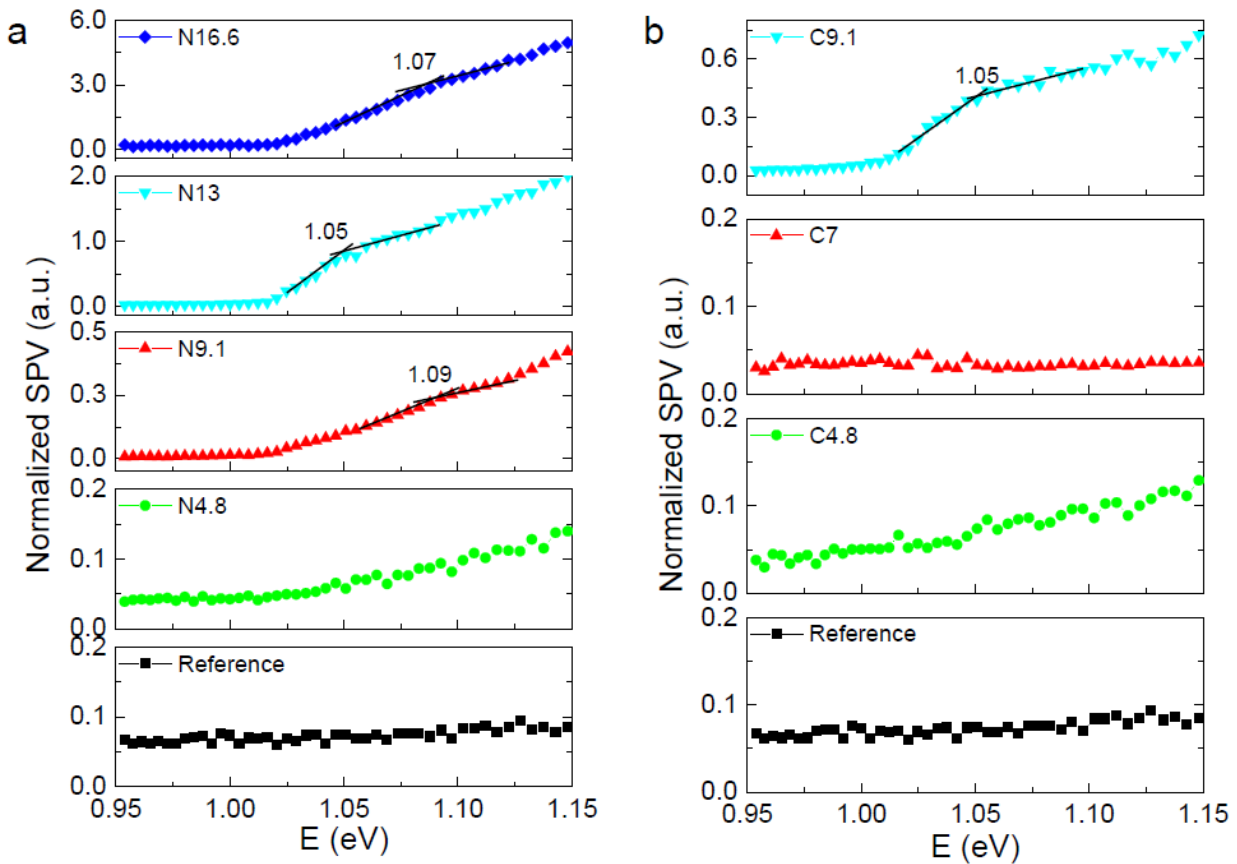


Fig. 4.2: Spettri SPV misurati con lampada QTH a) set di campioni N e b) set di campioni C e Reference. Le energie (eV) delle caratteristiche rilevanti, determinate come variazioni di pendenza nelle curve, sono segnate negli spettri.

I film sottili depositati a inferiore R_x (N4.8, C4.8, C7 e il Reference) mostrano una piccola variazione del segnale al di sopra del bandgap del c-Si, che può essere spiegato dalla presenza di un potenziale nell'interfaccia poco efficiente nella separazione dei portatori foto generati, infatti l'estrazione del segnale SPV richiede sia assorbimento di fotoni che separazione dei portatori da un campo elettrico. Il potenziale dell'interfaccia è più debole per i film sottili depositati con R_x minori perché la discontinuità del bandgap dal bulk c-Si al layer superiore è troppo piccola affinché si abbia un'eterogiunzione efficiente capace di separare i

portatori. Questa considerazione è particolarmente valida per il campione di riferimento con a-Si:H puro.

È importante porre attenzione sul fatto che C7 mostra una separazione di carica inefficiente, con una variazione complessiva del segnale inferiore a quella di C4.8, che indica un campo elettrico ridotto all'interfaccia. Tale deviazione dall'andamento atteso per il campione C7 è in accordo anche con risultati ottenuti con altre tecniche [1].

4.1.2 misure con lampada allo Xe

La figura 4.3 mostra spettri SPV acquisiti con la lampada Xe di entrambi i set di campioni. Dato che il range di energia dei fotoni permesso da questa lampada è maggiore, la penetrazione della luce è inferiore rispetto al caso con la lampada QTH. Quindi in questo caso le cariche foto-indotte sono separate principalmente dal potenziale superficiale e le caratteristiche del segnale possono essere correlate principalmente ai layer superiori. Nel caso del campione di riferimento non è osservabile alcuna variazione di pendenza, probabilmente a causa di un'elevata passivazione superficiale che impedisce la separazione dei portatori da parte del potenziale superficiale.

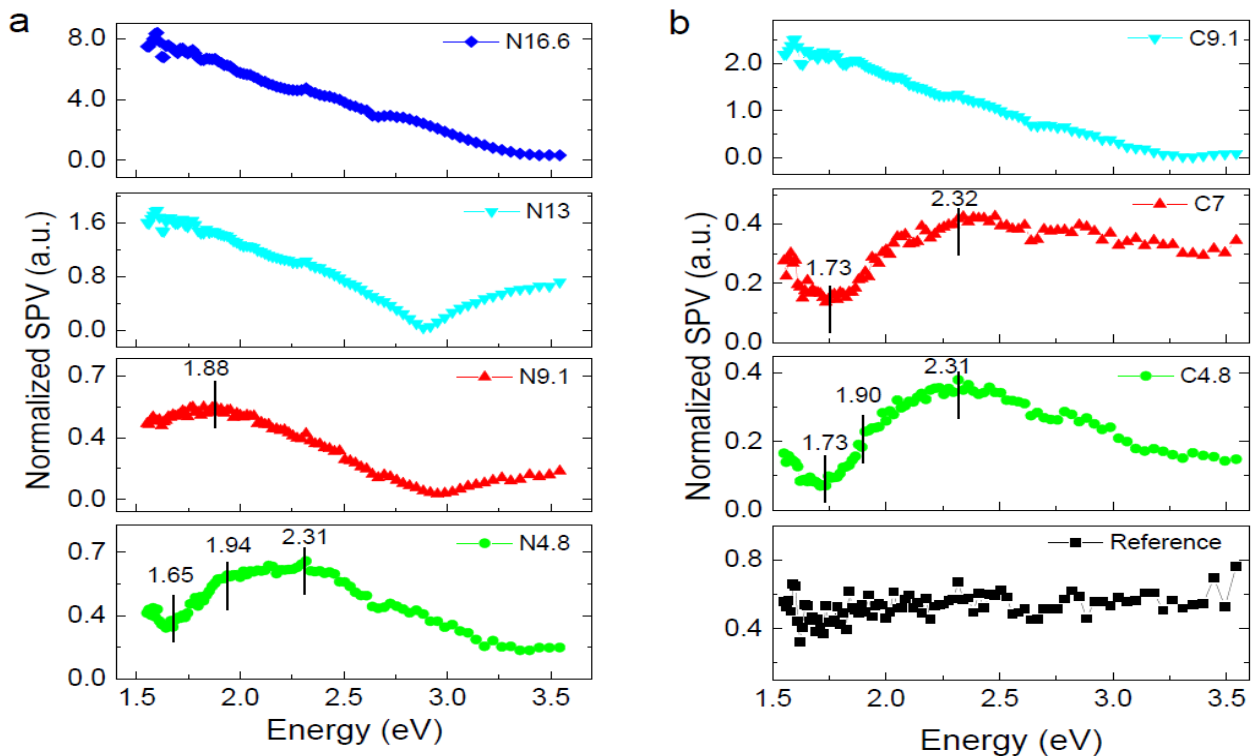


Figura 4.3: Spettri SPV misurati con lampada Xe a) set di campioni e b) set di campioni C e Reference. Le energie (eV) delle caratteristiche rilevanti, determinate come cambiamenti di pendenza nelle curve, sono segnate negli spettri.

Negli spettri dei film sottili depositati a R_x inferiore sono stati trovati tre cambiamenti di pendenza a 1,65-1,73 eV (N4,8, C4,8, C7), a 1,88-1,94 eV (N4,8, N9,1, C4, 8) e a 2,31-2,32 eV (N4,8, C4,8, C7). Queste variazioni di pendenza negli spettri SPV possono essere correlate alla transizione dalla banda di valenza di c-Si alla banda di conduzione del layer superiore (transizione (2) in Fig. 4.1), alla transizione dalla banda di valenza del layer superiore alla banda di conduzione di c-Si (transizione (3) in Fig. 4.1) e alla transizione da banda a banda nel layer superiore (transizione (4) in Fig. 4.1), rispettivamente. A seguito di queste osservazioni, il gap di energia ottica effettiva dei film sottili $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ e $a\text{-SiO}_x$ è determinato a 2,3 eV, che è in accordo con studi precedenti e maggiore del gap energetico del puro a-Si: H (1,8-1,9 eV), come previsto [1].

Per gli spettri dei film sottili depositati a valori R_x più alti (N13, N16.6, C9.1) ci si aspetterebbe un allargamento del gap ottico e quindi uno spostamento del punto in cui si ha un cambiamento di pendenza a valori maggiori di 2,3 eV a causa di un aumento di concentrazione di ossigeno e di azoto. Tuttavia, questo non è stato verificato, infatti nessuna delle tre transizioni è stata osservata negli spettri di quei campioni. Questo comportamento può essere attribuito al maggiore disordine del network amorfo come è stato osservato da altre analisi fatte su questi campioni con altri metodi [1].

Oltre alle transizioni osservate, è possibile osservare una forte riduzione del segnale al di sopra dell'energia di gap del layer superiore in tutti i campioni tranne il riferimento, probabilmente correlato alla ricombinazione elettrone-lacuna nella superficie del layer superiore. Inoltre, negli spettri dei campioni N13 e N9.1 si può osservare un ulteriore aumento del segnale a energie dei fotoni maggiori di 3 eV. Questo aumento potrebbe essere causato da una fase di cluster phase di nitruro di silicio, il cui gap energetico dovrebbe essere attorno a 3,2 eV [1]. Nello spettro del campione N16.6 questo aumento non è visibile a causa del dell'aumento di disordine nel network amorfo con l'aumento della concentrazione di azoto [1].

Gli spettri SPV misurati in due distinti intervalli spettrali hanno consentito la valutazione del gap energetico dei film sottili $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ e $a\text{-SiO}_x$ depositati a bassi R_x a circa 2,3 eV. Inoltre, è stata possibile determinare le energie delle principali transizioni elettroniche e la qualità di passivazione delle interfacce e delle superfici.

4.2 tempi di vita medi

I tempi di vita medi dei portatori minoritari di ogni campione sono stati determinati con il metodo ac-SPV. La variazione della frequenza del *chopper*-ac-SPV è stata eseguita con l'energia dei fotoni di 2,3 eV, corrispondente al bandgap del layer superiore determinato nella sezione precedente.

A titolo di esempio viene riportato in figura 4.4 il grafico dei segnali SPV a 2.33 eV in funzione delle rispettive frequenze di *chopper* e la curva sul quale è stato fatto il fit, secondo la formula 2.8, da cui si è ottenuto il tempo di vita medio per il campione C9.1.

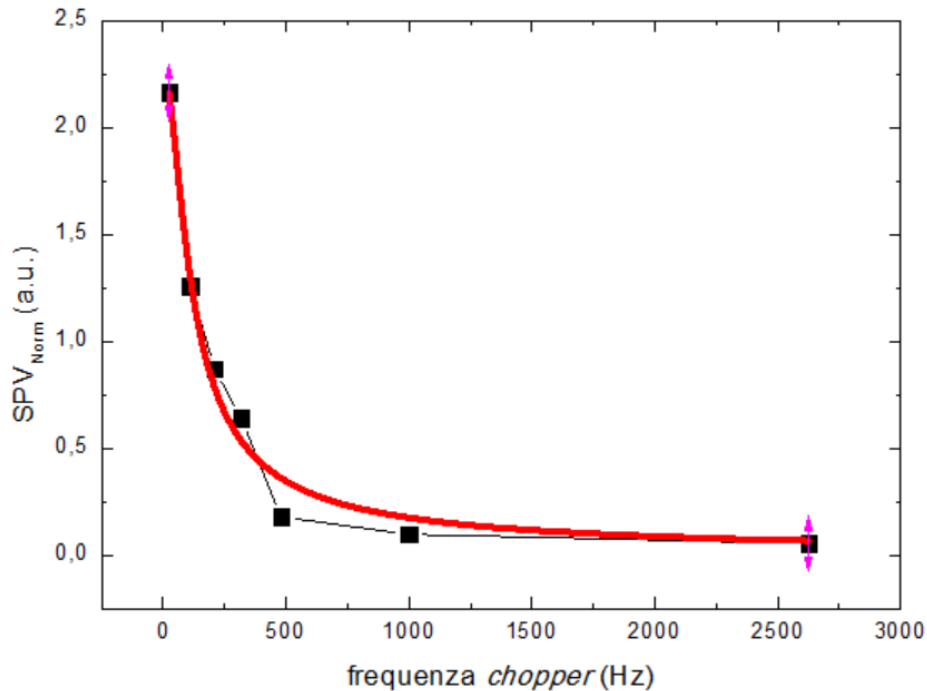


Fig. 4.4: curva dei segnali SPV_{Norm} a 2.33eV in funzione della frequenza di *chopper* (in nero) e fit della curva del segnale SPV_{Norm} in funzione della frequenza di *chopper* secondo la formula (2.8) (in rosso) per il campione C9.1.

Dai risultati si ha una tendenza generale per una riduzione della qualità di passivazione con l'aumento di R_x come si vede dalle figure 4.5 e 4.6 e dalla tabella 4.1. Questo è in accordo con i risultati ottenuti attraverso analisi sugli stessi campioni, usando altri metodi, di un disturbo crescente del network amorfo all'interfaccia con l'aumento di R_x [1]. Tuttavia, i risultati dettagliati differiscono tra i set di campioni C e N.

L'aumento di R_{N2O} a valori superiori al 9,1% porta a un calo significativo del tempo di vita medio pari a circa un decimo. Ciò suggerisce che il campione N13 differisce dalla tendenza attesa. La ragione di questa caduta può essere trovata nei risultati ottenuti su questi campioni tramite un altro metodo, dove il contenuto di azoto del campione N13 è maggiore del previsto, cioè maggiore del contenuto di azoto del campione N16.6. Questo potrebbe spiegare che anche il tempo di vita medio misurato con ac-SPV è influenzato dalla concentrazione di azoto [1].

La riduzione complessiva dei tempi di vita medi con l'aumento di R_x è più forte per il set di campioni N rispetto al set di campioni C, sebbene gli R_x siano stati scelti in modo da corrispondere approssimativamente al numero totale di atomi di ossigeno all'interno del plasma PECVD [1]. Questo potrebbe essere un suggerimento che, oltre al contenuto di ossigeno, l'azoto aggiuntivo nel set di campioni N provoca un aumento del disordine del network amorfo responsabile di una maggiore riduzione del tempo di vita medio.

Campione	Tempo di vita medio (ms)
N4.8	4.2 ± 0.6
N9.1	9 ± 2
N13	0.56 ± 0.13
N16.6	0.63 ± 0.04
C4.8	3.4 ± 0.8
C7	2.8 ± 0.7
C9.1	2.1 ± 0.3

Tabella 4.1: tempi di vita ottenuti per i campioni.

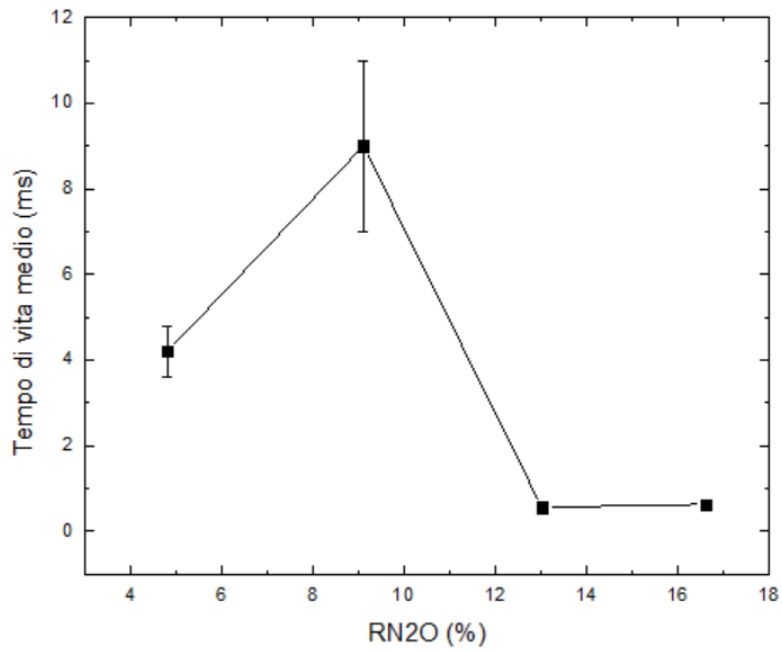


Fig. 4.5: andamenti dei tempi di vita medi in funzione di R_{N20} .

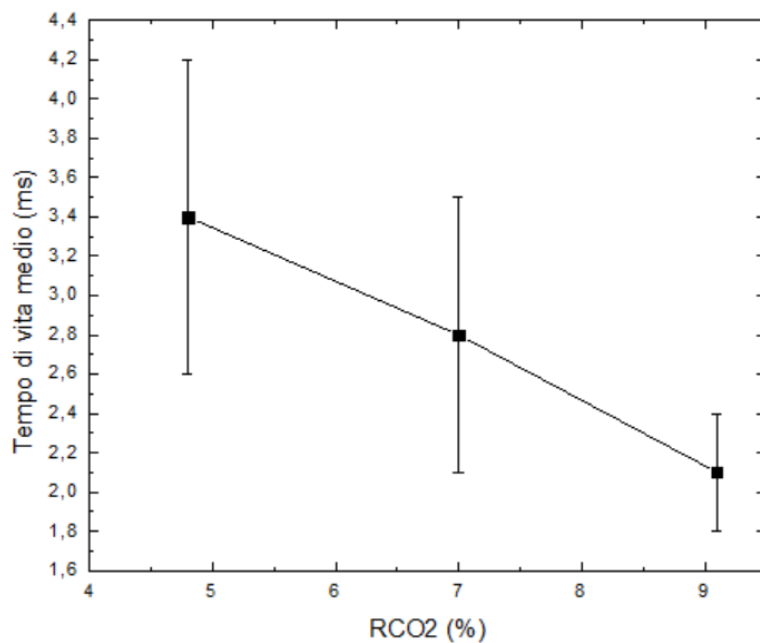


Fig. 4.6: andamenti dei tempi di vita medi in funzione di R_{CO2} .

Conclusioni

L'obiettivo della tesi è lo studio di transizioni elettroniche e tempi di vita medi dei portatori minoritari di diversi film sottili basati su Si per ottenere informazioni sul valore del band gap e sulla variazione della qualità di passivazione dei film.

I campioni analizzati sono film sottili di ossidi di silicio amorfi e ossinitruri di silicio amorfi, in cui sono stati aggiunti durante la deposizione flussi di diverse concentrazioni di CO₂ e N₂O rispettivamente, depositati su Si cristallino.

Dalle misure con il metodo SPV usando la lampada QTH si sono ottenute informazioni sulle transizioni elettroniche nei bulk di silicio cristallino. Queste hanno rilevato transizioni elettroniche intorno a 1.08 eV, corrispondenti quindi al gap energetico del Si cristallino.

Gli spettri SPV ci hanno permesso di trarre alcune conclusioni sul potenziale di interfaccia tra il Si cristallino e il film sottile dei diversi film sottili esaminati.

Dalle misure con il metodo SPV usando la lampada Xe si sono ottenute informazioni sulle transizioni elettroniche nei film sottili, quindi riguardanti la superficie e l'interfaccia. Questi spettri ci hanno permesso di ricavare i valori del band gap in funzione dei valori di R_x e i tempi di vita dei portatori minoritari mostrati nella tabella 4.1.

Dai tempi di vita medi dei portatori minoritari trovati con il metodo ac-SPV si ottiene che, come tendenza generale, la qualità di passivazione si riduce con l'aumento di R_x.

Si riscontra inoltre che la riduzione complessiva dei tempi di vita medi con l'aumento di R_x è più forte per il set di campioni N, i campioni con R_{N2O} ≠ 0, rispetto al set di campioni C, i campioni con R_{CO2} ≠ 0, indicati nella tabella 3.1, sebbene gli R_x siano stati scelti in modo che il contenuto di ossigeno nei film sottili crescesse allo stesso modo con il crescere di R_{N2O} e R_{CO2}. Questo potrebbe essere un suggerimento che, oltre al contenuto di ossigeno, l'azoto aggiuntivo nel set di campioni N provoca un aumento del disordine nel network amorfo responsabile di una maggiore riduzione del tempo di vita medio.

Bibliografia

- [1] Jonathan Steffensa, Maria Antonietta Faziob, Daniela Cavalcolib* and Barbara Terheiden, Multi-characterization study of interface passivation quality of amorphous silicon oxide and silicon oxynitride layers for photovoltaic applications.
- [2] Bruna Dudda, Surface and interface states investigated in Si based thin films for photovoltaic applications.
- [3] Nils Brinkmann, Daniel Sommer, Gabriel Micard, Giso Hahn, Barbara Terheiden, Electrical, optical and structural investigation of plasma-enhanced chemical-vapor-deposited amorphous silicon oxynitride films for solar cell applications.
- [4] L. Kronik and Y. Shapira, "Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures: at the crossroads of physics, chemistry and electrical engineering", *Surface and Interface analysis*, vol. 31, no. 10, pp. 954-965, 2001.
- [5] J. W. Orton, P. Blood, "The electrical characterization of semiconductors: measurements of minority carrier properties", San Diego, p. 126, 1990.
- [6] D. Cavalcoli, B. Fraboni, A. Cavallini, Chapter Seven - Surface and Defect States in Semiconductors Investigated by Surface Photovoltage, *Defects Semicond. Volume 91 (2015) 251-278*.
- [7] L. Kronik and Y. Shapira. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and application. *Surf. Sci. Rep.*, 37:1_206, 1999.
- [8] http://lnfwiki.eecs.umich.edu/wiki/Plasma_enhanced_chemical_vapor_deposition
- [9] Cordula Walder, Martin Kellermann, Elke Wendler, Jura Rensberg, Karsten von Maydell, Carsten Agert, Comparison of silicon oxide and silicon carbide absorber materials in silicon thin-film solar cells, *EPJ Photovoltaics* 6, 65302 (2015).
- [10] John G. Webster; *The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook*.
- [11] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=10813>
- [12] <https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=579>
- [13] <https://www.newport.com/f/calibrated-sources>
- [14] http://www.anpico.com/en/ProductDetails_984.html

[15] <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/OSD/MSeries.pdf>

[16] [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry_Textbook_Maps/Map:Analytical_Chemistry_2.0_\(Harvey\)/10_Spectroscopic_Methods/10.1:_Overview_of_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry_Textbook_Maps/Map:Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/10_Spectroscopic_Methods/10.1:_Overview_of_Spectroscopy)

[17] Christopher Palmer, DIFFRACTION GRATING HANDBOOK *sixth edition*.

[18] Emmett J. Ientilucci, Ph.D. Digital Imaging and Remote Sensing Laboratory Rochester Institute of Technology December 18, 2006.

[19] http://www.gratinglab.com/Information/Technical_Notes/TechNote11.aspx

[20] http://www.scitec.uk.com/optical_chopper/pdf/model%20300%20optical%20chopper%20issue%201.0.pdf

[21] <http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/Manuals/SR830m.pdf>