

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

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

Caratterizzazione elettrica e spettroscopia superficiale di film sottili a base di silicio

Relatore:
Prof.ssa Daniela Cavalcoli

Presentata da:
Pierpaolo Vecchi

Correlatore:
Dott.ssa M. Antonietta Fazio

Anno Accademico 2017/2018

Caratterizzazione elettrica e spettroscopia superficiale di film sottili a base di silicio

Pierpaolo Vecchi

Sommario

Questa tesi presenta la misura di proprietà elettriche e ottiche di film sottili a base di silicio, in particolare ossinitruri di silicio ($a\text{-SiO}_x\text{N}_y$) e ossidi di silicio ($a\text{-SiO}_x$) sub-stechiometrici, che possono trovare applicazione nelle celle solari ad eterogiunzione in silicio. In questo tipo di celle vengono utilizzati strati di materiali diversi, o eterostrutture, con duplice funzione: sia di strato passivante che di contatto elettrico. Finora è stato utilizzato silicio amorfo idrogenato ($a\text{-Si:H}$) sia intrinseco (che funge da *buffer layer*) che drogato (che ha la funzione di emettitore) nelle celle solari ad eterogiunzione. Nonostante l'alta efficienza raggiunta da queste celle (oltre il 25%), l' $a\text{-Si:H}$ presenta diversi problemi quali un assorbimento parassita della luce e una notevole resistenza di contatto con il contatto elettrico soprastante. Il primo problema può essere superato introducendo carbonio, azoto e/o ossigeno all'interno del silicio amorfo. L'aggiunta di questi atomi, infatti, ne amplia il *bandgap*, ostacolando la fotogenerazione delle cariche. Inoltre, la conduttività elettrica di questi materiali può essere migliorata introducendo una fase cristallina all'interno del *layer*. I campioni studiati sono stati depositati con *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, utilizzando diversi gas precursori nella deposizione. Mantenendo gli altri flussi costanti, sono stati variati quelli di N_2O e CO_2 per migliorare le proprietà ottiche ed elettriche dei film, rendendoli più interessanti del Si amorfo per le applicazioni fotovoltaiche. Sono state depositate due serie per ogni tipologia di campioni, $a\text{-SiO}_x$ ed $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$, caratterizzate entrambe dagli stessi flussi di silano (SiH_4) e CO_2 , e di SiH_4 e N_2O , rispettivamente. Nella seconda famiglia è stato introdotto anche diborano durante la deposizione, per ottenere un'inclusione di boro e quindi un drogaggio di tipo *p*. Questi campioni sono stati analizzati dal punto di vista elettrico, tramite caratterizzazioni corrente-tensione, e sono state effettuate misure di fototensione superficiale (SPV), che hanno permesso di individuare il *bandgap* dei materiali e la qualità dell'interfaccia tra *layer* e substrato. Per le misure elettriche, i campioni sono stati depositati su vetro borosilicato (in modo da eliminare la componente spuria del substrato nella valutazione della resistività), mentre per le misure di SPV come substrato è stato utilizzato del silicio cristallino drogato boro. Dallo studio della conducibilità elettrica è risultato che i campioni con boro hanno conduttività maggiore dei corrispondenti campioni intrinseci. Questo non avviene se si aumentano le concentrazioni di azoto e ossigeno: l'attivazione del drogante viene ostacolata

a causa dell'aumento del disordine reticolare, provocando una diminuzione della conduttività elettrica. Il carbonio, invece, non introdotto nel materiale per bassi flussi di CO₂, ma incorporato per alti flussi, agisce probabilmente come drogante e promuove l'aumento della conducibilità elettrica. La spettroscopia di fototensione superficiale ha permesso di individuare il *bandgap* del silicio amorfo intorno a 1.8 eV. È stato inoltre possibile vedere transizioni energetiche dovute ad altre fasi presenti nel materiale. Utilizzando un diverso *range* di energia della fonte luminosa è stato possibile indagare la qualità dell'interfaccia con il substrato.

Indice

Introduzione	1
1 Introduzione ai dispositivi fotovoltaici	3
1.1 L'effetto serra e il surriscaldamento globale	3
1.2 Il Sole come fonte di energia	7
1.3 Caratteristiche generali delle celle fotovoltaiche	9
1.4 Il silicio amorfo nelle celle fotovoltaiche	12
2 Spettroscopia di fototensione superficiale (SPS)	15
2.1 Struttura a bande	15
2.2 L'effetto fotovoltaico superficiale (SPV)	17
2.3 Applicazioni	18
2.3.1 Determinazione del <i>bandgap</i>	18
2.3.2 Determinazione del tipo di semiconduttore	18
2.3.3 Caratterizzazione di strutture multistrato	19
3 Materiali	21
4 Metodi sperimentali	25
4.1 Misure elettriche	25
4.2 Spettroscopia di fototensione superficiale (SPS)	26
4.2.1 Lampade	27
4.2.2 Monocromatore	28
4.2.3 Amplificatore lock-in	30
5 Risultati sperimentali	33
5.1 Misure elettriche	33
5.2 Spettri SPV	37

5.2.1	Acquisizione con lampada Xe	37
5.2.2	Acquisizione con lampada QTH	42
Conclusioni		47

Introduzione

Le attività umane degli ultimi 50 anni sono le principali responsabili del surriscaldamento del nostro pianeta [1, 2]. I combustibili fossili, soprattutto se usati per la produzione di energia elettrica, producono una grande quantità di gas serra (anidride carbonica, metano, ossido nitroso, vapore acqueo), che vanno a formare uno strato aggiuntivo nell'atmosfera terrestre. L'energia di radiazione che arriva dal Sole al nostro pianeta viene riflessa dalla superficie ed è in seguito assorbita da questo strato di gas, comportando un aumento della temperatura media, l'innalzamento del livello del mare, la riduzione delle calotte polari e altre conseguenze catastrofiche [1].

Negli ultimi anni è diventato necessario sviluppare nuove tecnologie che possano ridurre la produzione di gas serra e, tra le fonti di energia rinnovabile, il fotovoltaico permette di sfruttare energia che giunge in maniera ininterrotta ed è distribuita in ogni punto della superficie terrestre, e soprattutto riduce notevolmente l'emissione di sostanze di scarto inquinanti. Le celle fotovoltaiche a base di c-Si costituiscono l'80% della produzione di celle solari e trovano un grande impiego nelle abitazioni grazie ai bassi costi [3]. Tuttavia, per migliorare ulteriormente l'efficienza sono state prodotte celle a eterogiunzione, in cui strati sottili di materiali con proprietà fisiche differenti riescono a convertire in energia elettrica quasi tutto lo spettro solare. Questo tipo di struttura ha raggiunto un'efficienza massima pari al 26.7% nel caso di eterogiunzioni a base di silicio (SHJ) [4]. In questo tipo di celle è presente il blocco dell'eteroemettitore costituito da due *layer*: un film sottile di silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) intrinseco che agisce come strato di *buffer* per evitare la ricombinazione con i difetti di superficie del silicio cristallino; e un layer di a-Si:H drogato necessario per creare la giunzione *p-n* per poter accelerare ed estrarre i portatori fotogenerati. Nonostante questo materiale abbia un *bandgap* più ampio del silicio cristallino, si verifica comunque un assorbimento parassita della luce nell'eteroemettitore ed è inoltre presente un'alta ricombinazione dei portatori di carica all'interfaccia con il contatto elettrico [5].

Il *bandgap* di questo materiale può essere ulteriormente aumentato con l'introduzione di azoto, ossigeno e/o carbonio, andando a formare ossinitruri e ossidi di silicio sub-stechiometrici ($a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ e $a\text{-SiO}_x$) [6].

Questa tesi si propone di studiare campioni di $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ e $a\text{-SiO}_x$ prodotti tramite deposizione chimica da vapore assistita da plasma (PECVD) con diversi flussi di N_2O e CO_2 . Sono stati studiati anche altri campioni con gli stessi parametri di deposizione, ma con un flusso di diborano aggiuntivo, per rendere il silicio amorfo drogato con boro. Sono state quindi effettuate misure elettriche con un *set-up* a due punte collegate a un elettrometro per studiare l'effetto di azoto, ossigeno e boro sulla conduttività elettrica del film. In seguito è stata effettuata sui campioni una spettroscopia di fototensione superficiale (SPS), una tecnica che permette di caratterizzare i semiconduttori studiando le variazioni del voltaggio superficiale fotoindotto (SPV). È infatti possibile trovare il tipo di portatori di carica principali, il valore del *bandgap* e di altre transizioni energetiche su eventuali interfacce del semiconduttore [7, 8].

La tesi è articolata nel seguente modo: il Capitolo 1 introduce il problema energetico e la necessità di trovare fonti di energia alternativa; in seguito vengono descritte le celle fotovoltaiche, in particolare le SHJ. Il Capitolo 2 tratta la tecnica dell'SPS dal punto di vista teorico, descrivendo la tipica struttura di un semiconduttore e l'effetto fotovoltaico superficiale, concludendo con le applicazioni principali. Nel Capitolo 3 saranno descritti i materiali di cui sono fatti i campioni. Le tecniche utilizzate per le misure sono illustrate nel Capitolo 4: la prima parte è dedicata alle misure di conduttività elettrica, mentre la seconda descrive l'apparato sperimentale per l'SPS. I risultati sperimentali sono riportati nel Capitolo 5, partendo con i risultati delle misure elettriche e concludendo con la descrizione degli spettri SPV. Infine, viene presentata una discussione finale con alcune conclusioni.

Capitolo 1

Introduzione ai dispositivi fotovoltaici

1.1 L'effetto serra e il surriscaldamento globale

Il clima della Terra è sempre stato soggetto a glaciazioni e surriscaldamenti ciclici, dovuti principalmente a piccole variazioni dell'orbita terrestre che influiscono sulla quantità di energia ricevuta dal Sole. L'ultima glaciazione è avvenuta circa 7000 anni fa e ha segnato l'inizio dell'era climatica moderna e della civiltà umana. L'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), un gruppo di 1300 esperti scientifici indipendenti provenienti da paesi di tutto il mondo, ha concluso che la probabilità che le attività umane degli ultimi 50 anni abbiano accentuato il surriscaldamento del nostro pianeta è superiore al 95% [1, 2]. Le attività antropiche hanno avuto un ruolo fondamentale nell'innalzamento del livello di CO₂ nell'atmosfera, da 280 parti per milione a 400 parti per milione negli ultimi 150 anni (Figura 1.1). Oltre all'anidride carbonica, altri gas serra prodotti da attività umane sono metano, ossido nitroso e vapore acqueo; l'IPCC ha concluso che l'aumento di questi gas nell'atmosfera è una delle cause del cambiamento climatico [1]. Questi gas sono responsabili di un incremento dell'effetto serra (Figura 1.2), il fenomeno per cui l'atmosfera intrappola parte del calore che viene irradiato dalla Terra verso lo spazio, e, di conseguenza, essi producono un aumento della temperatura.

Tra le maggiori conseguenze del cambiamento climatico troviamo da un lato un aumento della temperatura degli oceani e del livello del mare, dall'altro una drastica riduzione in estensione e spessore delle calotte polari (artica e antartica) e

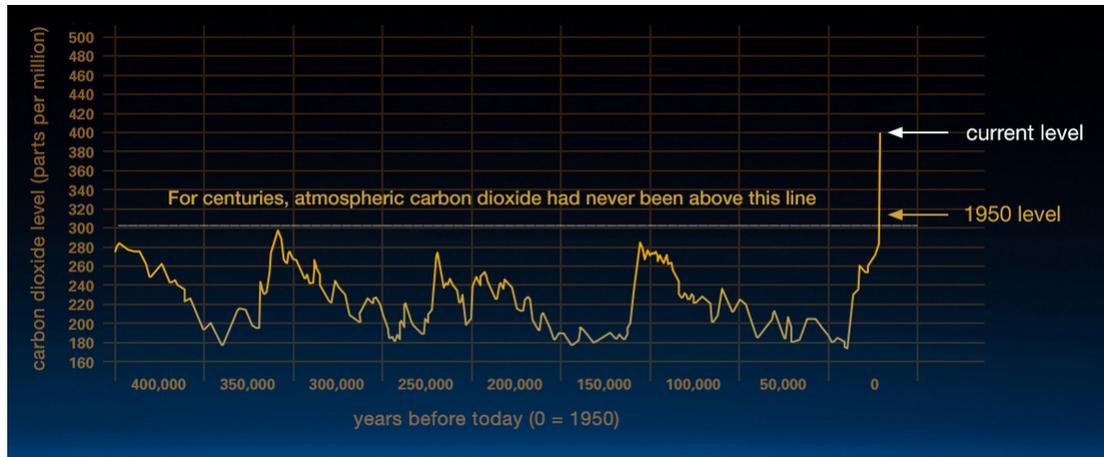


Figura 1.1: Andamento del livello di CO₂ negli ultimi anni [2].

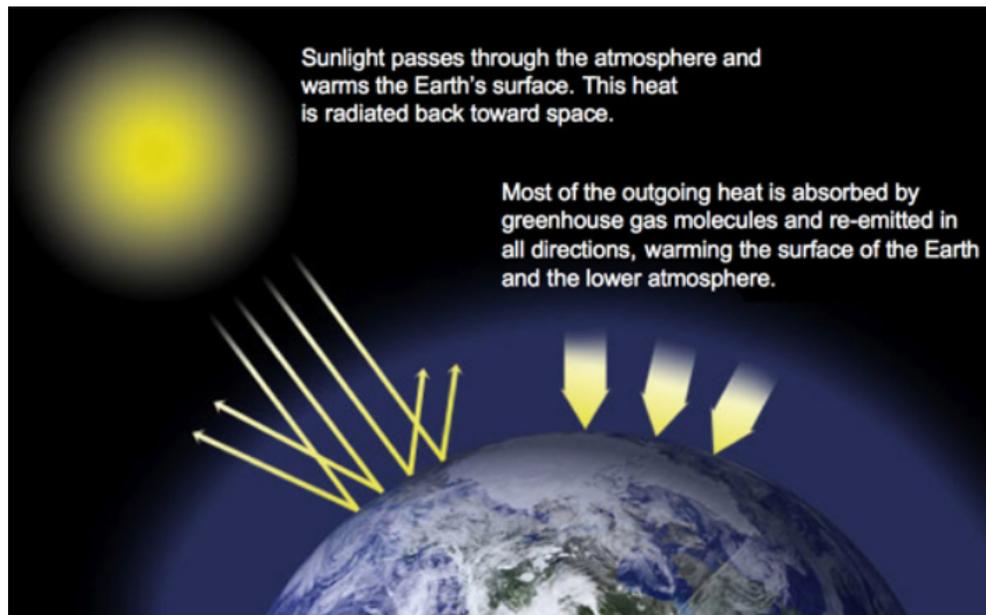


Figura 1.2: Uno strato di gas serra (vapore acqueo, anidride carbonica, metano, ossido nitroso) ricopre il pianeta, assorbendo il calore che viene emesso e riscaldando la superficie terrestre a una temperatura media di circa 15°C [1].

dei ghiacciai in ogni parte del mondo (tra cui Alpi, Himalaya, Ande, Alaska) [2]. Un altro effetto dovuto all'industrializzazione è l'inquinamento procurato dai combustibili fossili, tra cui petrolio e carbone. Sia l'effetto serra che l'inquinamento sono problemi da ridurre, perciò è necessario sviluppare tecnologie che permettano l'uso di fonti rinnovabili per soddisfare il fabbisogno energetico. Le energie rinnovabili possono portare numerosi benefici, come una maggiore sostenibilità ambientale e un miglioramento della salute pubblica: un pannello fotovoltaico (PV) può funzionare in media 30 anni [9], non necessita di manutenzione e non produce alcun tipo di sostanza di scarto. Anche dal punto di vista economico le fonti rinnovabili possono competere con quelle di elettricità tradizionale, poiché il prezzo dei sistemi fotovoltaici è calato del 33% dal 2011 e il costo dell'eolico è diminuito del 43% [10]. Inoltre l'*Energy PayBack Time* di un modulo PV, ovvero il tempo necessario affinché il dispositivo produca una quantità di energia pari a quella necessaria per la sua realizzazione, è intorno a 1-2 anni, a seconda della località geografica [11].

Nel 2015, in Italia, il 38.5% della produzione lorda totale di energia è stato fornito da fonti rinnovabili, con un maggiore contributo della fonte idroelettrica (16.6%) e un apporto comunque significativo del fotovoltaico (8.1%) e dell'eolico (5.2%) [12]. Il complessivo apporto delle fonti rinnovabili alla produzione di energia elettrica è cresciuto in maniera consistente dal 2010 al 2016. Se le tradizionali fonti rinnovabili, quali l'idrica e la geotermica, hanno avuto un andamento temporale pressoché stabile negli ultimi anni, l'apporto delle nuove fonti, soprattutto quella fotovoltaica, ha subito una vera e propria impennata. Il settore PV è cresciuto da poco meno di 2000 milioni di kWh nel 2010 a 22104.3 milioni nel 2016, con un picco di crescita nel 2011 [12].

Anche la produzione di energia rinnovabile nell'UE è cresciuta notevolmente negli ultimi anni. Più concretamente, la quota di energia da fonti alternative sul consumo finale lordo di energia è quasi raddoppiata, passando da circa l'8.5% nel 2004 al 17.0% nel 2016 (Figura 1.3). Questa evoluzione positiva è stata stimolata da obiettivi giuridicamente vincolanti stabiliti dalla direttiva 2009/28/CE sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, ma anche da incentivi economici dati dai singoli stati [13]. Mentre l'UE nel suo insieme sta tenendo fede ai propri impegni per il 2020, alcuni Stati membri dovranno compiere ulteriori sforzi per rispettare i loro obblighi relativamente ai due principali obiettivi: la quota complessiva di energia da fonti rinnovabili sul consumo finale lordo di energia e la quota specifica di energia da fonti rinnovabili nei trasporti [14].

A livello mondiale, la produzione di energia da celle solari nel 2016 è stata di 81.9 GW (un aumento del 30% rispetto al 2015), mentre una stima per il 2017 è nel

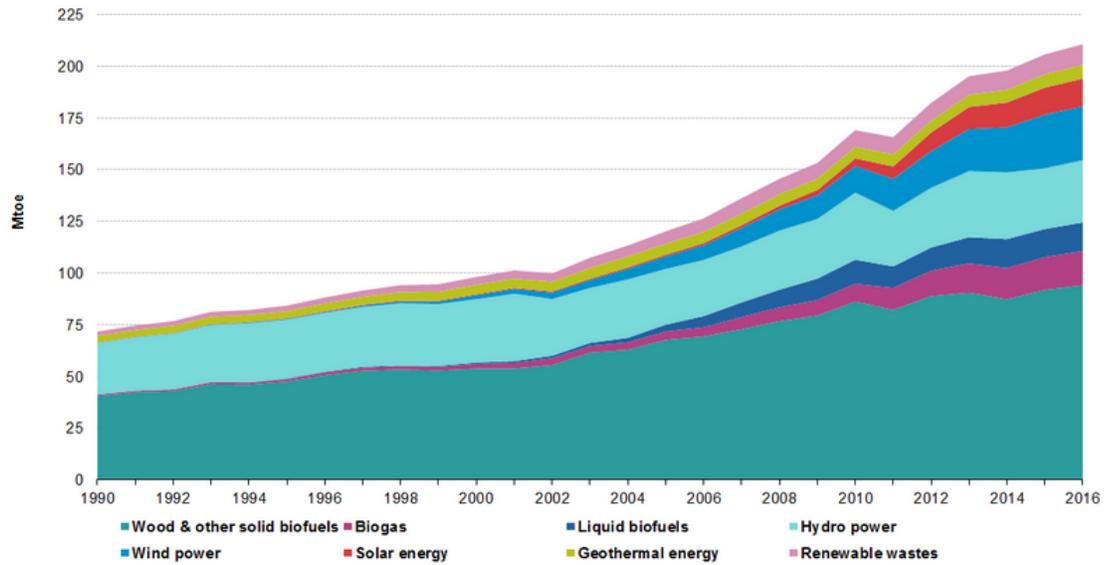


Figura 1.3: Consumo interno lordo di energie rinnovabili in Europa espresso in Mtoe (*Million Tonnes of Oil Equivalent*, milioni di tonnellate equivalenti di petrolio) [14].

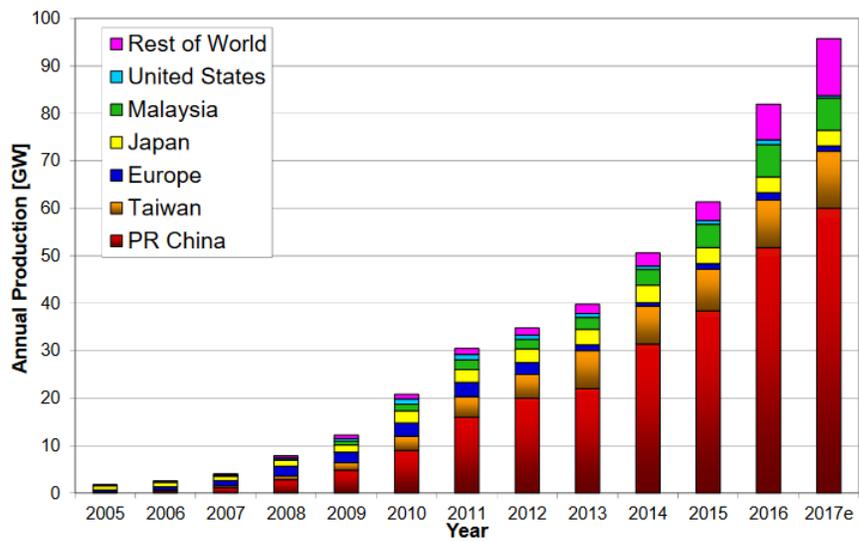


Figura 1.4: Produzione mondiale di energia da celle fotovoltaiche dal 2005 al 2017 (stima) [15].

range tra i 90 e 95 GW. A partire dal 2000, la produzione di dispositivi fotovoltaici è cresciuta oltre il 40%, con un contributo significativo di Cina e Taiwan dal 2006 e di altri stati asiatici come India, Malaysia, Thailandia, Filippine e Vietnam dal 2014 (Figura 1.4). Tra il 2008 e il 2014, il prezzo dei moduli fotovoltaici è calato oltre l'80%, si è stabilizzato nel 2015, per decrescere nuovamente a partire dal 2016 [15].

1.2 Il Sole come fonte di energia

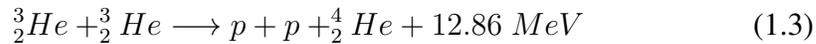
L'energia solare è la parte di energia che dal Sole arriva sulla superficie terrestre ed è quindi utilizzabile per generare calore ed elettricità in maniera sicura e pulita. Le reazioni principali che permettono al Sole di rilasciare energia iniziano con la conversione di idrogeno in deuterio:



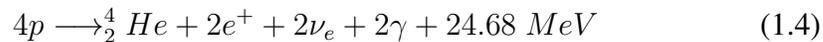
Questa reazione comprende un'interazione debole e quindi accade molto raramente: è possibile approssimare il Sole a uno stato quasi-statico proprio grazie a questo tipo di interazione. Il deuterio viene convertito in seguito in elio-3:



che a sua volta fonde in elio-4:



Questa sequenza di reazioni è chiamata catena PPI, che in pratica descrive la fusione di idrogeno in elio all'interno del Sole [16]. La reazione complessiva è la seguente:



Ogni neutrino assorbe in media 0.26 MeV, energia che non viene considerata nella luminosità osservata, mentre ogni positrone prodotto annichila rapidamente con un elettrone per rilasciare altri 1.02 MeV di energia. Perciò, per ogni atomo di idrogeno consumato, il Sole irradia 6.55 MeV di energia. Dalla luminosità solare e la stima della vita del Sole, possiamo concludere che è stato consumato solo il 10% dell'idrogeno del Sole, che quindi può continuare a irradiare energia per un tempo relativamente lungo [16]. La Figura 1.5 mostra la densità di corrente di energia per intervallo di lunghezza d'onda come funzione della lunghezza

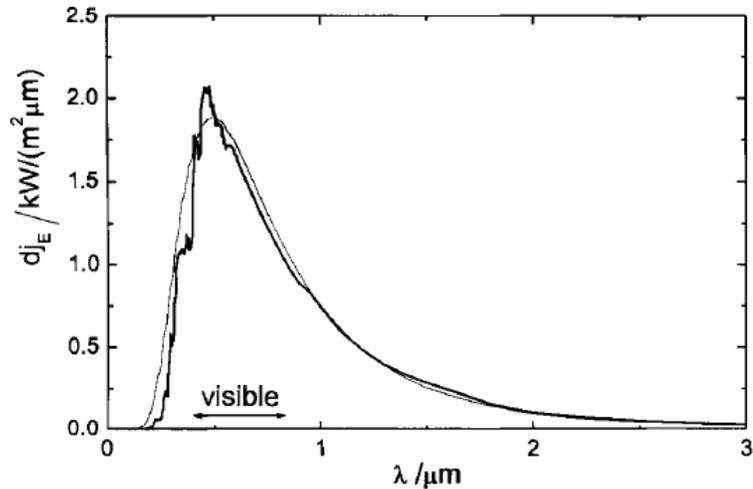


Figura 1.5: Densità della corrente di energia per lunghezza d'onda proveniente dal Sole in funzione della lunghezza d'onda appena fuori dall'atmosfera terrestre (linea spessa) comparato con lo spettro di un corpo nero di temperatura 5800 K (linea sottile) [17].

d'onda dei fotoni incidenti sulla Terra prima di entrare nell'atmosfera e confronta questa grandezza con lo spettro di un corpo nero di temperatura 5800 K. Il Sole può essere modellizzato, quindi, come un corpo nero [17]. Andando a integrare la densità di corrente di energia rispetto alla lunghezza d'onda si ottiene un valore della costante solare $S = 1353 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. La luminosità L del Sole, definita come l'energia emessa dalla stella per unità di angolo solido per secondo [18], si ottiene moltiplicando S per la superficie di una sfera avente come raggio medio la distanza Terra-Sole, cioè: $L = 4\pi d^2 S = 3.832 \times 10^{26} \text{ W}$, dove d è l'unità astronomica. Al di fuori dell'atmosfera terrestre, il flusso di energia proveniente dal Sole è di $1.353 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ e, poiché l'area di un cerchio massimo del nostro pianeta è di $1.27 \times 10^{14} \text{ m}^2$, ne risulta una potenza totale di $1.78 \times 10^{14} \text{ kW}$, che la Terra riceve ininterrottamente grazie all'illuminazione da parte del Sole.

La radiazione solare viene assorbita parzialmente quando attraversa l'atmosfera, a causa della presenza di gas come vapore acqueo, diossido di carbonio, ossido nitroso e metano nell'infrarosso, ozono e ossigeno nell'ultravioletto; inoltre, la radiazione varia a seconda dell'angolo di incidenza dei raggi sulla superficie terrestre [17]. Nonostante l'energia utilizzabile venga notevolmente ridotta, il Sole rimane comunque una centrale di produzione di energia potente e gratuita.

1.3 Caratteristiche generali delle celle fotovoltaiche

L'energia dei fotoni della radiazione solare è abbastanza grande da poter promuovere elettroni in una giunzione $p-n$ nella banda di conduzione, ma dopo un tempo molto breve questi si ricombinano. I dispositivi fotovoltaici possiedono un campo elettrico che separa gli elettroni eccitati dalle lacune prima che avvenga ricombinazione, producendo una differenza di potenziale. In seguito, queste cariche possono essere usate per produrre lavoro elettrico, con efficienze che dipendono dai materiali usati per l'assorbimento dei fotoni e dal circuito esterno [3].

Il passaggio di cariche nel circuito esterno costituisce una densità di corrente elettrica J , chiamata J_{sc} in condizioni di cortocircuito [19]. Un altro parametro tipico è la differenza di potenziale ϕ ai capi del materiale, che in condizioni di circuito aperto viene chiamata ϕ_{oc} . La polarità di questa tensione è tale da direzionare gli elettroni in direzione opposta al moto degli elettroni in condizioni di cortocircuito [19].

Per avere maggiore efficienza, sia J_{sc} che ϕ_{oc} devono essere massimizzati: il primo parametro viene massimizzato quando viene assorbita la massima quantità di luce incidente possibile, ovvero se il *band gap* del materiale assorbitore è piccolo e l'assorbimento è grande in un *range* di energie ampio, e se le proprietà del materiale sono tali da evitare la ricombinazione di elettroni e lacune prima che essi vengano raccolti dal campo elettrico del dispositivo; il secondo parametro raggiunge valori massimi per la minima corrente diretta (*forward*), che ha una proporzionalità inversa rispetto al *band gap* del materiale. Da queste considerazioni risulta che esiste un *band gap* ottimale che massimizza i due parametri del materiale fotovoltaico e, quindi, l'efficienza. Sperimentalmente, è stato trovato che questo si trova in un *range* tra 1.2 e 1.8 eV [19]. Tra i materiali assorbitori i cui *bandgap* ricadono in questo intervallo ci sono il silicio cristallino, il tellururo di cadmio (CdTe) e i CIGS (*Copper Indium Gallium Selenium*), con formula chimica $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$ e x variabile [3]. Il circuito equivalente di una cella solare è mostrato in Figura 1.6 e contiene un generatore di corrente, che corrisponde alla fotoeccitazione, un diodo, che simula il campo elettrico necessario per direzionare le cariche, resistenze in serie R_s e in parallelo R_p . In un dispositivo ideale $R_s = 0$ e $R_p = \infty$. Assumendo che si possa sommare la corrente fotoindotta alla corrente di buio, allora la densità di corrente totale J viene espressa come:

$$J = J_0[e^{q\phi/AkT} - 1] - J_L \quad (1.5)$$

dove il primo termine è la corrente dovuta alla tensione ϕ , mentre il secondo è la corrente inversa fotoindotta. J_0 viene chiamata "corrente di saturazione inver-

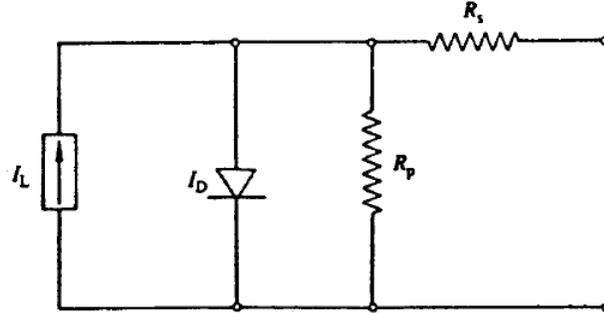


Figura 1.6: Circuito equivalente di una cella fotovoltaica con un generatore di corrente I_L , un diodo di corrente di buio I_D , resistenze in serie R_s e resistenze in parallelo R_p [19].

sa" del diodo ed è il valore che assume J al buio per valori grandi e negativi di ϕ ; A è il "fattore di idealità", il cui valore dipende dal meccanismo di trasporto della giunzione. In Figura 1.7 viene mostrata la curva $I - \phi$ caratteristica di una cella solare. Per voltaggi nulli, al buio non c'è corrente, ma illuminando si ottiene $J_{sc} = -J_L$, quindi la corrente di cortocircuito dipende solo dalla corrente fotoindotta. Se la corrente sotto illuminazione è zero (circuitto aperto), allora la soluzione dell'Equazione (1.5) per $J = 0$ è:

$$\phi_{oc} = (AkT/q) \ln[(J_L/J_0) + 1] \quad (1.6)$$

Quindi ϕ_{oc} dipende dai processi di generazione di corrente e ricombinazione, ma anche dal tipo di trasporto di corrente della giunzione, che dipende da A e J_0 . Sostituendo $J_{sc} = J_L$ in Eq. (1.6), si ottiene la relazione tra J_{sc} e ϕ_{oc} :

$$J_{sc} = J_0 [e^{q\phi_{oc}/AkT} - 1] \quad (1.7)$$

che è simile a Eq. (1.5) per J e ϕ al buio [19].

La Figura 1.7 evidenzia un parametro di centrale importanza in una cella fotovoltaica, ovvero il punto di potenza massima P_m . L'efficienza η di una cella solare è massima quando il prodotto tra J e ϕ è massimo e si esprime come:

$$\eta = P_m/P_{rad} = J_m\phi_m/P_{rad} = J_{sc}\phi_{oc}ff/P_{rad} \quad (1.8)$$

dove P_{rad} è la radiazione incidente totale e ff è chiamato fattore di riempimento. ff misura quanto la curva in luce rappresentata in Figura 1.7 sia "quadrata" e J_m e ϕ_m sono i valori di densità di corrente e tensione per cui la potenza è massima [19].

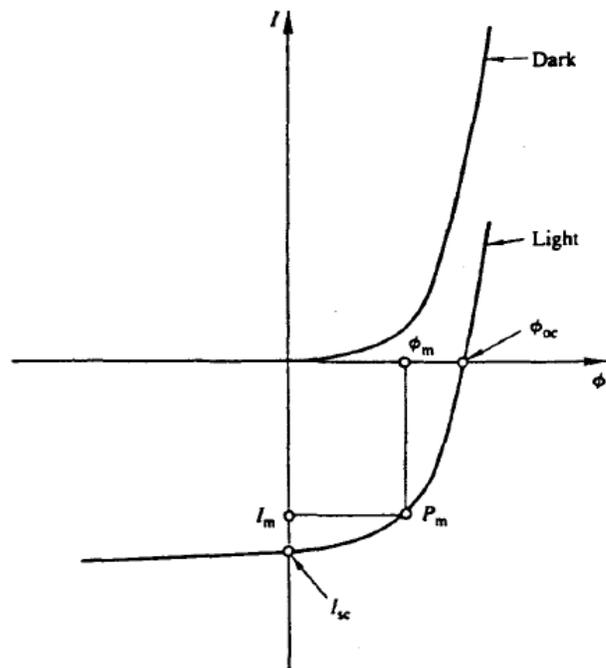


Figura 1.7: Grafico $I - \phi$ per una cella fotovoltaica ideale al buio o illuminata. Vengono mostrati la tensione di circuito aperto ϕ_{oc} , la corrente di cortocircuito I_{sc} e il punto di potenza massima P_m [19].

1.4 Il silicio amorfo nelle celle fotovoltaiche

Le celle solari a base di silicio cristallino (c-Si) sono tra le più diffuse e costituiscono l'80% delle celle solari sul mercato [3]. Sono i dispositivi più popolari e usati solitamente nelle applicazioni terrestri, grazie alla lunga durata e all'alta efficienza, tuttavia limitata dalla presenza di contatti metallici ad alta ricombinazione [5]. Una soluzione a questo problema può essere l'introduzione di diversi strati all'interno della cella che adempiono a differenti funzioni; ad esempio possono essere inseriti dei contatti costituiti da più strati di materiali differenti (eterostrutture), che svolgono sia il ruolo di passivante che di contatto elettrico. Questa strategia è utilizzata nelle celle solari ad eterogiunzione a base di silicio (SHJ), il cui schema è presentato in Figura 1.8. Idealmente, i dispositivi SHJ utilizzano uno strato di *buffer* che permette un passaggio di cariche lento che va a creare un voltaggio elevato, ma abbastanza veloce da evitarne la ricombinazione [5]. Per ostacolare la ricombinazione, la densità di stati di interfaccia dovrebbe essere minima e il *bandgap* del materiale dovrebbe essere più ampio di quello del c-Si, in modo tale da risultare trasparente alla radiazione elettromagnetica e da far avvenire l'assorbimento quasi esclusivamente nel materiale che funge da assorbitore [5].

Il silicio amorfo è un materiale senza ordine atomico a lungo *range*, adatto per produzione di larghe superfici. Il silicio in questa forma possiede un'alta densità di difetti di coordinazione (*dangling bonds*) che corrispondono a vacanze lasciate nel cristallo di tipica struttura tetraedrica [19]. Con l'aggiunta di idrogeno durante la deposizione è possibile ridurre la densità dei difetti e rendere il materiale effettivamente drogato (*n-* o *p-type*), in modo da aumentare l'efficienza del dispositivo [19].

I film di silicio amorfo idrogenato intrinseco (*i-type*) spessi qualche nanometro sono quindi buoni candidati per queste "zone cuscinetto", poiché vanno a separare le giunzioni *p-n* di a-Si:H drogato (necessari per creare il campo elettrico nella cella che permette la separazione delle cariche fotogenerate) dalla superficie di c-Si, in cui i *dangling bonds* vengono così passivati. Infine vengono depositati uno strato di *Transparent Conductive Oxide* (TCO) e una griglia metallica di elettrodi rispettivamente anteriore e posteriore rispetto alla radiazione incidente (Figura 1.8) [20].

Nonostante l'a-Si:H sia un buon materiale costituente il cosiddetto blocco dell'eteroemittitore (formato dallo strato drogato assieme a quello passivante), esso presenta un elevato assorbimento parassita e un'alta resistenza di contatto con il TCO [6]. Questo elevato assorbimento di luce può causare grandi perdite di

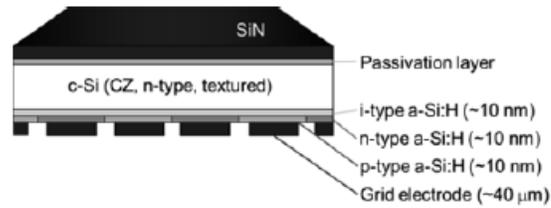


Figura 1.8: Struttura di una cella solare SHJ con SiN che agisce da TCO [20].

corrente nel circuito. Questo problema può essere ovviato con l'introduzione di carbonio, azoto e/o ossigeno all'interno del silicio amorfo, in modo da aumentarne il *bandgap* ed ostacolare la produzione di coppie elettrone-lacuna [6]. Inoltre, la resistività di questi nuovi materiali può essere ridotta aumentando la fase cristallina [6].

Questa tesi studia materiali di questo genere, chiamati ossidi e ossinitruri di silicio sub-stechiometrici dal punto di vista elettrico e ottico. Nel Capitolo 3 verranno descritti più approfonditamente i materiali e le loro caratteristiche, mentre nel Capitolo 5 verranno analizzate le proprietà di questi materiali, partendo da misure di conduttività e fotovoltaggio superficiale.

Capitolo 2

Spettroscopia di fototensione superficiale (SPS)

La spettroscopia di fototensione superficiale o SPS (*Surface Photovoltage Spectroscopy*) è una tecnica di caratterizzazione dei semiconduttori che si basa sull'analisi dei cambiamenti nella tensione di superficie indotti da illuminazione, come funzione dell'energia dei fotoni incidenti. Questa tecnica è molto utile, poiché le misure preservano il campione senza danneggiarlo ed è possibile ottenere numerose informazioni sul semiconduttore, tra cui il tipo dei portatori di carica principali (*n-type* o *p-type*) e il valore del band gap, e su sue eventuali interfacce.

2.1 Struttura a bande

Una superficie è definita come il confine tra due mezzi con diverse proprietà fisiche. Esistono due tipi di superfici: un'interfaccia divide il semiconduttore da un altro solido, mentre una superficie libera si ha tra il semiconduttore e il vuoto o un gas [7].

La struttura periodica a bande di un semiconduttore ideale risulta costituita da bande di energia permesse e intervalli di energie non permessi. Sono poi possibili degli stati di energia intermedi dovuti a imperfezioni del cristallo, come i legami vacanti (chiamati *dangling bonds*) che si formano alla superficie libera, le impurità e le vacanze reticolari. All'interfaccia o alla superficie, questi stati intermedi inducono un cambiamento nell'equilibrio della distribuzione di potenziale, che induce un trasferimento di cariche tra la superficie e il *bulk*. Si viene quindi a formare una regione di carica spaziale o SCR (*Space-Charge Region*), che

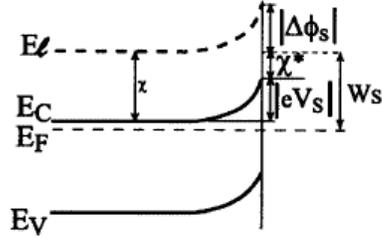


Figura 2.1: Rappresentazione schematica delle bande di energia superficiali in un semiconduttore di tipo n all'equilibrio termico [7].

è elettricamente non neutra, e ciò implica l'esistenza di un campo elettrico non nullo e una caduta di potenziale tra questa regione e l'interfaccia o la superficie. Il potenziale di superficie V_s è, quindi, diverso dal potenziale elettrico nel *bulk*. In un materiale di tipo n questa differenza di potenziale si traduce in un piegamento delle bande del semiconduttore, per cui gli elettroni subiscono repulsione, mentre le lacune vengono attratte, a causa degli elettroni intrappolati in superficie. Dato che in generale alla superficie si è sempre in condizioni di svuotamento di portatori maggioritari rispetto al *bulk*, per i materiali p -type le bande sono tipicamente piegate verso il basso, dando luogo ad un V_s positivo, mentre per un materiale n -type, le bande risultano piegate verso l'alto, con un V_s negativo [8]. Oltre a questi stati caratteristici, ci sono altri livelli di energia presenti nella superficie di un semiconduttore. La barriera superficiale è caratterizzata dall'affinità elettronica χ , definita nel *bulk* come l'energia necessaria per rilasciare un elettrone dalla banda di conduzione nel vuoto:

$$\chi = E_l - E_c \quad (2.1)$$

dove E_l è il livello locale del vuoto e E_c denota la banda di conduzione [7]. Alla superficie, invece, troviamo una diversa affinità elettronica χ^* detta *effettiva*, poiché sono presenti dei dipoli microscopici dovuti a cambiamenti nella stechiometria o all'adsorbimento di impurità da parte della superficie, che cambiano il potenziale elettrico lungo il campione. Inoltre è importante considerare il lavoro di estrazione W_s , definito come l'energia di separazione tra l'energia di Fermi e il vuoto locale, e $\Delta\phi_s$, dipolo che si forma a causa dell'accumulo di carica [7]. In Figura 2.1 viene mostrato lo schema di queste grandezze nella superficie di un semiconduttore all'equilibrio termico.

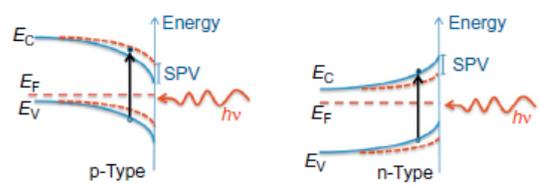


Figura 2.2: Illuminazione *super-bandgap* con separazione di cariche dovuta a un campo elettrico di un semiconduttore *p-type* (sinistra) e *n-type* (destra) Nel diagramma le linee continue e tratteggiate rappresentano rispettivamente la posizione delle bande al buio e con illuminazione [8].

2.2 L'effetto fotovoltaico superficiale (SPV)

L'effetto di *Surface Photovoltage* (SPV) consiste in un cambiamento nel potenziale di equilibrio indotto dall'illuminazione. Il fotovoltaaggio superficiale è una variante di questo effetto ed è misurabile solo se la generazione dei portatori di carica è seguita da una redistribuzione delle cariche. Il meccanismo di SPV dipende fortemente dall'energia del fotone incidente, ovvero se essa è minore del valore del *bandgap* (*sub-bandgap*) o maggiore di esso (*super-bandgap*). Quando l'energia è *super-bandgap*, in un semiconduttore di tipo *n* gli elettroni sono spazzati via dalla SCR, mentre le lacune ne vengono attratte. Questo riduce la densità di elettroni intrappolati in superficie e il *band-bending* diminuisce. Il caso di un semiconduttore di tipo *p* è analogo: i portatori di carica sono le lacune invece degli elettroni, ma l'effetto osservabile è sempre una diminuzione del *band-bending* (Figura 2.2) [7, 8].

I meccanismi *sub-bandgap* consistono in transizioni di portatori di carica che coinvolgono livelli energetici intermedi presenti nella banda proibita, generati dai difetti del cristallo. Poiché i campioni studiati sono composti da silicio amorfo e il disordine del cristallo è elevato, questi fenomeni non sono stati considerati. L'unico fenomeno *sub-bandgap* significativo in campioni amorfi è l'effetto Franz-Keldish (Figura 2.3), in cui i fotoni riescono a promuovere delle transizioni da banda a banda in un campo elettrico sufficientemente intenso, attraverso *tunneling* assistito da fotoni, sebbene l'energia dei fotoni sia leggermente inferiore al *bandgap* E_g [7].

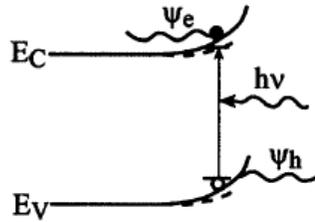


Figura 2.3: Illuminazione *sub-bandgap* con assorbimento Franz-Keldysh, dove ψ_e e ψ_h corrispondono rispettivamente alle funzioni d'onda di elettrone e lacuna [7].

2.3 Applicazioni

L'SPS permette di studiare diverse caratteristiche dei semiconduttori. I principi su cui si basa questa tecnica permettono di studiare diversi tipi di campioni, anche con strutture stratificate. In questa sezione vengono descritte le principali applicazioni del metodo SPS.

2.3.1 Determinazione del *bandgap*

Una delle applicazioni più elementari del metodo SPS è la determinazione approssimativa del *bandgap* di un semiconduttore, che si basa sull'aumento del coefficiente di assorbimento per energie prossime all'energia di *bandgap* E_g , effetto presente in molti semiconduttori [7]. Questo aumento comporta un cambiamento significativo nel segnale SPV, identificabile come una brusca variazione della pendenza della curva del segnale. L'uso dell'SPS per determinare E_g può essere interpretato come un'emulazione dello spettro di assorbimento. A differenza di una misura di assorbimento però, l'SPS può essere effettuata anche su campioni relativamente spessi o con strutture stratificate e non richiede una rimozione del campione dal substrato, né una deposizione su un substrato trasparente [7].

2.3.2 Determinazione del tipo di semiconduttore

Il tipo del semiconduttore (*n-type* o *p-type*) può essere determinato analizzando il segno del gradino associato al segnale SPV. Solitamente le bande di un semiconduttore *p* sono piegate verso il basso, mentre quelle di un semiconduttore *n* sono piegate verso l'alto. Poiché l'illuminazione *super-bandgap* tende a far diminuire il *band-bending* alla superficie, l'SPV risulta essere positivo per semiconduttori

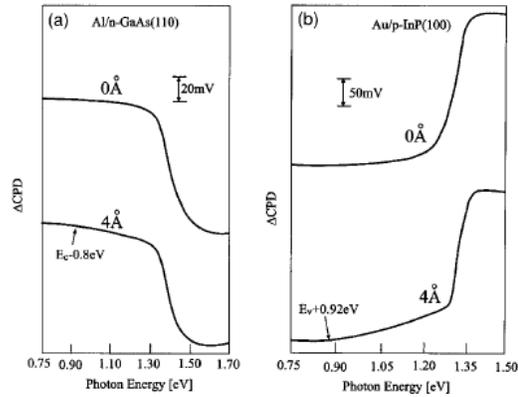


Figura 2.4: Spettri SPV di: (a) superficie di GaAs(110) *n-type*, sfaldato in ultra alto vuoto UHV (curva in alto) e con uno strato di Al (curva in basso); (b) superficie di InP(110) *p-type*, sfaldato in UHV (curva in alto) e con uno strato di Au (curva in basso). In ordinata sono mostrate le variazioni della grandezza detta *contact potential difference* o CPD, che corrisponde alla differenza tra le funzioni lavoro di due materiali differenti (uno è la sonda e l'altro è il materiale da analizzare) e il cui segno, usato per determinare il tipo di semiconduttore, segue regole opposte rispetto alle curve SPV [7].

n e negativo per semiconduttori *p* [7]. Solitamente il tipo del semiconduttore è conosciuto a priori, ma non sempre è così e questo tipo di analisi diventa particolarmente utile. Ad esempio, alcuni film di silicio possono essere di ambedue i tipi, e la conduzione nei film di GaN, che dovrebbe essere *p-type*, è soggetta a una compensazione da parte del drogaggio *n-type* nativo [7]. In Figura 2.4 sono riportati due segnali tipici di SPV per un semiconduttore di tipo *n* e uno di tipo *p*.

2.3.3 Caratterizzazione di strutture multistrato

Oltre a studiare le proprietà della superficie e del *bulk*, l'SPS è in grado di studiare anche eterogiunzioni e strutture multistrato. In questi casi vengono semplicemente osservati più gradini relativi a ciascun *band gap* nell'eterostruttura. Lo studio del segno della pendenza è più complesso, perché il *band bending* totale non è dato da una semplice addizione dei singoli contributi e perché alcuni strati superiori causano una riduzione del segnale SPV [7].

Capitolo 3

Materiali

I campioni studiati sono ossidi di silicio e ossinitruri di silicio sub-stechiometrici ($a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ e $a\text{-SiO}_x$). I legami chimici nell' SiO_xN_y possono essere descritti da due modelli, RMM (*random mixture model*) e RBM (*random bonding model*). Nel RMM avviene una coesistenza di due fasi (SiO_2 e Si_3N_4) distribuite casualmente, mentre nel RBM l'atomo centrale di Si è legato casualmente ad atomi di Si, O e/o N [21]. È stato dimostrato che, per campioni di SiO_xN_y sub-stechiometrici di differenti composizioni depositati con la tecnica della deposizione chimica da vapore a bassa pressione (MOPECVD), la struttura chimica del materiale è meglio descritta dal modello RBM [21].

La microstruttura dell' $a\text{-SiO}_x$, non è stata ancora compresa completamente, a causa della grande varietà dei processi dinamici associati alle diverse tecniche di deposizione, che risultano in complesse configurazioni di legami. La conoscenza della sua microstruttura è data principalmente da studi effettuati sul *bulk* di film sottili [22]. Anche per questo solido amorfo esistono due modelli principali per spiegare la sua struttura, l'RBM e l'RMM. Nell'RBM, i legami locali hanno una natura statistica, con cinque possibilità diverse: $\text{Si-Si}_{4-w}\text{O}_w$, con $w = 0, 1, 2, 3, 4$, mentre il modello RMM assume che a livello delle nanostrutture le regioni di SiO_x siano dominate da legami Si-Si o Si-O. Inoltre, è stato proposto un ulteriore modello per descrivere l' $a\text{-SiO}_x$ di *bulk*, in cui è presente un misto di *clusters* di diossido di silicio e di *clusters* di silicio, separati da strati di interfaccia di SiO_x ($x \leq 2$) [22].

Le proprietà del SiO_x e SiO_xN_y dipendono dalla quantità di O e N nella matrice di Si. Per questo i campioni sono stati depositati con la tecnica della deposizione chimica da fase vapore assistita da plasma (PECVD) con tutti i parametri di deposizione costanti (mostrati nella Tabella 3.1), ma flussi variabili di N_2O e CO_2 .

Tipo di campione	Durata [s]	Potenza [W]	Pressione [mTorr]	Temperatura [°C]	SiH ₄ [sccm]
a-SiO _x N _y	150	20	450	300	20
a-SiO _x	150	20	450	300	20

Tabella 3.1: Tabella riassuntiva dei parametri di deposizione dei campioni con tecnica PECVD.

Il rapporto di diluizione del gas nel silano è definito come:

$$R_x = \frac{[x]}{[x] + [SiH_4]} \quad (3.1)$$

dove $x = N_2O$ o CO_2 e le parentesi quadre si riferiscono al flusso dei singoli gas. Poiché ogni molecola di CO_2 contiene una quantità doppia di ossigeno rispetto all' N_2O , sono stati scelti flussi di deposizione dimezzati per gli SiO_x : i valori di R_x per la serie con CO_2 vanno da 2.43% a 33.3%, mentre per la serie con N_2O vanno da 4.8% a 50%.

Da analisi spettrometriche dei campioni depositati con anidride carbonica, si può trovare che l'incorporazione del carbonio non è significativa [6], perciò solamente l'ossigeno viene inserito nella matrice di silicio e i film risultanti sono ossidi di silicio amorfi. Inoltre è stato depositato un campione di riferimento di silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) con solo silano, chiamato 0. La serie contenente N_2O è stata etichettata con la lettera N, mentre la serie con CO_2 è stata indicata con C. Oltre a queste due serie contenenti silicio amorfo intrinseco, sono state studiate altre due serie di campioni in cui i flussi di CO_2 e N_2O variano come quelli delle serie precedenti, ma ad essi viene aggiunto un ulteriore elemento, il diborano (B_2H_6). In questo modo si introduce il boro all'interno del materiale, che funge da drogante. I campioni evaporati con diborano e CO_2 sono stati siglati CB, mentre quelli con diborano e N_2O hanno il nome NB. Il campione di riferimento di a-Si:H drogato boro è stato chiamato 0B.

Per le misure elettriche, i campioni sono stati depositati su un vetro borosilicato, mentre per le misure di SPV il substrato è uno strato spesso 250 μm di silicio *float-zone* drogato con boro di area 5x5 cm² (resistività 2 $\Omega \cdot cm$, (100)-oriented). In Tabella 3.2 sono riportate alcune caratteristiche dei campioni, come il valore di R_x e lo spessore. Il flusso di diborano nelle serie B è sempre di 1 sccm.

Infine, viene mostrato come varia l'indice di rifrazione per le diverse serie di campioni in Figura 3.1. In tutte le serie l'indice di rifrazione diminuisce all'aumentare di R_x , poiché è una funzione lineare della concentrazione di silicio. Si può quindi

Campione	Flusso di N ₂ O [sscm]	Flusso di CO ₂ [sscm]	Flusso di B ₂ H ₆ [sscm]	R _x [%]	Spessore [nm]
0	0	0	0	0	97.1±0.9
0B	0	0	1	0	101.6±0.8
N1	1	0	0	4.8	130.1±0.3
N2	2	0	0	9.1	117±1
N3	3	0	0	13	124±1
N4	5	0	0	20	127.3±0.7
N5	10	0	0	43.3	141.7±0.1
N6	20	0	0	50	181.3±0.3
NB1	1	0	1	4.8	125.2±0.4
NB2	2	0	1	9.1	117.4±0.5
NB3	3	0	1	13	125±1
NB4	5	0	1	20	130±2
NB5	10	0	1	43.3	148.7±0.5
NB6	20	0	1	50	182.4±0.5
C1	0	0.5	0	2.43	97.3±0.2
C2	0	1	0	4.8	101.4±0.4
C3	0	1.5	0	7	109.0±0.4
C4	0	2.5	0	11.1	111±1
C5	0	5	0	20	109±2
C6	0	10	0	33.3	108±1
CB1	0	0.5	1	2.43	111.3±0.4
CB2	0	1	1	4.8	114.1±0.4
CB3	0	1.5	1	7	114.0±0.4
CB4	0	2.5	1	11.1	115.8±0.3
CB5	0	5	1	20	119±3
CB6	0	10	1	33.3	114±2

Tabella 3.2: Tabella contenente alcune caratteristiche dei campioni.

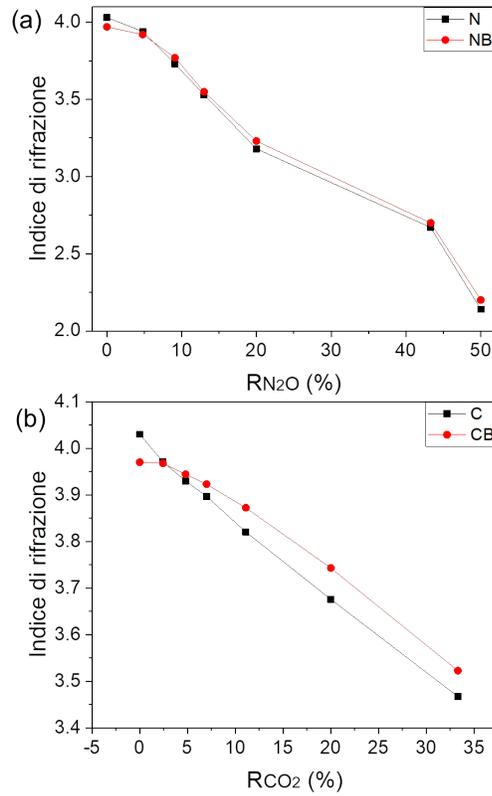


Figura 3.1: (a) Indice di rifrazione dei campioni delle serie N e NB in funzione di R_{N_2O} . (b) Indice di rifrazione dei campioni delle serie C e CB in funzione di R_{CO_2} [6].

notare che l'indice di rifrazione dei campioni di $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ è più basso di quello degli $a\text{-SiO}_x$, in quanto l'introduzione di un ulteriore elemento (l'azoto) riduce la concentrazione di silicio, mentre l'incorporazione di carbonio non è altrettanto significativa [6].

Capitolo 4

Metodi sperimentali

4.1 Misure elettriche

Le caratteristiche elettriche dei campioni di silicio sono state investigate tramite misure di tensione-corrente; da queste misure è possibile estrarre la conduttanza dei materiali studiati. La conduttanza G di un materiale indica in quale misura un conduttore si lascia attraversare dalla corrente elettrica. Considerando i nostri campioni come puramente resistivi, questa grandezza può essere espressa come:

$$G = \frac{dI}{dV}. \quad (4.1)$$

dove I e V sono rispettivamente la corrente e la differenza di potenziale ai capi del campione. La corrente di buio viene misurata al variare della differenza di potenziale utilizzando un *set-up* a due punte collegato a un elettrometro Keithley 6517A (Figura 4.1). Attraverso un software LABView che controlla lo strumento, è stato possibile gestire diversi parametri per la misura, come il *range* di tensione applicabile al campione, il passo di campionamento, il tempo di attesa iniziale prima della prima misura e il tempo di attesa tra una misura e l'altra (necessari per stabilizzare lo strumento a ogni tensione applicata prima della fase di lettura e di acquisizione). Inoltre è stato possibile selezionare ad ogni tensione il numero delle letture di corrente, la cui media corrisponde al valore misurato dal software. Un tipico grafico di corrente in funzione della tensione è, per la legge di Ohm, una retta di equazione:

$$I = V/R, \quad (4.2)$$

dove la pendenza della retta $1/R$ è uguale alla conduttanza G definita precedentemente. A partire da questa grandezza è possibile calcolare la conduttività σ (o la

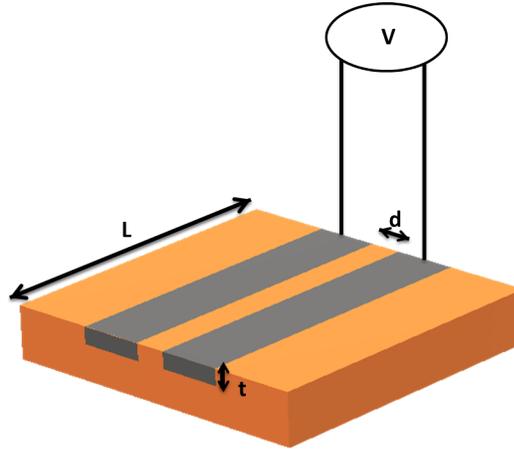


Figura 4.1: Set-up sperimentale per le misure di conduttività elettrica. In arancione è stato rappresentato il campione, in grigio i contatti depositati.

resistività ρ) del materiale:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{Gd}{Lt} \quad (4.3)$$

dove d è la distanza tra i due contatti, L è la lunghezza dei campioni e t lo spessore [23]. Queste quantità sono evidenziate in Figura 4.1.

4.2 Spettroscopia di fototensione superficiale (SPS)

In questa sezione viene descritto l'apparato sperimentale per le misure di SPS, il cui diagramma a blocchi è riportato in Figura 4.2. Un fascio di luce bianca passa attraverso un chopper e viene diffratto da un monocromatore, per poi colpire il sistema MIS (*Metal-Insulator-Semiconductor*). Il segnale SPV viene misurato grazie a questo metodo, il quale si serve di un condensatore formato da una faccia metallica trasparente, in questo caso è stato usato ITO (*Indium Tin Oxide*) depositato su vetro, e una composta da un semiconduttore, ovvero il campione da studiare [24]. L'aria tra le due facce del condensatore funge da isolante. Essendo l'ITO e il vetro trasparenti nel *range* di lunghezze d'onda in cui si effettuano le misure, il fascio di luce che esce dal monocromatore arriva a colpire il semiconduttore. La variazione di tensione all'interfaccia isolante-semiconduttore, dovuta all'illuminazione del campione, può essere quindi misurata esternamente dall'ITO tramite un accoppiamento capacitivo. Il voltaggio misurato viene poi inviato

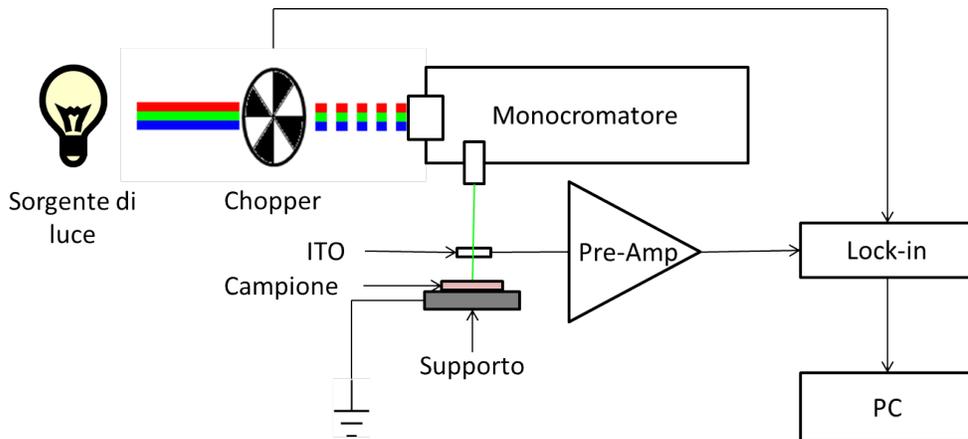


Figura 4.2: *Set-up* sperimentale per le misure di SPV.

a un pre-amplificatore ad alta impedenza di ingresso, che funge da adattatore di impedenza, e infine ad un amplificatore lock-in. Questo tipo di amplificatore è utile per amplificare segnali alternati a una frequenza di riferimento, in questo caso data dal chopper (Figura 4.2). I dati vengono raccolti dal software *SPSDataAcquisition.vi*, un Virtual Instrument di LABView da cui è possibile controllare le diverse componenti del *set-up*.

4.2.1 Lampade

Come fonte di luce, è stata utilizzata una sorgente di luce bianca. Lo spettro della lampada viene studiato attraverso un sensore piroelettrico; in questo modo è possibile determinare le condizioni ottimali di lavoro e normalizzare il segnale SPV affinché non dipenda in frequenza dall'efficienza sia della lampada che del monocromatore. Questo materiale produce un voltaggio in seguito a una variazione di temperatura, data in questo caso dall'irradiazione della lampada [25].

Sono state utilizzate due diverse lampade per investigare due intervalli di lunghezze d'onda differenti: una lampada allo Xe e una lampada al quarzo alogena al tungsteno (QTH). Nell'intervallo da 320 nm a 800 nm, lo spettro della lampada allo xeno è simile a quello di un corpo nero con un picco di emissione a 2.67 eV e alcuni picchi caratteristici nella regione a basse energie. Questa lampada ha una radiazione significativa nell'ultravioletto, ma nell'infrarosso è più difficile avere misure di alta precisione a causa della struttura atomica. La lampada QTH è stata usata per studiare il segnale in un range di lunghezze d'onda più alte (da 1000 nm

a 1500 nm). Questo tipo di lampade possono essere essenzialmente considerate come un corpo nero a una temperatura di circa 3300 K. Lo spettro è abbastanza uniforme, con un solo picco a 0.91 eV e con la maggior parte di energia emessa nell'infrarosso, mentre, a causa dei limiti dovuti alla temperatura, l'emissione è notevolmente ridotta nell'ultravioletto [26]. Il segnale della lampada allo Xe e della lampada QTH raccolto dal sensore piroelettrico è rappresentato in Figura 4.3.

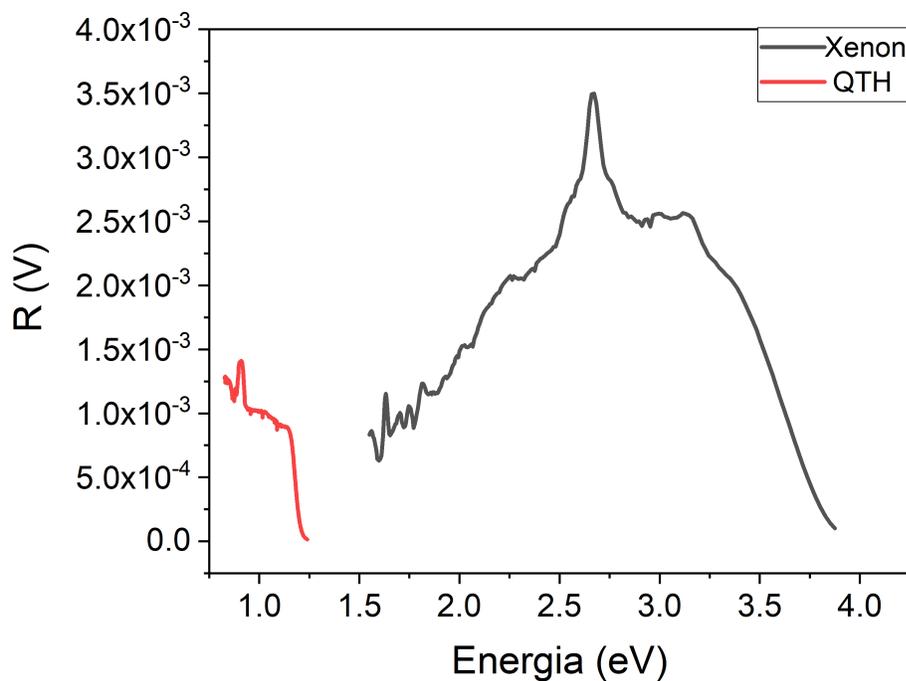


Figura 4.3: Convoluzione tra lo spettro delle lampade Xe e QTH misurato con il piroelettrico e la curva di efficienza della *grating* utilizzata, rispettivamente con un *blaze* a 300 nm e a 1500 nm.

4.2.2 Monocromatore

Per rendere la luce bianca monocromatica, è stato usato un monocromatore SPEX 500M. Questo strumento riceve in entrata un fascio di luce bianca e, con l'utilizzo

di un reticolo di diffrazione, seleziona in uscita un intervallo di lunghezze d'onda molto stretto. La luce entra nell'apparato attraverso una fenditura ed il fascio viene collimato uniformemente da uno specchio sul reticolo. Il fascio diffratto è poi indirizzato da un secondo specchio verso la fenditura di uscita. Il fascio può uscire dalla *front slit* o dalla *side slit*. Sulla *side slit* è presente una lente per collimare meglio il fascio ed è possibile regolare l'apertura di ogni fenditura (di entrata e di uscita dal monocromatore), da circa $1 \mu m$ fino a $3 mm$. A seconda dell'inclinazione del reticolo, controllata da un apposito motore a scansione, idealmente solo una lunghezza d'onda riesce ad uscire dalla fenditura. La lunghezza d'onda λ del fascio di luce in uscita viene descritta dalla seguente equazione:

$$d(\sin \alpha - \sin \beta) = m\lambda \quad (4.4)$$

in cui d è il passo del reticolo, α è l'angolo di incidenza e β è l'angolo in cui si forma il massimo di diffrazione di ordine m [27]. Il reticolo si dice in condizione di *blaze* quando i raggi incidenti e diffratti seguono la legge della riflessione se visti dalla superficie del reticolo. La legge di diffrazione allora diventa:

$$2d \sin \theta_B = m\lambda \quad (4.5)$$

dove θ_B , chiamato angolo di *blaze* del reticolo, è l'angolo tra la faccia della scanalatura e il piano del reticolo per cui l'efficienza diventa massima [28]. Queste grandezze sono mostrate in Figura 4.4. Dall'Equazione (4.5), conoscendo l'ango-

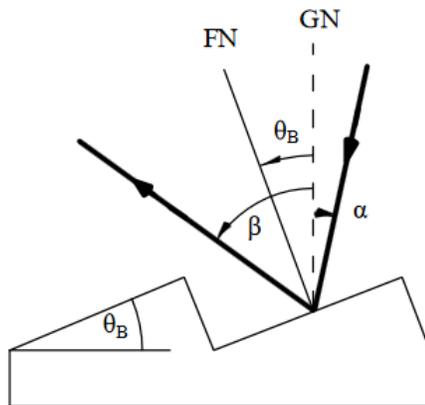


Figura 4.4: Rappresentazione geometrica della condizione di *blaze* [28].

lo θ_B , si può ricavare la lunghezza d'onda di *blaze*, una grandezza caratteristica

del reticolo. All'interno del monocromatore sono presenti due tipi di reticoli, con *blaze* di 300 nm e di 1500 nm, i quali sono più efficienti in intervalli di lunghezze d'onda differenti, rispettivamente più basso e più alto. In questo modo è possibile ottimizzare il sistema scegliendo l'uno o l'altro a seconda del *range* di energie investigato.

4.2.3 Amplificatore lock-in

Per amplificare il segnale è stato utilizzato un amplificatore lock-in SR830 DSP. Questo dispositivo ha una grande sensibilità per le misurazioni di tensioni molto basse, poiché utilizza una tecnica chiamata *phase sensitive detection*, che permette di amplificare un segnale a una determinata frequenza e fase. Il lock-in riceve una frequenza di riferimento, in questo caso esterna, e genera un segnale sinusoidale con questa frequenza. Il segnale alternato in entrata viene moltiplicato per il segnale generato dall'amplificatore e poi reso continuo grazie ad un filtro passa basso. Questo segnale continuo è non nullo se e solo se le frequenze dei due segnali sono identiche. In questo modo, eventuali segnali di rumore non danno nessun contributo al segnale in output, poiché hanno frequenze diverse da quella di riferimento [29]. Il chopper ottico agisce sul fascio di luce bianca per creare un segnale alternato molto simile a un'onda quadra e la frequenza di questo segnale diventa la frequenza di riferimento per il lock-in. Se quindi consideriamo il segnale misurato dalla sonda MIS idealmente come un segnale sinusoidale, esso è della forma:

$$V_{MIS} \sin(\omega_R t + \theta_{sig}) \quad (4.6)$$

dove ω_R è la frequenza del segnale, data dal chopper, θ_{sig} è la fase rispetto al segnale del chopper e V_{MIS} è l'ampiezza dell'onda. Il lock-in riceve la frequenza dal chopper ottico e genera a sua volta un segnale sinusoidale:

$$V_{LI} \sin(\omega_L t + \theta_{rif}) \quad (4.7)$$

dove ω_L e θ_{sig} sono frequenza e fase del segnale, V_{LI} è l'ampiezza dell'onda. Moltiplicando (4.6) e (4.7) si ottiene il segnale SPV amplificato:

$$\begin{aligned} F &= V_{MIS} V_{LI} \sin(\omega_R t + \theta_{sig}) \sin(\omega_L t + \theta_{rif}) = \\ &= \frac{1}{2} V_{MIS} V_{LI} \cos[(\omega_R - \omega_L)t + \theta_{sig} - \theta_{rif}] - \cos[(\omega_R + \omega_L)t + \theta_{sig} + \theta_{rif}] \end{aligned} \quad (4.8)$$

Grazie a un filtro passa basso, vengono rimosse le componenti alternate. Se $\omega_L = \omega_R$, la prima componente di V_{output} ha frequenza nulla e perciò non viene filtrata. In particolare il segnale di output diventa:

$$V_{output} \propto V_{MIS} \cos \theta \quad (4.9)$$

dove $\theta = \theta_{sig} - \theta_{rif}$. Per eliminare la dipendenza da θ , viene generato un secondo segnale $V_{MIS} \sin \theta$, detto segnale in quadratura perché sfasato di $\pi/2$ rispetto all'altro segnale. Chiamando $X = V_{MIS} \cos \theta$ e $Y = V_{MIS} \sin \theta$, si ottiene un valore del segnale amplificato indipendente da θ :

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad (4.10)$$

θ , a sua volta, può essere espresso in funzione di Y e X come:

$$\theta = \arctan\left(\frac{Y}{X}\right) \quad (4.11)$$

Capitolo 5

Risultati sperimentali

In questa sezione vengono discussi i risultati sperimentali delle misure elettriche e delle misure di fototensione superficiale. Le sigle per riconoscere i campioni seguono la Tabella 3.2.

5.1 Misure elettriche

Per queste misure i campioni sono stati depositati su vetro borosilicato. Poiché questo materiale possiede una resistività molto più elevata di quella dei film sottili a base di silicio, non perturba la misura, e perciò il trasporto di carica avviene solo attraverso il film e non attraverso il substrato. Per ogni campione sono state fatte diverse misure spostando le punte lungo i contatti, poiché la tecnica PECVD non garantisce uniformità in tutto il campione e le caratteristiche elettriche potrebbero cambiare da un punto all'altro del materiale. Le tensioni a cui sono state effettuate le misure vanno da -10 V a $+10\text{ V}$ e sono state fatte per voltaggi crescenti e decrescenti per valutare e limitare gli effetti di isteresi dovuti allo strumento. Attraverso un fit lineare dei dati è stata calcolata la pendenza della retta, che, secondo le Equazioni (4.1) e (4.2), è la conduttanza del campione. Dopo aver fatto una media dei valori così calcolati per ogni campione, è stato preso come errore la deviazione standard. La lunghezza L dei campioni è stata misurata con un calibro ventesimale, mentre per misurare la distanza d tra i due contatti è stato usato un microscopio ottico ed un programma di acquisizione immagini adeguatamente calibrato (Figura 5.1). Anche in questo caso sono state fatte misure ripetute lungo i contatti, poiché la distanza potrebbe cambiare, e sono state calcolate media e deviazione standard della popolazione. In Figura 5.2 viene mostrato un grafico tipico

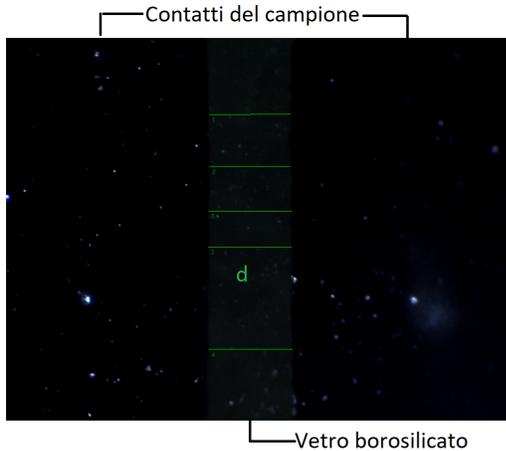


Figura 5.1: Immagine dei contatti depositati su vetro borosilicato, acquisita con microscopio ottico e con *software* di acquisizione immagini. I cinque segmenti verdi sono le misure della distanza d tra i due contatti del campione.

delle misure di corrente in funzione della tensione, ovvero una retta passante per l'origine. Ciò sta a significare che in questo range di tensioni applicate i campioni hanno un comportamento ohmico. Le diverse conduttività dei campioni sono state calcolate utilizzando la formula in Equazione (4.3), mentre gli errori sono stati propagati in modo standard. Nei grafici seguenti (Figura 5.3) si possono vedere le variazioni della conduttività al variare di R_x , definito nell'Equazione (3.1). Si può vedere che, per basse concentrazioni di N_2O , i campioni con il boro hanno una maggiore conduttività; ciò vuol dire che il boro effettivamente è introdotto nei campioni e funge da drogante, promuovendo una conduttività più elevata. Questo effetto non è valido per alte concentrazioni di N_2O , in cui la conduttività dei campioni con boro diventa inferiore rispetto ai corrispettivi campioni non drogati. L'elevata inclusione di azoto e ossigeno in questi campioni drogati con alto R_{N_2O} genera un maggiore disordine nel materiale [6]; ciò ostacola l'attivazione del boro come drogante, diminuendo quindi la conduttività elettrica rispetto ai campioni con meno O e N. In effetti, all'aumentare di R la conduttività per i campioni NB decresce. Inoltre l'introduzione di un terzo gas durante la deposizione (nonché di un elemento aggiuntivo all'interno del materiale) provoca un ulteriore aumento del disordine rispetto ai campioni intrinseci. Questi due fenomeni sommati potrebbero portare la conduttività dei campioni NB ad essere anche inferiore a quella dei campioni della serie N per alto R_{N_2O} . In generale, all'aumentare di R_{N_2O} la con-

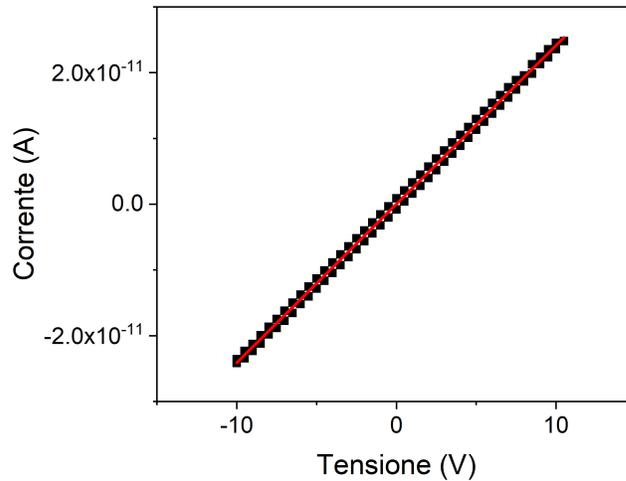


Figura 5.2: Tipico grafico delle misure di corrente in funzione della tensione, effettuate con elettrometro Keithley 6517A sul campione 0B. In rosso si può vedere il fit lineare, che conferma il comportamento ohmico del campione.

duttività diminuisce nelle due serie N e NB; ciò è in accordo con i risultati di altri studi [6, 30]. È possibile notare che, per uguali quantità di CO_2 , il boro promuove una più alta conduttività. Inoltre, all'aumentare di R_{CO_2} si vede una diminuzione della conduttività per la serie C, effetto dovuto alla maggiore inclusione di ossigeno all'aumentare del flusso di CO_2 . L'andamento per R_{CO_2} crescente nella serie CB è invece differente. Esso non varia molto per basse inclusioni di ossigeno, o al massimo decresce leggermente, per poi aumentare nei campioni con R_{CO_2} superiori al 20%. È possibile, infatti, che in questi campioni l'inclusione del carbonio sia più ingente e che questo possa agire da drogante all'interno del materiale, favorendone la conduttività elettrica. Possiamo quindi concludere che, in generale, l'introduzione di boro all'interno dei campioni rende questi più conduttivi elettricamente a parità di R_x ; inoltre, all'aumento di R_x , ovvero dell'inclusione di O ed eventualmente N, la conduttività decresce a causa del comportamento più isolante dei materiali e all'introduzione di maggiore disordine [6]. Probabilmente per alti flussi di CO_2 , il carbonio viene introdotto nei campioni in quantità maggiori e può avere la funzione di drogante e promuovere nuovamente la conduttanza elettrica all'interno del materiale [30].

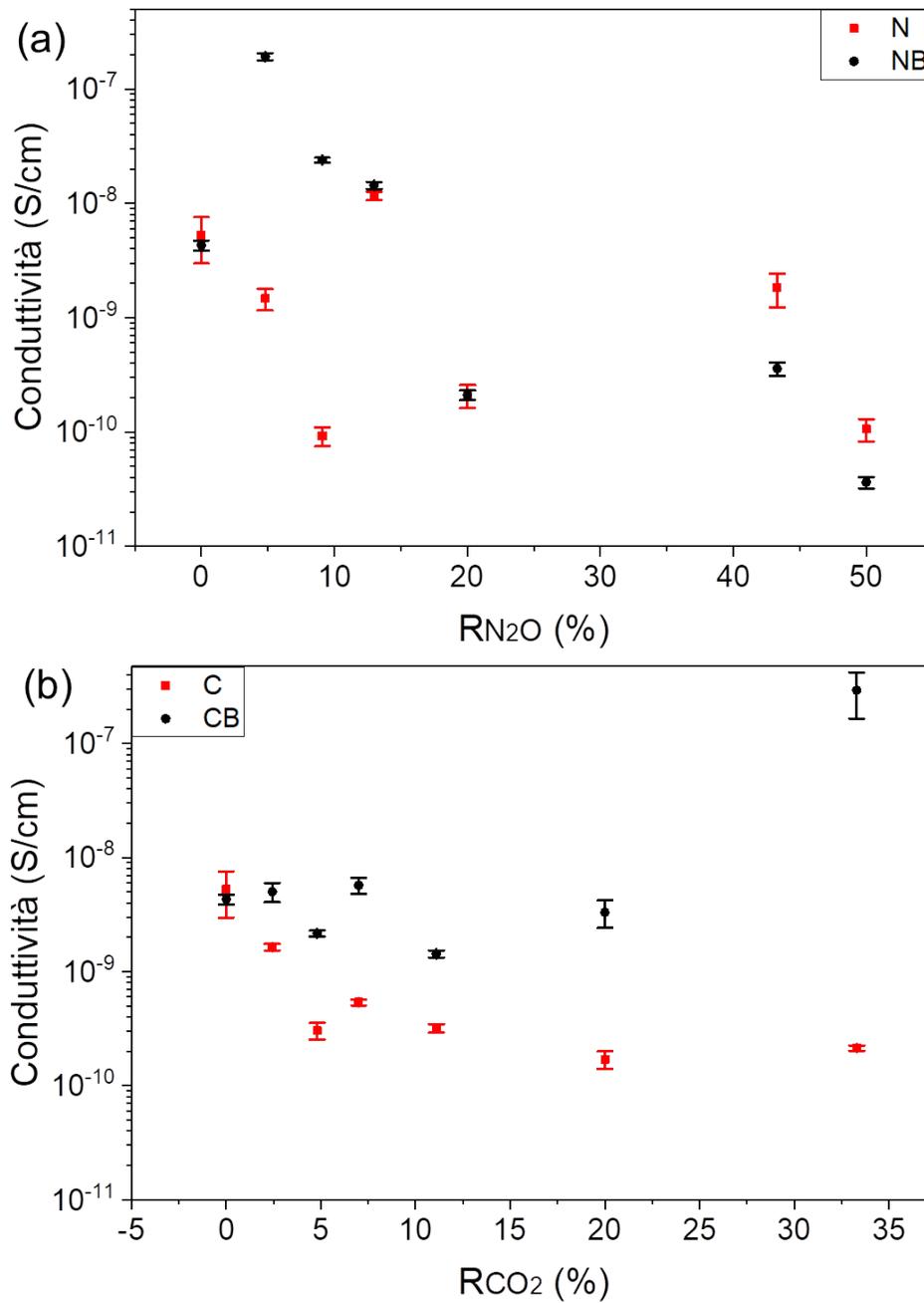


Figura 5.3: (a) Conduttività in funzione di R_{N_2O} per le serie N e NB. (b) Conduttività in funzione di R_{CO_2} per le serie C e CB.

5.2 Spettri SPV

Per queste misure i campioni sono stati depositati su silicio *float-zone* drogato boro. Il segnale *raw* in uscita dall'amplificatore è una convoluzione dell'SPV e dello spettro caratteristico delle lampade. Per studiare meglio la forma del segnale, può essere utile ricavare uno spettro normalizzato nel seguente modo:

$$SPV = \frac{hc}{\lambda} \cdot \frac{R}{\Phi} \quad (5.1)$$

dove $\frac{hc}{\lambda}$ è l'energia del fotone incidente, Φ è lo spettro della lampada, R è il segnale *raw* (entrambi espressi in volt) e la grandezza $\frac{hc}{\lambda}\Phi$ è detta fattore di normalizzazione. Inizialmente sono state fatte più misure sullo stesso campione variando la frequenza del chopper, in modo da trovare le condizioni ottimali di misura. L'intensità del segnale diminuisce con l'aumentare della frequenza del chopper, mantenendo inalterata la forma (Figura 5.4). Assumendo che il campione studiato sia rappresentativo per tutti i film, la frequenza ottimale per le misure è a 21 Hz. In seguito è stato controllato se ci fossero differenze tra gli spettri misurati per energie crescenti ed energie decrescenti. Nel primo caso si vanno a riempire prima i livelli energetici inferiori, mentre nel secondo caso ci si può aspettare uno spettro diverso, poiché il campione inizia ad assorbire fotoni partendo dai livelli energetici più alti. Come si può vedere in Figura 5.5, è indifferente effettuare la scansione in un senso o nell'altro, quindi il riempimento dei livelli energetici avviene in maniera normale.

Nelle sezioni seguenti vengono rappresentati gli spettri normalizzati dei campioni, utilizzando le due lampade Xe e QTH. Per eliminare il rumore di fondo, è stata effettuata un'operazione di *adjacent averaging smoothing*, che consiste nel prendere la media di un certo numero di punti intorno a ogni dato, e sostituire quest'ultimo con il valore medio.

5.2.1 Acquisizione con lampada Xe

L'asse x delle energie è sempre stato tagliato tra 2.55 eV e 2.75 eV, poiché gli spettri normalizzati dei campioni presentavano un gradino che era dovuto solo allo spettro della lampada Xe e non a un'effettiva transizione energetica del campione. In Figura 5.6 viene mostrato come il segnale SPV del campione 0S nell'intervallo interessato sia fortemente influenzato dal picco caratteristico del fattore di normalizzazione a 2.66 eV.

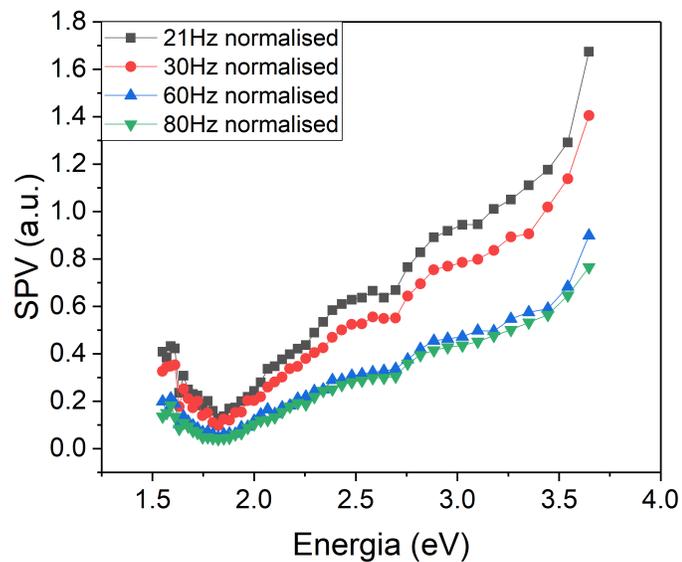


Figura 5.4: Segnale SPV del campione CB1 in funzione dell'energia del fotone incidente per diverse frequenze del chopper.

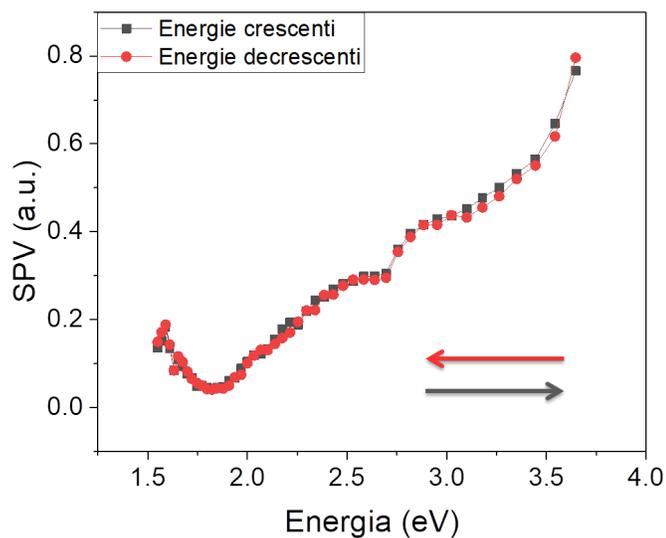


Figura 5.5: Segnale SPV del campione CB1 per energie crescenti e decrescenti.

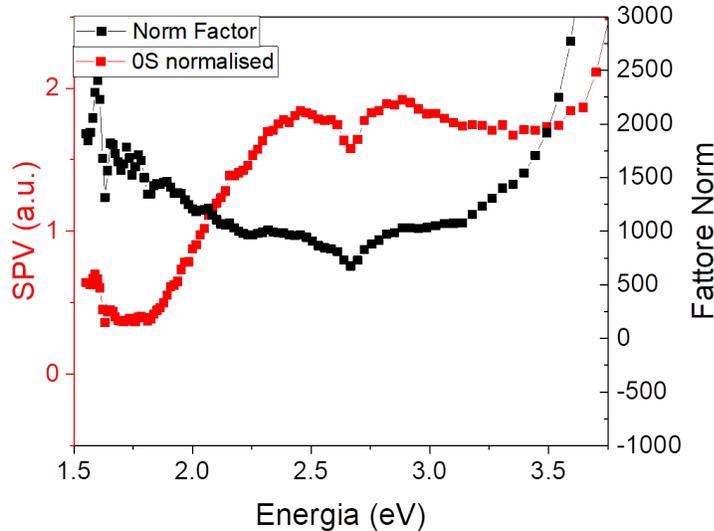


Figura 5.6: Spettro SPV normalizzato del campione OS e fattore di normalizzazione.

Nelle Figure 5.7 e 5.8 sono rappresentati i segnali SPV normalizzati rispettivamente per le serie N e NB. Lo spettro del campione di silicio puro (0) è molto diverso dal resto della serie N. Si può notare un minimo per energie vicine al *bandgap* del silicio amorfo, 1.8 eV [19]. Questa transizione energetica non è presente negli altri campioni, che presentano un andamento completamente differente: il segnale SPV diminuisce all'aumentare dell'energia, fino a un minimo che varia dai 3 eV per N1 fino a oltre 3.5 eV per N6. L'incorporazione di azoto nei campioni comporta quindi un livello energetico aggiuntivo, meglio identificabile con l'*optical bandgap* del nitrato di silicio (SiN_x), che è a un'energia di 3.1 eV [6, 31]. La serie NB ha un comportamento leggermente diverso: dal campione 0B al campione NB4 il segnale SPV ha sempre la stessa forma, con un minimo intorno a 1.8 eV, sempre dovuto al *bandgap* del silicio amorfo, e nessun'altra transizione energetica particolare. Si può osservare, invece, un'inversione della convessità del segnale per NB5 e NB6: il livello energetico di 1.8 eV diventa un massimo, ed è di nuovo presente nel segnale un minimo, stavolta più spostato intorno ai 3.5 eV. Gli ultimi due campioni della serie sono più simili alla serie N, quindi ad alte concentrazioni di N_2O l'effetto del boro viene inibito.

Nelle Figure 5.9 e 5.10 sono mostrati gli spettri SPV normalizzati delle serie C

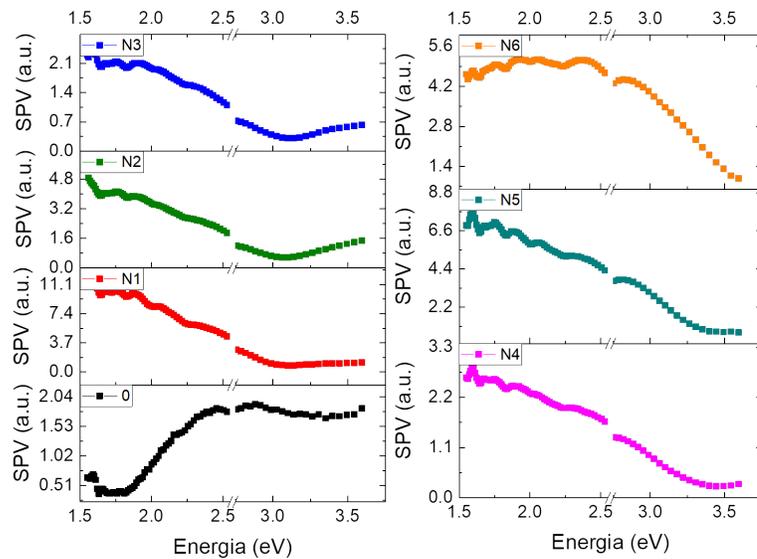


Figura 5.7: Spettri SPV normalizzati della serie N (lampada Xe).

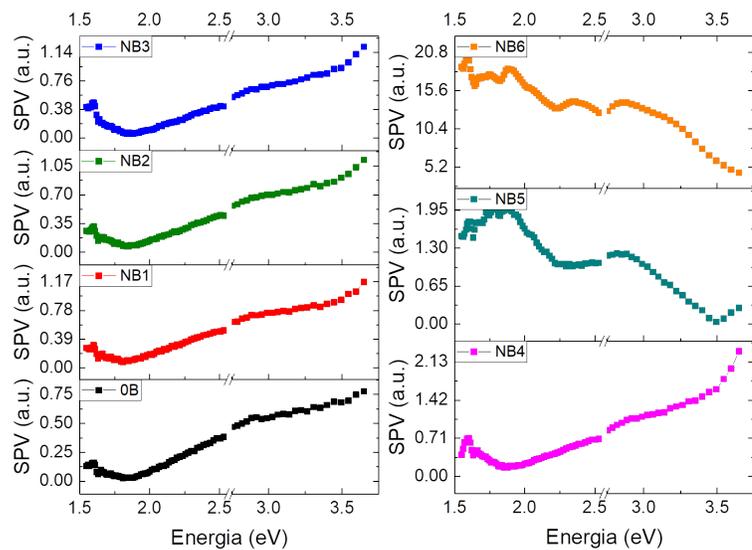


Figura 5.8: Spettri SPV normalizzati della serie NB (lampada Xe).

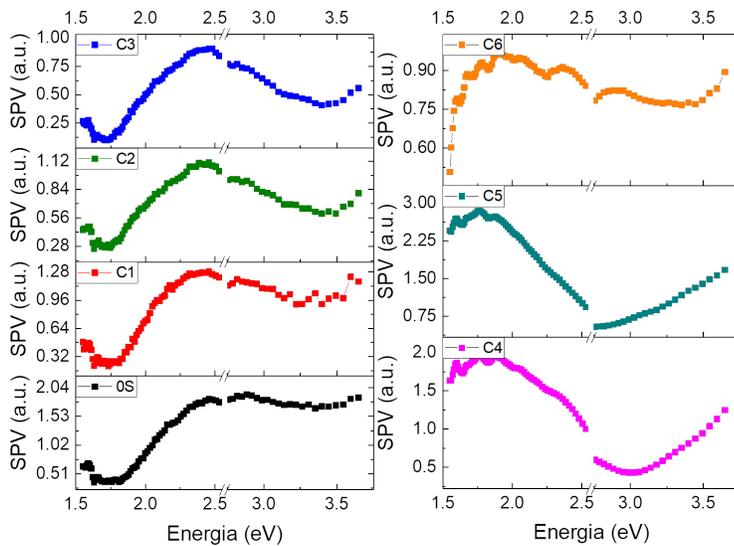


Figura 5.9: Spettri SPV normalizzati della serie C (lampada Xe).

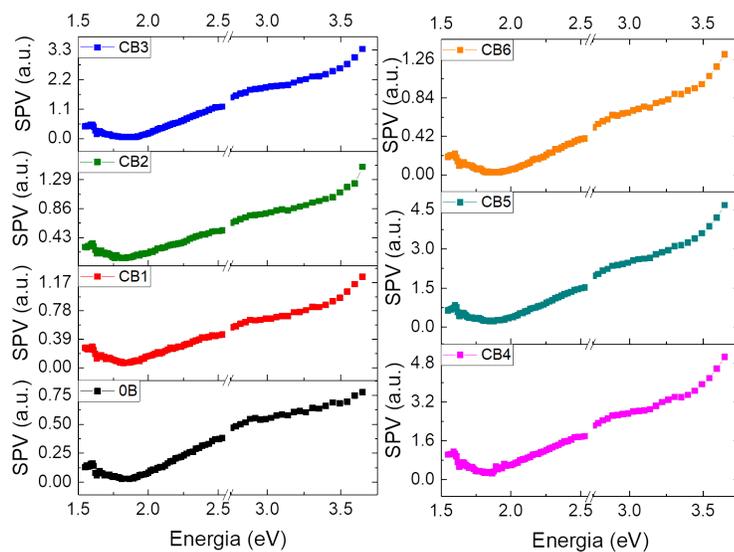


Figura 5.10: Spettri SPV normalizzati della serie CB (lampada Xe).

e CB. Gli spettri dei primi campioni della serie C (fino a C3) sono molto simili a quello del silicio amorfo puro: è presente il minimo a 1.8 eV e un massimo intorno ai 2.3 eV, identificabile con l'*optical energy gap* dei SiO_x e in accordo con precedenti studi [6]. L'aumento del flusso di CO_2 provoca un'inversione della concavità dello spettro, perciò il livello energetico di 1.8 eV diventa un massimo. In tutti i campioni della serie si può osservare un minimo, che si viene a formare a energie diverse comprese in un *range* che va da 2.7 eV a 3.4 eV circa. Questa transizione può essere dovuta a *clusters* di carburo di silicio (SiC), il quale, a seconda della disposizione degli atomi di carbonio e silicio, ha un *bandgap* variabile tra 2.40 eV e 3.26 eV [32].

Infine la serie CB risulta abbastanza uniforme, in quanto tutti i campioni presentano lo stesso andamento e il minimo a 1.8 eV. Si può osservare inoltre una variazione di pendenza intorno ai 3 eV, che può essere giustificata sempre dai legami tra carbonio e silicio, ma non è ben definita come nella serie C, probabilmente a causa della presenza di boro.

5.2.2 Acquisizione con lampada QTH

Di seguito vengono commentati gli spettri SPV generati dall'illuminazione dei campioni dalla lampada QTH in un *range* di energie che va da 1.07 eV a 1.23 eV. Ricordiamo che in questo *range* di energie i campioni risultano trasparenti ed è quindi possibile investigare l'interfaccia con il substrato. Le Figure 5.11 e 5.12 mostrano rispettivamente le serie N e NB. Il campione di silicio amorfo idrogenato 0 non mostra nessun picco e il segnale risulta molto rumoroso. I restanti campioni della serie N, invece, hanno andamenti simili e si possono notare diversi massimi nel *range* di energie tra 1.14 eV e 1.18 eV. Questi livelli energetici possono essere identificati con le transizioni energetiche dalla banda di valenza alla banda di conduzione nel c-Si, il cui valore nominale è 1.1 eV [6].

Nella serie NB, il campione di riferimento 0B senza inclusione di azoto e ossigeno presenta un massimo ben definito a 1.1 eV, che può essere sempre dovuto al substrato di silicio cristallino. I primi campioni della serie sono molto rumorosi e non presentano nessuna transizione energetica, ma dal campione NB4 ritorna a definirsi un massimo intorno a 1.16 eV.

Il basso valore del segnale SPV nei primi campioni della serie NB può essere spiegato dall'alta conducibilità dei campioni, come si può vedere in Figura 5.3 (a). Infatti, una maggiore concentrazione dei portatori maggioritari (*holes*) comporta una *depletion layer* piccola, che permette una maggiore ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna e quindi un segnale più basso dell'SPV.

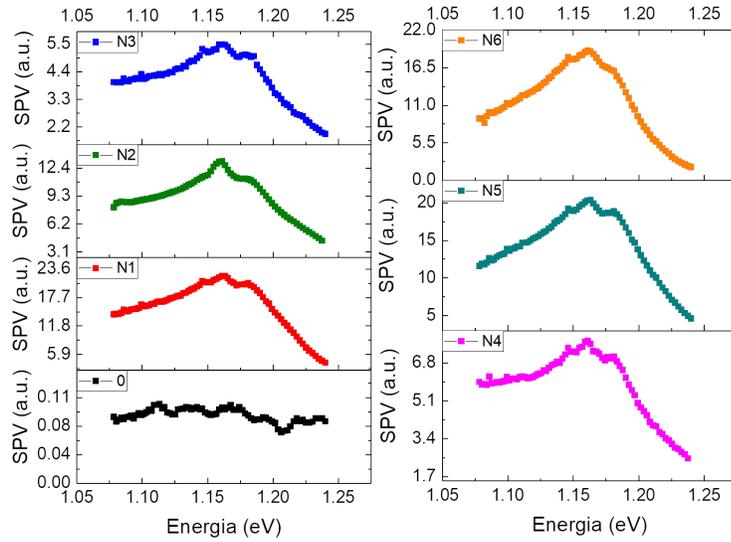


Figura 5.11: Spettri SPV normalizzati della serie N (lampada QTH).

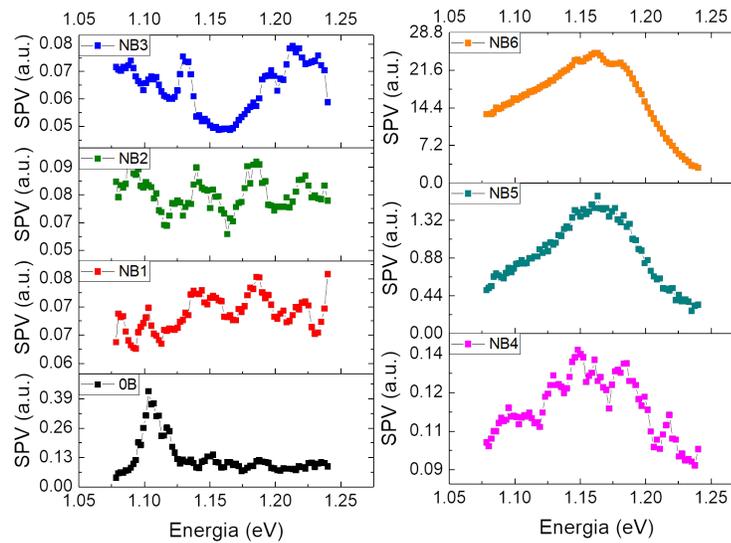


Figura 5.12: Spettri SPV normalizzati della serie NB (lampada QTH).

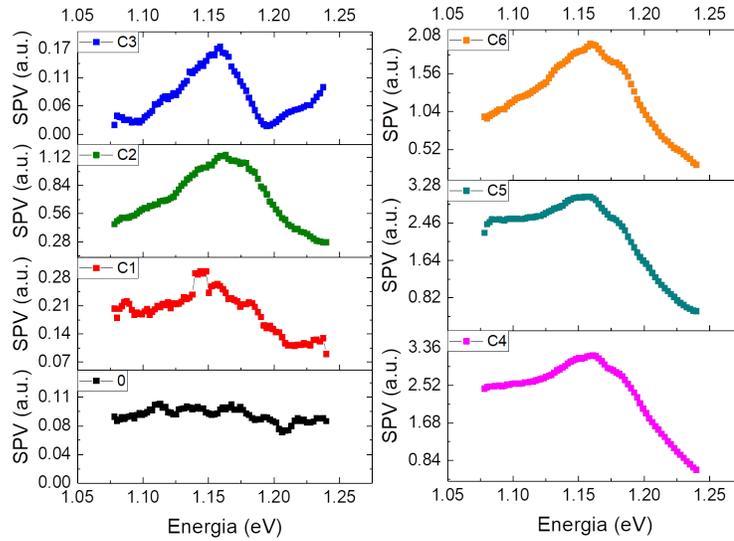


Figura 5.13: Spettri SPV normalizzati della serie C (lampada QTH).

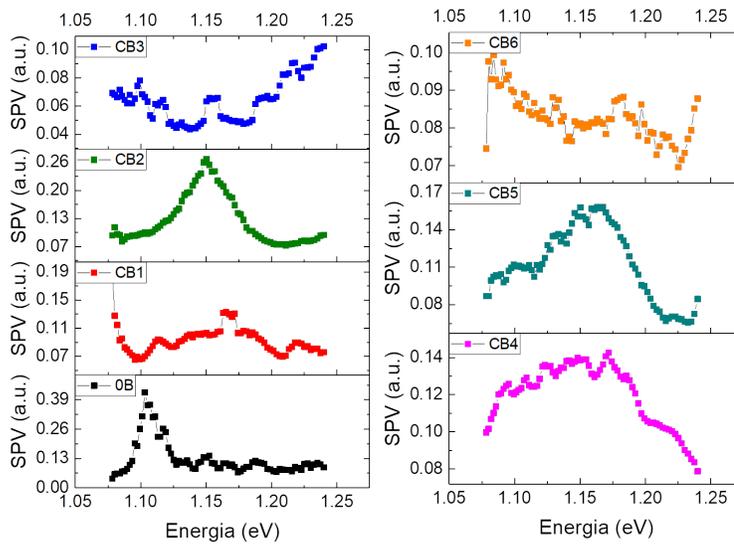


Figura 5.14: Spettri SPV normalizzati della serie CB (lampada QTH).

Infine, vengono mostrati gli spettri delle serie C e CB nelle Figure 5.13 e 5.14. Anche nella serie C è presente il massimo a 1.16 eV, che quindi non dipende né dai gas che vengono depositati, né dalle loro quantità, ma è una transizione energetica dovuta esclusivamente al substrato di silicio cristallino.

Come per la serie NB, l'incorporazione di boro nella serie CB rende i campioni molto conduttivi (Figura 5.3 (b)) e questo risulta in una maggiore ricombinazione delle coppie fotogenerate e un segnale SPV molto basso e rumoroso. Tuttavia, in CB2, CB4 e CB5 è ancora visibile il massimo a 1.16 eV.

Nonostante la forma degli spettri rimanga sempre la stessa per le serie N e C, può essere utile fare un confronto tra le intensità dei campioni all'interno della stessa serie (Figure 5.15 e 5.16). La decrescita del segnale dopo la transizione del silicio cristallino rappresenta la ricombinazione all'interfaccia con il substrato e, quindi, fornisce un'indicazione sulla bontà della passivazione. Una transizione energetica con decrescita bassa segnala che le ricombinazioni sono avvenute meno frequentemente, perciò la qualità della passivazione è migliore. Questo effetto si può vedere nei campioni N3 e N4 per la serie N e in C1 e C3 per la serie C. In entrambe le serie la maggiore concentrazione di N_2O o CO_2 peggiora la qualità della passivazione: gli ultimi campioni delle serie hanno variazioni del segnale molto più significative, anche di un ordine di grandezza maggiore nel caso della serie C.

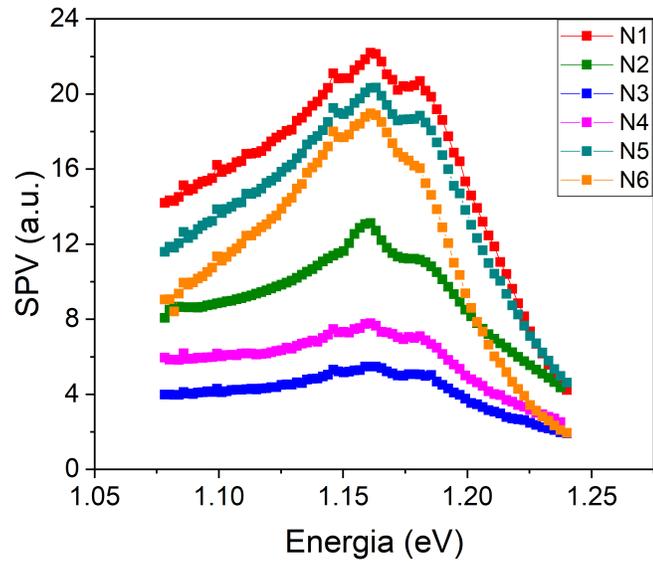


Figura 5.15: Confronto tra le intensità degli spettri SPV normalizzati (serie N).

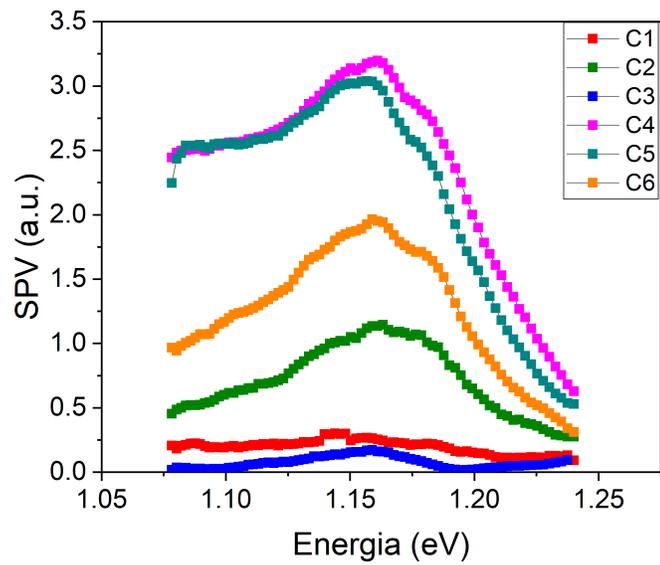


Figura 5.16: Confronto tra le intensità degli spettri SPV normalizzati (serie C).

Conclusioni

In questa tesi sono stati presentati i risultati di analisi sperimentali delle proprietà elettriche e ottiche di film sottili amorfi a base di silicio che operano sia nel loro stato intrinseco come strato passivante per evitare la ricombinazione degli elettroni all'interfaccia, sia nel loro stato drogato come strato emettitore nelle celle fotovoltaiche a eterogiunzione in silicio (SHJ) [5]. È stato osservato che l'incorporazione di azoto, ossigeno e/o carbonio induce un incremento del *bandgap* del semiconduttore e ostacola la ricombinazione dei portatori fotogenerati all'interfaccia con il substrato di silicio cristallino [6]. L'assorbimento parassita di questo materiale può essere notevolmente ridotto. Entrambi questi effetti possono portare ad un aumento dell'efficienza delle celle a eterogiunzione in Si, già arrivata fino al 26.7% [4].

Diversi campioni amorfi a base di silicio sono stati depositati tramite *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) con flussi variabili di N_2O e CO_2 per studiare la conduttività e il segnale di *Surface Photovoltage* (SPV) del semiconduttore al variare della concentrazione di azoto, ossigeno e carbonio nella matrice amorfa di silicio. Come riportato in Tabella 3.2, due serie di campioni, chiamate N e C, sono formate da silano e flussi crescenti di N_2O e CO_2 . Altre due famiglie di campioni chiamate NB e CB sono state depositate con lo stesso flusso di N_2O e CO_2 , ma è stato aggiunto un flusso di diborano che ha permesso un drogaggio di tipo *p*.

Le misure di conduttività elettrica, effettuate con un *set-up* a due punte collegate ad un elettrometro Keithley 6517, sono servite per studiare le proprietà elettriche dei campioni. In generale, i campioni di silicio drogato boro hanno una conduttività elettrica maggiore rispetto ai campioni di silicio intrinseco, ma per alti flussi di N_2O il disordine reticolare aumenta molto e l'attivazione del boro come drogante viene inibita, perciò la conduttività risulta inferiore. Invece, per i campioni della serie CB si assiste a una crescita elevata della conduttività per i flussi maggiori di CO_2 , poiché probabilmente oltre all'ossigeno viene incorporato anche il

carbonio ad alti flussi, che svolge una funzione drogante e aumenta i portatori di carica nel semiconduttore.

La tecnica della *Surface Photovoltage Spectroscopy* permette una caratterizzazione di semiconduttori e, in particolare, è stata utilizzata per trovare il *bandgap* dei campioni e altre transizioni energetiche significative [7, 8]. Con una lampada Xe è stato studiato un *range* di energie tra 1.5 eV e 3.75 eV. È stato osservato nei campioni una variazione di pendenza nello spettro del fotovoltaggio superficiale intorno a 1.8 eV, riconducibile al *bandgap* del silicio amorfo. Altre transizioni osservate sono state spiegate dai legami che il silicio aveva formato con atomi di azoto, ossigeno e carbonio, verificando l'effettiva incorporazione di questi elementi nel film.

Con una lampada QTH, invece, è stato possibile analizzare il comportamento del materiale ad inferiori energie incidenti, alle quali il film diventa trasparente ed è possibile studiare l'interfaccia con il substrato di silicio cristallino. Per le serie N e C è stato possibile trovare una transizione intorno a 1.1 eV, livello di energia identificabile con il *bandgap* del silicio cristallino. È stato inoltre osservato che la passivazione di questi campioni è avvenuta con qualità differenti: gli ultimi campioni delle serie, con concentrazione dei gas maggiori, hanno spettri i cui picchi relativi alla transizione energetica decrescono molto rapidamente, quindi le ricombinazioni avvengono più frequentemente e la passivazione non è altrettanto buona come negli altri campioni. I campioni delle serie NB e CB erano risultati molto conduttivi e, in questo *range* di energie, lo spettro SPV è risultato molto rumoroso proprio a causa della maggiore presenza di portatori di carica maggioritari, che ne aumenta la ricombinazione.

Bibliografia

- [1] IPCC Fifth Assessment Report (2014). <https://www.ipcc.ch/report/ar5/>
- [2] <https://climate.nasa.gov/>
- [3] M. Kaur, H. Singh. A review: Comparison of silicon solar cells and thin film solar cells. *International Journal of Core Engineering and Management*, **3**, Issue 2 (2016).
- [4] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%, *Nat. Energy* **2** (2017) 17032,
- [5] S. DeWolf, A. Descoedres, Z. C. Holman, C. Ballif. High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review. *Green*, **2** (2012) pp. 7-24
- [6] J. Steffens, M. A. Fazio, D. Cavalcoli, B. Terheiden. Multi-characterization study of interface passivation quality of amorphous sub-stoichiometric silicon oxide and silicon oxynitride layers for photovoltaic applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2018)
- [7] L. Kronik, Y. Shapira. Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures: at the crossroads of physics, chemistry and electrical engineering *Surf. Interface Anal.* **31** (2001) pp. 954-965
- [8] D. Cavalcoli, B. Fraboni, A. Cavallini. Surface and Defect States in Semiconductors Investigated by Surface Photovoltage. *Semiconductors and Semimetals*, **91**. Elsevier (2015)
- [9] R. Laronde, A. Charky, D. Bigaud. Lifetime estimation of a photovoltaic module based on temperature measurement (2011).

- [10] N. Heidari, J. M. Pearce. A Review of Greenhouse Gas Emission Liabilities as the Value of Renewable Energy for Mitigating Lawsuits for Climate Change Related Damages. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **55C** (2016) pp. 899-908.
- [11] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE. Photovoltaics report (2018). <https://www.ise.fraunhofer.de/>.
- [12] Dati Istat. Produzione lorda di energia elettrica da fonti rinnovabili. <http://dati.istat.it>
- [13] CEER. Status Review of Renewable and Energy Efficiency Support Schemes in Europe (2012). <https://www.ceer.eu/documents/104400/-/-/41df1bfe-d740-1835-9630-4e4cccaf8173>.
- [14] Dati Eurostat. Statistiche sull'energia rinnovabile. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Renewable_energy_statistics/it.
- [15] A. Jäger-Waldau. PV Status Report (2017). <https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/eur-scientific-and-technical-research-reports/pv-status-report-2017>.
- [16] W. N. Cottingham, D. A. Greenwood. *An introduction to nuclear physics*. Cambridge University Press (2001).
- [17] P. Würfel. *Physics of Solar Cells, from Principles to New Concepts*. Wiley-VCH (2005).
- [18] A. Liddle. *An Introduction to Modern Cosmology*. Wiley (2003).
- [19] R. H. Bube. *Photovoltaic materials*. Imperial College Press (1998).
- [20] K. Musako *et al.*, Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell. *Journal of Photovoltaics* Vol. **4** (2014)
- [21] V.A. Gritsenko, R.W.M. Kwok, H. Wong, J.B. Xu. Short-range order in non-stoichiometric amorphous silicon oxynitride and silicon-rich nitride. *Journal of Non-Crystalline Solids* **297** (2002) pp. 96-101

- [22] W.L. Zhang, S. Zhang, M. Yang, T.P. Chen. Microstructure of Magnetron Sputtered Amorphous SiO_x Films: Formation of Amorphous Si Core-Shell Nanoclusters *J. Phys. Chem.* **114** (2010) pp. 2414-2420
- [23] Michael B. Heaney. The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook *CRC Press* (1999) chapter Electromagnetic Variables Measurement.
- [24] M.A.Green, F.D.King, J.Shewchun. Minority carrier MIS tunnel diodes and their application to electron- and photo-voltaic energy conversion, *Solid-State Electronics*, **17**, Issue 6, (June 1974), pp. 551-561
- [25] Webster, John G *The Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook*, (1999) pp. 32-113.
- [26] T. A. Germer, J. C. Zwinkels, B. K. Tsai. Spectrophotometry: Accurate Measurement of Optical Properties of Materials, (2014) p. 89
- [27] Bennett, Kelly, Gupta, Neelam, Dahmani, Rachid. Development of an In-House Grating Spectrometer System for Validating Acousto-Optic Tunable Filter Spectrometer Results, (2001).
- [28] C. Palmer and E. Loewen. Diffraction Grating Handbook. Newport Corporation, (2005).
- [29] Stutt C. A. Low-frequency spectrum of lock-in amplifiers, *Technical report (Massachusetts Institute of Technology. Research Laboratory of Electronics)* **105** (1949).
- [30] N. Brinkmann, D. Sommer, G. Micard, G. Hahn, B. Terheiden. Electrical, optical and structural investigation of plasma-enhanced chemical-vapor-deposited amorphous silicon oxynitride films for solar cell applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **108** (2013) pp. 180-188
- [31] S. V. Deshpande, E. Gulari, S. W. Brown, S. C. Rand. Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition (1995).
- [32] R. Gerhardt. Properties and Applications of Silicon Carbide. *InTech* (2011) pp. 361-364