

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI
BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

**Studio delle proprietà ottiche di film
di Silicon Oxynitrides (SiON) per
applicazioni fotovoltaiche**

Relatore:
Prof.ssa Daniela Cavalcoli

Presentata da:
Daniele Torelli

Correlatore:
Dott.ssa Martina Perani

Sessione II
Anno Accademico 2012/2013

Sommario

La ricerca sulla tecnologia fotovoltaica si è concentrata negli ultimi anni nello sviluppo strutturale delle celle e nello studio di nuovi materiali da utilizzare. Nelle celle solari HIT (*Heterojunction Intrinsic Thin layer*) attualmente in circolazione il materiale maggiormente utilizzato è sicuramente il silicio, per la sua buona caratteristica di assorbimento e disponibilità in natura. Tuttavia, la struttura amorfa del silicio impiegato come emettitore, limita fortemente la conducibilità e aumenta gli effetti di degradazione legati all'esposizione alla luce. In quest'ottica, nel presente lavoro di tesi, vengono analizzati sottili *layers* di Silicon Oxynitride ossigenato ($SiO_xN_y:H$), depositati in forma nanocristallina presso l'Università di Costanza su substrati in vetro, tramite PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*). La forma nanocristallina è costituita da una dispersione di nanocristalli di Si in matrice di Si amorfo. Il materiale, che non presenta i difetti intrinseci della forma amorfa, è dal punto di vista delle proprietà fisiche fondamentali ancora poco conosciuto e rappresenta una possibile alternativa agli analoghi campioni in forma amorfa attualmente impiegati. Le misure e le analisi presentate in questa tesi, svolte presso il Dipartimento di Fisica e Astronomia di Bologna, sono finalizzate ad indagare le principali proprietà ottiche, quali l'*energy gap* e l'indice di rifrazione dei *layers nc-SiO_xN_y:H*. I risultati ottenuti, espressi in funzione dei parametri di deposizione, mostrano che un aumento della concentrazione di N_2O (e quindi di ossigeno) in fase di deposito implica un aumento lineare dell'ampiezza dell'*energy gap* e un calo dell'indice di rifrazione. Anche altri parametri come la potenza di deposito e il tempo di *annealing* sembrano giocare un ruolo importante sul valore dell'*energy gap*. I risultati appaiono essere in buon accordo con quanto ottenuto da studi precedenti su *layer* simili ma con una maggiore fase amorfa. In conclusione, la possibilità di regolare il valore dell'*energy gap* e l'indice di rifrazione in base ai parametri di deposizione, unita alle buone prerogative tipiche dei materiali cristallini, conferisce al *nc-SiO_xN_y:H* buone prospettive per applicazioni fotovoltaiche come emettitori in celle ad eterogiunzione o rivestimenti con proprietà antiriflettenti.

Indice

Introduzione	9
1 L'effetto fotovoltaico e la cella solare	15
1.1 Effetto fotovoltaico	18
1.2 Celle Solari	21
1.2.1 Celle solari ad eterogiunzioni	28
1.2.2 Film sottile per Celle Solari	29
1.2.3 HIT	31
1.2.4 Obiettivo della tesi	33
2 Trasmittanza Spettrale	35
2.1 Assorbimento	35
2.2 Energy Gap	38
3 Materiali e Metodi	41
3.1 La tecnica PECVD	41
3.2 Campioni e condizioni di crescita	44
3.3 Apparato strumentale per le misure di assorbimento spettrale	46
3.3.1 Lampada QTH	46
3.3.2 Chopper	48
3.3.3 Monocromatore	48
3.3.4 Piroelettrico	52
3.3.5 Amplificatore <i>lock-in</i>	52
3.3.6 Software di Gestione	53
4 Misure e Analisi	55
4.1 Analisi degli Spettri	57
4.2 Determinazione di $n(\lambda)$	60
4.3 Determinazione di $\alpha(\lambda)$	62
4.4 Determinazione dell' E_G	63
4.5 Discussione dei Risultati	63

5	Conclusioni	69
A	Propagazione degli errori	71
	Bibliografia	75

Elenco delle figure

1	Bilancio in GW della capacità energetica tra nuove installazioni (in blu) e smantellamenti (in rosso) [1].	10
2	Capacità energetica della tecnologia PV in GW [1].	11
3	Efficienza delle varie tecnologie fotovoltaiche. [2]	12
1.1	Diagramma a bande per un materiale metallico, semiconduttore e isolante.	15
1.2	Diagramma a bande, campo elettrostatico e densità di carica di una giunzione pn in cui non circola corrente. [3]	16
1.3	Effetto fotovoltaico in una cella solare.	18
1.4	Caratteristica Corrente-Tensione in una cella solare. La potenza massima di uscita è data dall'area ombreggiata.	19
1.5	(a) Simbolo circuitale di un fotodiode e (b) circuito equivalente di una cella solare.	20
1.6	Perdita energetica media della cella fotovoltaica rispetto alla luce incidente.	22
1.7	(a) ARC di singolo layer. (b) Superficie di tessitura.	23
1.8	(a) Applicazione di un up-converter. (b) Applicazione di un shift/down-converter. [4]	24
1.9	Principali meccanismi di ricombinazione: (a) radiativa, (b) SRH, (c) di Auger [3].	25
1.10	Tempi di vita medi per un wafer in silicio drogato p in relazione al livello di iniezione.	27
1.11	Stati di superficie (a) senza passivazione ($D_{ss} \approx 10^{14} cm^{-2} eV^{-1}$), (b) dopo un'ossidazione ($D_{ss} \approx 10^{12} cm^{-2} eV^{-1}$), (c), dopo un annealing con atomi di idrogeno ($D_{ss} \approx 10^{10} cm^{-2} eV^{-1}$).	28
1.12	Diagramma a bande di una omogiunzione tra c-Si (a) e una eterogiunzione a-Si/c-Si (b).	29
1.13	(a) Diagramma a bande per una giunzione a-Si e c-Si e (b) diagramma a bande di una cella solare HIT.	31
1.14	Rappresentazione di una cella solare HIT Sanyo Panasonic.	32

2.1	Diagramma a bande E-p. Assorbimento di un fotone (a) in un semiconduttore a gap diretto; (b) in un semiconduttore a gap indiretto con assorbimento di fonone; (c) con emissione di fonone.	36
3.1	Rappresentazione schematica di un reattore PECVD a elettrodi piani paralleli.	42
3.2	(a) Concentrazione di boro B, azoto N, ossigeno O di campioni a-SiO _x N _y :H in funzione della concentrazione di N ₂ O e (b) di fosforo P, azoto N e ossigeno O infunzione della concentrazione di PH ₃	45
3.3	Schema dell'apparato strumentale utilizzato per le misurazioni.	46
3.4	Confronto tra lo spettro di un corpo nero (1), di una suprficie di tungsteno (2) e di un corpo grigio con emissività 0,425 (3), tutti alla stesso temperatura di 3100 K.	48
3.5	Configurazione di Czerny-Turner simmetrica per monocromatore a doppia uscita.	49
3.6	Schema di funzionamento di un reticolo di diffrazione all'interno del monocromatore.	50
3.7	Spettro di una sorgente monocromatica λ_0 misurata da uno strumento reale.	51
4.1	Confronto fra gli spettri ottenuti con <i>grating</i> diverse.	56
4.2	Immagine SEM di una <i>cross-section</i> per un campione di nc-SiO _x N _y depositato su un substrato di silicio.	57
4.3	Schema di un film sottile su substrato.	58
4.4	Interpolazione degli indici di rifrazione del vetro di quarzo richiesti al produttore.	59
4.5	Esempio di spettro di trasmissione (campione 27_02_13_E_6h).	60
4.6	Esempio di interpolazione di massimi (T_M) e minimi (T_m) per il campione 27_02_13_C_3h.	61
4.7	Indice di rifrazione e <i>extinction coefficient</i> di due campioni analizzati.	62
4.8	Individuazione dell'energy gap per il campione 27_02_13_E_6h	63
4.9	(a) <i>Energy gap</i> e (b) indice di rifrazione in funzione della concentrazione di N ₂ O.	67
4.10	<i>Energy gap</i> in funzione della potenza di deposizione e del tempo di <i>annealing</i>	68

Elenco delle tabelle

3.1	Campioni analizzati.	44
4.1	Valori del <i>gap</i> energetico calcolati in eV e dell'indice di rifrazione n valutato a 600 nm in funzione di R_{N_2O}	64
4.2	Valori del <i>gap</i> energetico calcolati in eV in funzione della potenza di deposito, con $R_{N_2O}=28.6$ %.	64
4.3	Valori del <i>gap</i> energetico calcolati in eV in funzione del tempo di <i>annealing</i> , con $R_{N_2O}=43.4$ %.	65

Introduzione

La vita, in tutte le sue forme, dipende dall'energia del Sole, che rappresenta il punto di partenza per le catene chimiche e biologiche sul nostro pianeta, e la risorsa energetica piú importante e naturale. L'energia solare ha origine nella reazione di fusione nucleare che avviene al centro della Stella e si irradia nello spazio sotto forma di onde elettromagnetiche. La Terra, ad una distanza di 150 milioni di km, riceve solo una piccola frazione di tale energia ma nonostante questo, il Sole offre piú energia in un quarto d'ora di quanta l'uomo ne usi in un anno. L'energia si puó considerare come il motore dello sviluppo tecnologico ed economico della societá moderna e i suoi consumi sono in continuo aumento, sia in relazione alla crescita demografica sia in relazione alle sempre maggiori esigenze dei Paesi industrializzati ed emergenti. Ancora oggi la maggior parte dell'energia elettrica viene prodotta attraverso l'impiego di fonti fossili che, oltre ad essere destinati un giorno ad esaurirsi, generano ingenti quantitá di CO_2 , il gas maggiormente responsabile del surriscaldamento globale, minacciando pertanto l'ecosistema terrestre. Un'altra conseguenza dell'uso di combustibili fossili è l'inquinamento atmosferico, con aumento di smog e degrado della salute umana. La necessitá di attrezzarsi fin da ora a sviluppare nuove tecnologie energetiche ecologiche e sostenibili per far fronte al vicino esaurimento delle scorte di combustibili fossili è ormai di riconosciuta importanza e rientra negli obiettivi principali delle agende governative e delle istituzioni internazionali. La Comunitá Europea si è impegnata nell'ambizioso progetto "20 + 20 – 20 = 2020", un impegno ad aumentare del 20% l'utilizzo delle risorse rinnovabili, aumentare del 20% l'efficienza energetica e a ridurre del 20% l'emissione di anidride carbonica entro il 2020 [5]. Nello spirito di una seria e convinta mobilitazione internazionale per ridurre i consumi energetici e allontanare lo spettro di un altrimenti inevitabile disastro ambientale e climatico, contemporaneamente anche gli Stati Uniti hanno cominciato da qualche anno a considerare l'impatto ambientale delle proprie politiche energetiche (concentrandosi soprattutto sulle risorse idroelettriche) [6], sotto pressioni sociali ma soprattutto economiche, vista anche l'oggettiva ripartizione geografica delle risorse non rinnovabili.

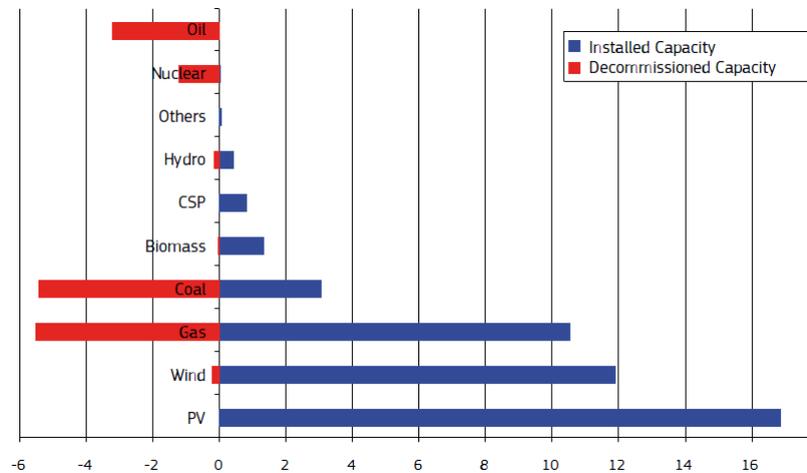


Figura 1: Bilancio in GW della capacità energetica tra nuove installazioni (in blu) e smantellamenti (in rosso) [1].

Le energie rinnovabili derivano da particolari risorse naturali capaci di rigenerarsi alla stessa velocità con cui vengono consumate, o comunque considerate non esauribili in scale di tempo geologiche. Negli ultimi anni si è registrato un crescente entusiasmo attorno al loro sviluppo e al loro impiego (Fig.1), che tuttavia, per i costi di produzione e i limiti di efficienza, rimangono ancora molto limitati. Tra le possibili fonti di energia rinnovabile l'energia solare in questi anni è risultata una di quelle con il maggior sviluppo e diffusione, nel pubblico come nel privato.

La produzione di celle e di moduli fotovoltaici infatti è più che raddoppiata nel 2010 rispetto all'anno precedente, raggiungendo nel 2013 un volume superiore ai 35 GW in tutto il pianeta (Fig.2) e puntando ad un aumento della capacità di produzione annua fino a non meno di 140 Gigawatt nel 2030: un trend più che positivo, considerando anche l'attuale condizione economica globale. L'industria fotovoltaica si è sviluppata rapidamente soprattutto in Europa e sta spostando ultimamente il suo baricentro in Asia, con la Cina e Taiwan che risultano essere i maggiori produttori di celle e moduli fotovoltaici al mondo [7]. In Fig.3 sono riassunte le principali tecnologie PV disponibili oggi e il loro sviluppo in termini di efficienza nel corso degli anni. L'efficienza di una cella solare η è definita come il rapporto tra la potenza elettrica generata e la potenza ottica incidente, e nel grafico va intesa come il massimo risultato registrato per quella tecnologia, in laboratorio e su singola cella (l'efficienza del modulo fotovoltaico, ottenuto dalla connessione di più celle, risulta necessariamente inferiore). Ogni colore rappresenta una diversa tecnologia, e ogni simbolo una diversa realizzazione di questa tecnologia in

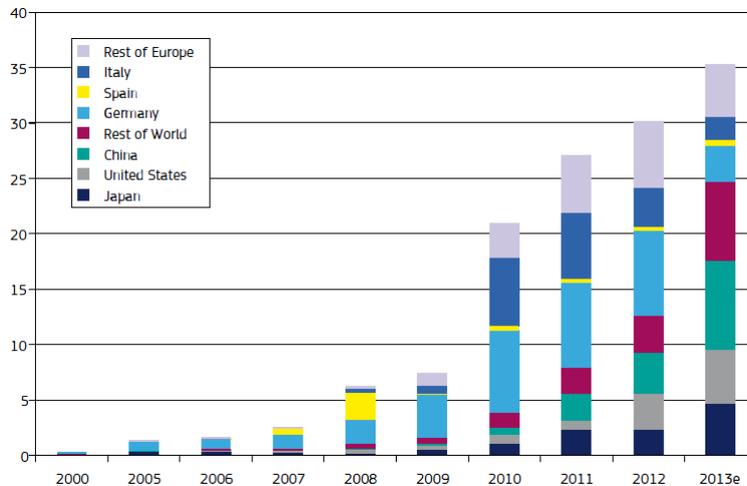


Figura 2: Capacit  energica della tecnologia PV in GW [1].

termini di materiale utilizzato, struttura o metodi di costruzione della cella. In generale si pu  notare una lenta ma costante crescita in praticamente tutti i diversi campi, e la comparsa negli ultimi anni di nuovi e promettenti approci. Attualmente il miglior risultato appartiene alle *celle solari a multigiunzioni* vendute dalla Company Solar Junction che hanno toccato in condizioni particolari di concentrazione (circa 900 soli) un'efficienza del 44%, un risultato impensabile fino a pochi anni fa. Dal punto di vista pratico e commerciale, in laboratorio come per il privato,   per  importante sottolineare come l'efficienza energetica della cella solare non possa da sola essere l'unico parametro da tenere in considerazione nel confronto qualitativo tra le tecnologie: sebbene raggiungano un'efficienza massima che tocca il 25%, le celle solari in silicio (dette di prima generazione, in blu nel grafico) continuano ancora oggi a dominare pi  dell'85% del mercato fotovoltaico [8]. Queste a loro volta si suddividono ulteriormente in diverse tipologie con prestazioni e prezzi differenti, fra cui spiccano le recenti HIT (*Heterojunction Intrinsic Thin film layer*).

Per ovviare all'elevato costo della prima generazione fotovoltaica sono state prodotte delle celle a film sottile nelle quali la quantit  di materiale attivo utilizzata viene drasticamente ridotta. Le tecnologie *thin film* (in verde nel grafico) permettono di realizzare dispositivi aventi spessori molto ridotti: lo strato assorbente   tipicamente pochi μm contro i 200-300 μm del wafer di silicio. Questo consente notevoli risparmi sul costo della materia prima, a discapito dell'efficienza, che sfiora un massimo di circa il 20%. Tuttavia risultano comunque molto competitive anche grazie alla flessibilit  dei pannelli, che permette una apprezzatissima variet  di utilizzi. Infine, le tecnologie PV

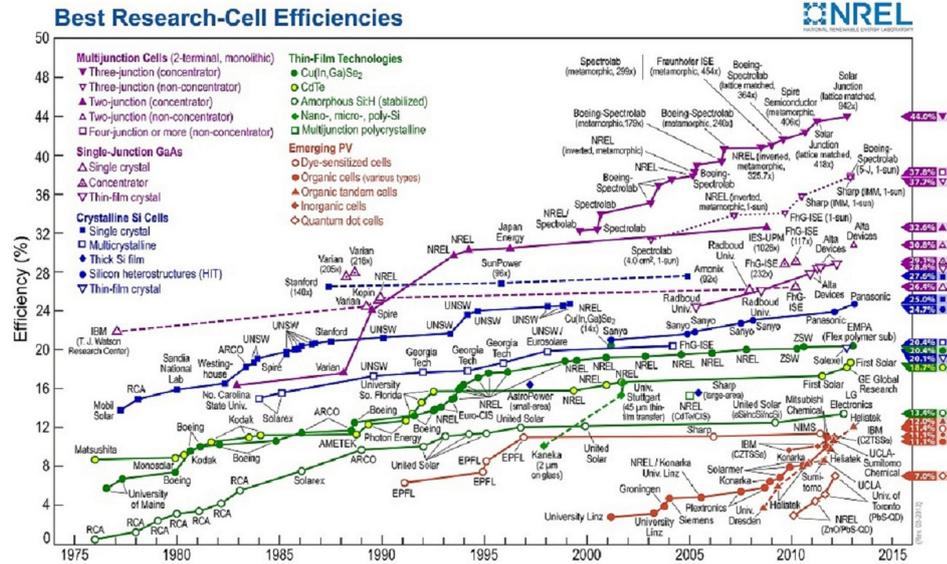


Figura 3: Efficienza delle varie tecnologie fotovoltaiche. [2]

emergenti (arancione), scoperte nel recentissimo passato ma con un ritmo di crescita molto rapido e frenetico (come dimostra la grande densità di puntini arancioni nella parte in basso a destra del grafico). Tra queste, le tecnologie fotovoltaiche a base di carbonio hanno fin dalla loro nascita suscitato l'interesse degli addetti ai lavori in quanto, pur non offrendo ancora una elevata efficienza, possono essere prodotte a costi irrisori in confronto alle tecnologie tradizionali e promettono grandi prospettive future. Grazie alle loro qualità chimiche i composti organici permettono un abbattimento dei costi sia per l'economicità dei processi di sintesi del materiale, che per la semplicità dei processi produttivi. È possibile infatti usare metodi tipici dell'industria della stampa e applicarli nel campo del solare organico, eliminando così gli alti costi di materiale e di processo tipici dell'industria a semiconduttore. In ogni caso, la tecnica di produzione energetica basate su materiali inorganici gode ad oggi di un maggiore sviluppo e di una già affermata stabilità a lungo termine, che la rendono ancora la scelta migliore. Il fotovoltaico è una tecnologia pulita, inesauribile e ad impatto zero sull'ambiente. Tuttavia, sebbene le tradizionali tecnologie fotovoltaiche abbiano guadagnato una considerevole fetta di mercato, gli alti costi di produzione e d'installazione ne limitano ancora la totale diffusione ed il loro utilizzo come una seria alternativa ai combustibili fossili e, in parte, anche alle altre energie rinnovabili.

Con l'obiettivo di ottenere celle fotovoltaiche sempre più efficienti e a

basso costo, la ricerca è progredita in direzioni diverse, sviluppando nuove tecnologie e testando nuovi materiali. Nel presente lavoro sono riportati i risultati di misurazioni spettroscopiche su campioni cristallini di *silicon oxynitride* idrogenati ($\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$) depositati su substrati di vetro. L'analisi si è concentrata sulle proprietà ottiche di interesse nell'ambito fotovoltaico, in relazione alle caratteristiche atomiche e ai parametri di deposizione.

Capitolo 1

L'effetto fotovoltaico e la cella solare

In questo capitolo verranno esposti brevemente i principi fisici che stanno alla base dell'effetto fotovoltaico ed al funzionamento di una cella solare, concentrandosi principalmente sulle caratteristiche qualitative e strutturali delle celle HIT.

Materiali semiconduttori. Quando N atomi vengono avvicinati a formare un unico sistema, ad esempio un reticolo cristallino, il potenziale che determina i livelli di energia dei singoli elettroni vengono modificati, a causa della mutua interazione delle particelle in scena. Per il *principio di esclusione di Pauli* il livello originario si scinde perciò in N livelli permessi, al fine di garantire la coesistenza di piú elettroni. Con N molto grande, si ottengono bande quasi continue di energia capaci di accogliere al piú $2N$ elettroni (in virtú della degenerazione associata allo spin). La banda che comprende

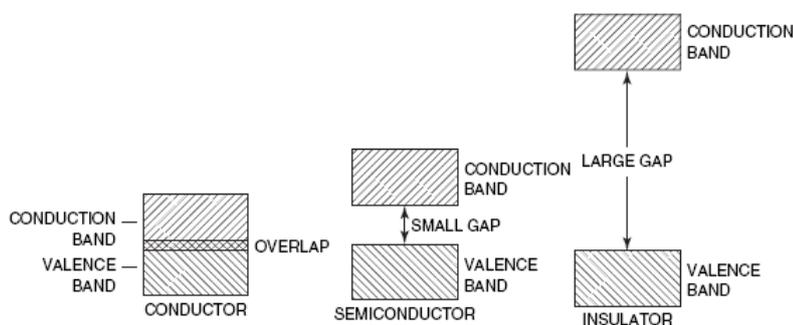


Figura 1.1: Diagramma a bande per un materiale metallico, semiconduttore e isolante.

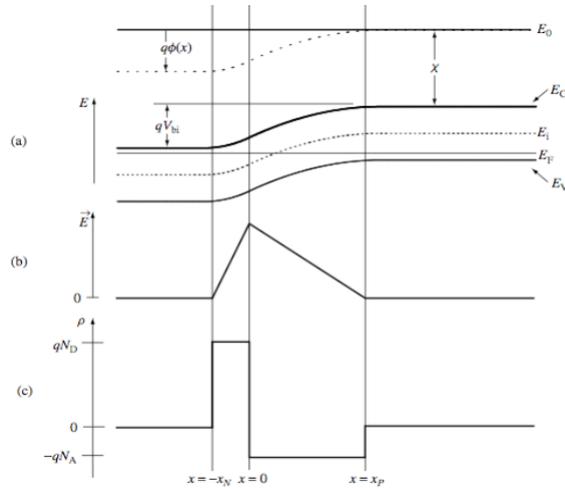


Figura 1.2: Diagramma a bande, campo elettrostatico e densità di carica di una giunzione pn in cui non circola corrente. [3]

gli elettroni più esterni, ma ancora legati all'atomo, viene detta *di valenza*, mentre quella di energia superiore, detta *di conduzione*, comprende tutti gli elettroni liberi, svincolati dagli atomi. La struttura a bande caratterizza le proprietà elettriche dei materiali, che si dividono in (vedi Fig. 1.1): *conduttori*, come i metalli, caratterizzati da bande di valenza e conduzione sovrapposte e semipiene; *isolanti*, che al contrario riempiono completamente la banda di valenza, separata dalla vuota banda di conduzione da un intervallo di energie proibite detto *energy gap* E_G , di norma superiore a 5 eV (valore molto superiore alle tipiche energie termiche o somministrabili con un campo elettrico); e i *semiconduttori*, con un *energy gap* meno esteso (dell'ordine di 1 eV) che rende possibile la popolazione della banda di conduzione apportando modifiche strutturali al materiale che aumentino la conducibilità. Quando un elettrone ha sufficiente energia da essere promosso nella banda di conduzione, lascia al suo posto una lacuna, a tutti gli effetti interpretabile come la particella elementare di carica positiva speculare all'elettrone, e può generarsi una corrente. Attraverso il *drogaggio* di un materiale semiconduttore si immettono in un reticolo delle impurezze modificando il numero dei portatori: introducendo atomi *donatori*, come il fosforo per il silicio, aumenta il numero di portatori di carica negativa (drogaggio di tipo n), con atomi *accettatori* (ad esempio boro), sale il numero di portatori positivi (tipo p). In questo modo viene alterata la struttura a bande e il semiconduttore acquista proprietà conduttive.

Giunzioni. Se uniamo due pezzi di materiale semiconduttore uno dro-

gato di tipo n e l'altro di tipo p otteniamo una *giunzione n-p* (o *p-n*) (vedi Fig. 1.2). L'effetto immediato è la formazione di un flusso di portatori di carica maggioritari (elettroni nella zona n e lacune nella zona p) a causa del gradiente di carica. In prossimità della giunzione si allarga una *zona di svuotamento*, o *depletion region*, dove elettroni e lacune si ricombinano. In questa regione rimangono solo impurezze ionizzate fisse, positive nella zona n e negative nella zona p. La concentrazione non uniforme di carica genera la formazione del campo elettrico e di una corrente di deriva, che si oppone a quella di diffusione, fino al raggiungimento di un equilibrio elettrostatico. Le dimensioni spaziali della regione di svuotamento, dell'ordine di poche decine di micrometri, dipendono dalla concentrazione delle impurità. Se N_D e N_A sono le concentrazioni di atomi rispettivamente accettatori e donari, n e p il numero di portatori di carica q, $\vec{J} = \vec{J}^{diff} + \vec{J}^{drift}$ la densità di corrente e ρ la densità di carica, imponendo le condizioni al contorno a le seguenti equazioni:

$$\frac{E}{dx} = \frac{q}{\epsilon}(p - n + N_D - N_A) \quad \text{equazione di Poisson} \quad (1.1a)$$

$$\nabla \vec{J} + q \frac{d\rho}{dt} = 0 \quad \text{equazione di continuità} \quad (1.1b)$$

$$(1.1c)$$

è possibile calcolare le caratteristiche del diodo in equilibrio elettrostatico. Applicando una polarizzazione esterna diretta (cioè con campo elettrico opposto a quello di giunzione), l'equilibrio viene turbato. Vengono infatti iniettati elettroni e lacune tramite i contatti nelle zone dove sono maggioritari. La barriera di potenziale si abbassa ed i portatori maggioritari diffondono attraverso la giunzione nella regione in cui sono minoritari. Qui, se non ci sono effetti di ricombinazione, vengono estratti dai contatti. Al contrario se il campo elettrico applicato è concorde con quello interno (polarizzazione inversa) ad essere estratti dai contatti sono i maggioritari e il sistema cerca di compensare la loro diminuzione richiamando portatori minoritari dalla regione opposta attraverso la giunzione. Siccome la loro concentrazione è molto bassa, il numero di impurezze ionizzate aumenta, così come la larghezza della regione svuotata e l'altezza della barriera. Assumendo che il livello di drogante sui due lati della barretta siano uniformi, le equazioni possono essere risolte usando le condizioni al contorno. La corrente che attraversa la giunzione vale:

$$I = I_0(e^{V/\eta V_T} - 1) \quad (1.2)$$

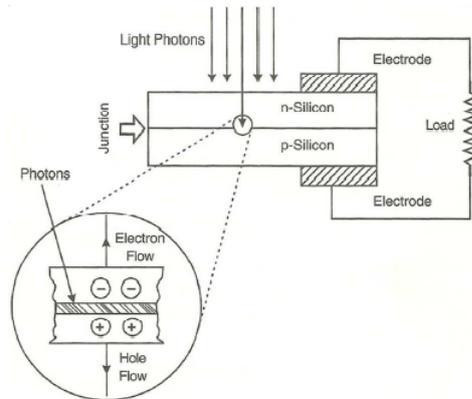


Figura 1.3: Effetto fotovoltaico in una cella solare.

dove V , la tensione ai capi, è positiva per tensioni dirette e negativa per tensioni inverse ed il parametro η è un fattore di valore 2 per il silicio. Il simbolo V_T rappresenta l'equivalente in volt della temperatura T ed è quantificato dall'equazione $V_T = T/11600$, perciò alla temperatura ambiente si ha $V_T = 26mV$. Generando un campo elettrico \vec{E} in grado di separare i portatori di carica elettroni-lacune presenti alla giunzione, si ottiene dunque una corrente di diodo.

1.1 Effetto fotovoltaico

La conversione fotovoltaica è un fenomeno fisico che permette di trasformare l'energia solare in energia elettrica. Venne notato per la prima volta dal fisico francese Edmund Becquerel che nel 1839 osservò che il platino colpito dalla radiazione solare poteva produrre corrente elettrica senza l'impiego di combustibile. Nel 1905 Albert Einstein propone una valida spiegazione del fenomeno, ipotizzando la quantizzazione della luce in pacchetti d'energia discreti chiamati fotoni. Si tratta in effetti di un fenomeno di natura quantistica che si realizza quando un elettrone dalla banda di valenza di un materiale passa alla banda di conduzione, in seguito all'assorbimento di un fotone sufficientemente energetico. La promozione di un elettrone alla banda di conduzione equivale formalmente al passaggio di una lacuna da banda di conduzione a banda di valenza, dove si comporta come una carica libera. Il fotone assorbito genera perciò una coppia libera elettrone lacuna, o *EHP* (*Electron-Hole Pair*) che, se separate da un campo elettrico, costituiscono una corrente. Illuminando una giunzione p-n, si generano EHP in entrambe le zone n e p. In condizioni normali le coppie si ricombinano velocemente, ma nel caso i fotoni colpiscano la regione di svuotamento della giunzione, le

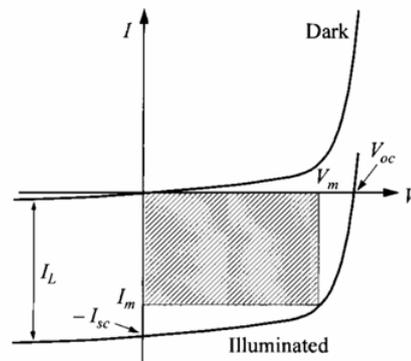


Figura 1.4: Caratteristica Corrente-Tensione in una cella solare. La potenza massima di uscita è data dall'area ombreggiata.

coppie vengono separate ed accelerate dal campo elettrico. Una volta attraversata la regione di svuotamento, i portatori di carica separati dal campo formano una corrente proporzionale al numero di fotoni incidenti, chiamata *fotocorrente* I_{ph} , che circola come corrente inversa. I fotoni che colpiscono il semiconduttore al di fuori della regione di svuotamento generano anch'essi coppie di carica libere ma queste o si muovono lentamente solo per diffusione o piú semplicemente si ricombinano immediatamente.

Cella solare. Il dispositivo che sta alla base della tecnologia fotovoltaica é la *cella fotovoltaica*, o *solare*. Nella sua configurazione piú semplice, consiste in un diodo a giunzione p-n opportunamente predisposto e costruito per assorbire in maniera efficiente la radiazione solare e convertirla in energia elettrica (Fig.1.3). Generalmente la zona n è chiamata *emettitore*, è quella maggiormente drogata e piú sottile. La zona p invece è chiamata *base* o *regione di assorbimento*, visto che vi viene assorbita la maggior parte della luce, essendo la zona piú estesa. Dal punto di vista circuitale una cella solare puó essere schematizzata come un generatore di corrente in parallelo a un diodo, la cui tensione ai capi quando i terminali sono isolati è detta *open circuit voltage* V_{OC} , mentre la corrente erogata quando i terminali sono cortocircuitati è detta *corrente di cortocircuito* I_{ph} o *corrente fotoindotta*, proporzionale al numero di fotoni incidenti. Ponendo una resistenza di carico R_L , la corrente I assume valori compresi tra 0 e I_{ph} in funzione di R_L , generando una caduta di tensione $V = R_L \cdot I$. In generale la tensione applicata su R_L tende a polarizzare direttamente il fotodiodo, generando una corrente che scorre in senso opposto a quella prodotta per effetto fotovoltaico, chiamata *dark current* o $I_{dark}(V)$, essendo questa la corrente che si avrebbe in condizioni di buio (cioé senza sfruttare le proprietà peculiari del fotodiodo). La *caratteristica corrente-tensione* di una cella solare sotto illuminazione si

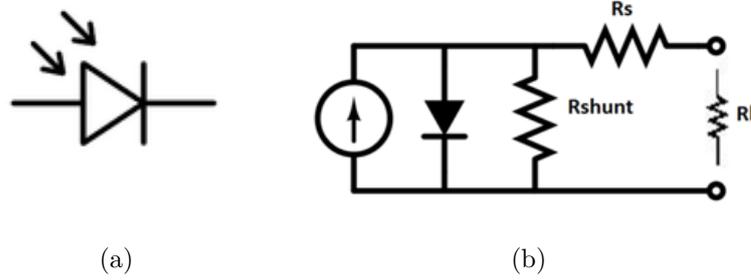


Figura 1.5: (a) Simbolo circuitale di un fotodiode e (b) circuito equivalente di una cella solare.

scrive perciò:

$$I(V) = I_{ph} + I_{dark}(V) = I_{ph} + I_0(e^{V/\eta V_T} - 1) \quad (1.3)$$

Il grafico di 1.3 è dato dalla figura 1.4. Un modello piú realistico prevede l'inserimento di una resistenza in serie ed una in parallelo al circuito appena descritto (Fig.1.5(b)). La resistenza in serie R_S rappresenta la resistenza del substrato e quelle di contatto tra le superfici dei vari materiali che compongono la cella ed è inversamente proporzionale alla mobilità dei portatori di carica. La resistenza in parallelo R_{shunt} invece considera gli effetti di ricombinazione delle cariche fotogenerate e diminuisce se sono presenti difetti nella struttura del semiconduttore, come ad esempio impurità o irregolarità. Alla luce della non idealità del dispositivo, l'eq.1.3 diventa:

$$I(V) = I_{SC} + I_{dark}(V) + \frac{V + I(V)R_S}{R_{shunt}} \quad (1.4)$$

Caratterizzazione. Il punto di lavoro ideale è individuato dai valori di tensione V_{max} e densità di corrente J_{max} (con $I = J \cdot Area\ attiva$, vedi Fig.1.4) che massimizzano la *densità di potenza* generata:

$$P_{max} = V_{max} \cdot J_{max} \left[W/cm^2 \right] \quad (1.5)$$

Ulteriori informazioni sono fornite dal *fattore di riempimento* o *fill factor* (FF) che rappresenta un indice dell'idealità di una cella ed è definito come:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} J_{SC}} = \frac{V_{max} J_{max}}{V_{OC} J_{SC}} = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{OC} I_{SC}} \quad (1.6)$$

Il *fill factor* è una quantità adimensionale e quantifica la quadratura della curva caratteristica J-V (o analogamente I-V), fornendo informazioni anche

sugli effetti parassiti e resistivi. Un'altra grandezza fondamentale per la caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici è la già citata *efficienza* η , o *rendimento*, definita come il rapporto tra la massima densità di potenza erogabile dalla cella e la densità di potenza ottica incidente. L'efficienza di conversione fotovoltaica è una misura della capacità della cella di convertire la radiazione incidente in corrente elettrica:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{opt}} = \frac{V_{max}J_{max}}{P_{opt}} = \frac{V_{OC}J_{SC}FF}{P_{opt}} \quad (1.7)$$

È possibile anche definire un'*efficienza quantica esterna* *EQE* (External Quantum Efficiency) o IPCE (Incident Photons to Current Efficiency) e un'*efficienza quantica interna* *IQE* (Internal Quantum Efficiency) come:

$$EQE = \frac{\text{numero di coppie estratte}}{\text{numero di fotoni incidenti}} \quad (1.8)$$

$$IQE = \frac{\text{numero di coppie estratte}}{\text{numero di fotoni assorbiti nello strato attivo}}$$

ovvero misure di natura quantistica sulla capacità di assorbimento e conversione della luce da parte di un certo campione, in genere funzioni della lunghezza d'onda, dall'angolo d'incidenza e dalla polarizzazione della radiazione incidente.

1.2 Celle Solari

Un impianto fotovoltaico è costituito essenzialmente dall'assemblaggio di più moduli fotovoltaici, a loro volta composti da singole celle solari. Come già detto, la cella solare è un diodo con grande superficie, attraversato da corrente quando è esposto a radiazione. L'energia che si può sfruttare dipende dalle caratteristiche strutturali e dal materiale di cui è costituita la cella: l'efficienza di conversione per celle commerciali in silicio è in genere compresa tra il 13% e il 20%. Infatti, di tutta l'energia che investe la cella solare sotto forma di radiazione luminosa, solo una parte viene convertita in energia elettrica disponibile ai suoi morsetti (vedi Fig.1.6).

Rifessione. Non tutti i fotoni che incidono sulla cella penetrano al suo interno, dato che in parte vengono riflessi dalla superficie della cella e in parte incidono sulla griglia metallica dei contatti. Per ottimizzare l'efficienza del modulo è necessario infatti che la luce non venga riflessa nel suo percorso verso lo strato assorbente. Per questo motivo sono state sviluppate una serie di tecnologie raggruppabili in (vedi Fig.1.7): rivestimenti anti-riflessione (*Anti*

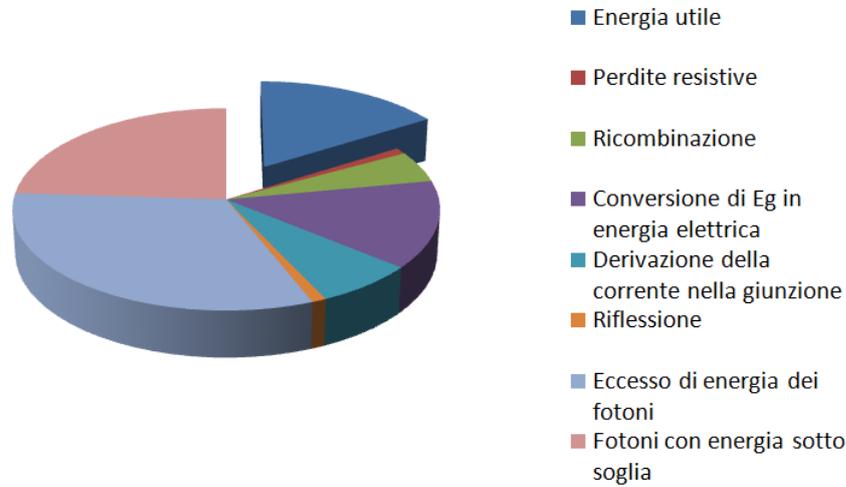


Figura 1.6: Perdita energetica media della cella fotovoltaica rispetto alla luce incidente.

Reflection Coating, ARC) che riducono la riflessione alle interfacce sovrastanti lo strato assorbente; e una lavorazione superficiale specifica (*texturized surfaces*) che, abbinata ad una superficie riflettente sul retro della cella, ha il duplice scopo di incrementare la trasmissione della luce aumentandone il cammino ottico nel semiconduttore (e dunque aumentando la probabilità di assorbimento) e di intrappolarla all'interno del wafer. Molto spesso le configurazioni più efficaci impiegano entrambe queste tecniche. La scelta della tecnologia anti-riflessione appropriata è a tutti gli effetti un problema di ottimizzazione di diversi fattori, che non include solo la prestazione della cella, ma anche la sua affidabilità, producibilità e costo. Ad esempio per garantire una stabilità a lungo termine, viene spesso inserito tra la cella solare in commercio e il vetro, un rivestimento in resina o etilene vinil acetato, che oltre alla riflessione, protegge il dispositivo dall'umidità. L'indice di rifrazione alla lunghezza d'onda di riferimento del laser elio-neon (632,8 nm) è di 1,52 mentre per il silicio è 3,87. Questo significa che gli effetti di riflessione possono essere ulteriormente ridotti inserendo un rivestimento con un indice di rifrazione compreso tra questi due valori, come ad esempio un multi-layer in TiO_x o SiN_x . Ma nella pratica si utilizza solitamente un unico strato, perché materiali con indice di rifrazione alto ($n \geq 2,5$) sono anche quelli che assorbono maggiormente la luce, penalizzando l'efficienza della cella. Inoltre la riflessione della luce è minima quando lo spessore dello strato è $n_{ARC} \lambda_0 / 4$, dove λ_0 è la lunghezza d'onda nel vuoto. In questo caso infatti le riflessioni di luce, a tale frequenza, si eliminano per interferenza.

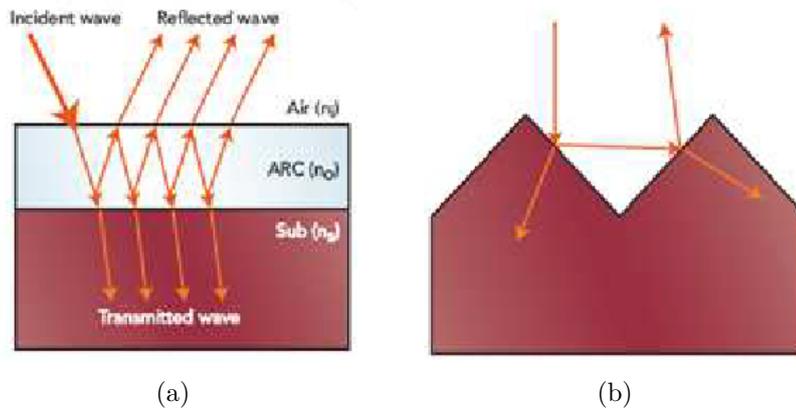


Figura 1.7: (a) ARC di singolo layer. (b) Superficie di tessitura.

Fotoni non assorbiti. Per rompere il legame tra elettrone e nucleo è necessaria una certa energia e non tutti i fotoni incidenti possiedono energia sufficiente a tale scopo. D'altra parte l'eccesso di energia dei fotoni non genera corrente elettrica, ma viene dissipato in calore all'interno della cella, provocando processi di auto-riscaldamento della cella e diminuendone l'efficienza. Una possibile via per sfruttare questi fotoni scarsamente utilizzati in fotoni più efficaci consiste nel convertirli a lunghezze d'onda minori o maggiori a seconda del materiale assorbente. Nel primo caso si parla di *energy up-conversion* [9]: la strategia è quella di recuperare dal lato posteriore della cella solare la radiazione infrarossa, che viene quasi completamente trasmessa. Attraverso un *up-converter*, attivato da due o più fotoni infrarossi, viene fatto saltare un elettrone in un livello energetico superiore e nel momento in cui questo ritorna nello stato fondamentale, un singolo fotone di energia ottimale viene emesso e assorbito dalla cella. Attualmente sono noti diversi up-convert basati su ioni di terre rare o metalli di transizione, come ad esempio Er^{3+} dispersi in $BaCl_2$ [9]. Nelle celle di questo tipo (vedi Fig.1.8(a)) è necessario un isolamento elettrico tra la cella e l'*up-converter* per evitare che i portatori di carica ricombinino in corrispondenza del lato posteriore. Quando invece si intende modificare lo spettro solare incidente in regioni ad alta energia (tipicamente tra l'ultravioletto e il blu) è possibile sfruttare diversi fenomeni fisici originati in uno strato di materiale opportuno depositato sulla parte frontale della cella. Tra questi, il processo di *energy down-conversion*, in cui per ogni fotone incidente ad alta energia viene generato più di un fotone ad energia minore, e la tecnica di *energy down-shifting* [10], in cui avviene un processo di assorbimento del fotone molto energetico da parte di una molecola organica, seguito da un trasferimento di energia ad un ione emettitore (tipicamente un lantanide trivalente) e il finale rilassamento

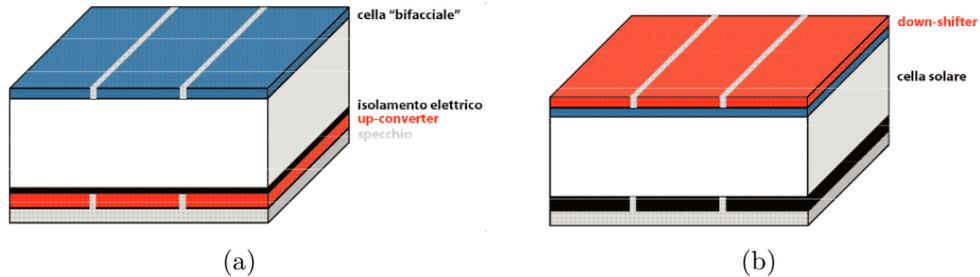


Figura 1.8: (a) Applicazione di un up-converter. (b) Applicazione di un shift/down-converter. [4]

elettronico risultante nell'emissione di un fotone ad energie inferiore da parte dello ione stesso [9]. Poiché la parte della radiazione da convertire può essere assorbita anche dalla cella, che però non la sfrutterebbe in modo ottimale o la riscalderebbe, lo strato attivo deve essere posizionato sulla parte frontale della cella (vedi Fig.1.8(b)).

Resistenze parassite. Le cariche generate vengono raccolte dai contatti metallici posti sul fronte e sul retro della cella. Anche se durante la fabbricazione viene effettuato un processo di lega tra silicio e alluminio, una certa resistenza è intrinseca ai materiali e provoca una dissipazione che riduce la potenza trasferita al carico. Nel caso di celle con silicio amorfo, il fenomeno è amplificato dall'orientamento casuale dei singoli atomi. In genere si utilizzano come contatti ottici ohmici delle pellicole conduttive inorganiche (*TCO, Transparent Conductive Oxide*) o organiche (utilizzando reti formate da nanotubi di carbonio e grafene). Le maggior parte delle pellicole inorganiche sono costituite da un ossido, come l'ossido di indio-stagno (ITO), ossido di stagno dopato al fluoro (FTO) o ossido di zinco dopato, e sono trasparenti ai fotoni con energie paragonabili all'energy gap del materiale assorbente.

Ricombinazione. La *ricombinazione* è il processo inverso della generazione di una coppia elettrone-lacuna: l'elettrone eccitato ritorna alla banda di valenza e si ricombina con la lacuna, resituando l'energia cinetica sotto forma di calore o *fononi*. Questo causa un abbassamento dei rendimenti della cella, in particolare il voltaggio a circuito aperto. Dal punto di vista sperimentale, il tasso di ricombinazione U può essere misurato attraverso il calcolo della *vita media dei portatori di carica* τ , ovvero l'intervallo di tempo medio che intercorre tra la generazione di una coppia e la sua ricombinazione, attraverso:

$$\tau = \frac{\Delta n}{U} \quad (1.9)$$

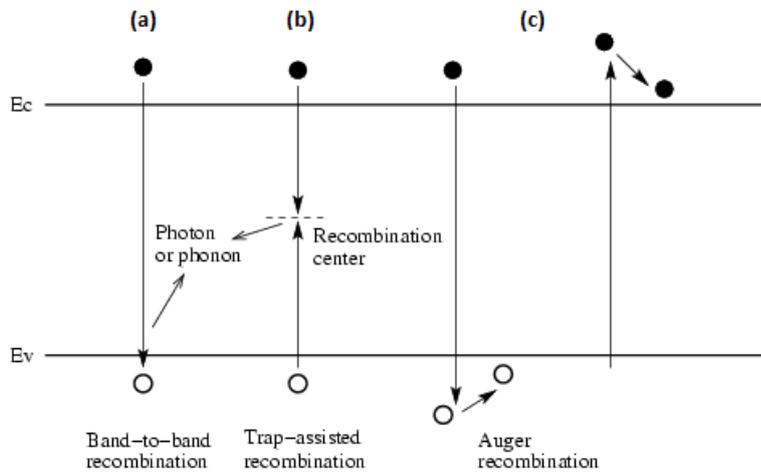


Figura 1.9: Principali meccanismi di ricombinazione: (a) radiativa, (b) SRH, (c) di Auger [3].

I meccanismi di ricombinazione in un semiconduttore possono essere diversi, ma sono tutti riconducibili a tre fenomeni (vedi Fig.1.9):

- *ricombinazione radiativa, o banda-banda*: un elettrone salta direttamente dalla banda di conduzione a quella di valenza (meccanismo estrinseco) rilasciando un fotone che avrà dunque energia simile all' E_G . Il tasso di ricombinazione radiativa dipende dalla concentrazione di elettroni e lacune libere. Il tempo di vita medio dei portatori di carica in semiconduttori drogati diventa perciò inversamente proporzionale dalla pesantezza di drogaggio. Tuttavia, in materiali a gap indiretto come il silicio (vedi 2.1), la ricombinazione radiativa risulta trascurabile dal momento che richiede la precisa coordinazione di un sistema elettrone-fonone-fotone.
- *ricombinazione di Shockley-Read-Hall (SRH)*: è dovuta a impurezze e difetti che formano dei livelli discreti di energia nella banda proibita, chiamate *trappole*: un elettrone dalla banda di conduzione, prima rilassa al livello del difetto e in un secondo momento alla banda di valenza.

Il tasso di ricombinazione U_{SRH} per processi SLT (*Singol Level Trap*) dipende dalle densità di trappole e dalle caratteristiche dei portatori di carica. Il tempo di vita medio di un portatore di carica si può dunque scrivere come:

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n) + \tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n)}{p_0 + n_0 + \Delta n} \quad (1.10)$$

dove il simbolo n_1 (p_1) è un coefficiente di natura statistica e dipende dalla temperatura e dai livelli energetici della trappola, mentre τ_{n0} (τ_{p0}) rappresenta il tempo di vita medio fondamentale della carica in relazione alla sua velocità termica, alla densità di trappole e alla sezione d'urto del processo. Segue che trappole con energie vicine al centro dell'energy gap sono centri di ricombinazione molto più efficaci.

- *ricombinazione di Auger*: un elettrone eccitato dona parte della sua energia ad un altro portatore (che può trovarsi nella banda di conduzione o di valenza) il quale perde l'energia in eccesso rilasciando fononi. Il tasso di ricombinazione di questa interazione a tre particelle dipende dal numero di portatori liberi e dalla natura dell'interazione (*eeh* oppure *hhe*), risultando la somma di due termini:

$$U_{Auger} = C_n n^2 p + C_p n p^2 \quad (1.11)$$

La dipendenza tra τ e il livello di drogaggio è molto più forte in questo caso ($\tau_{Auger} \propto 1/n^2$), che diventa il meccanismo di ricombinazione dominante in semiconduttori a forte iniezione. I simboli C_n e C_p in 1.11 sono detti coefficienti di Auger e dipendono da molti fattori e processi addizionali non ancora del tutto chiariti (come ad esempio le interazioni di Coulomb tra le cariche mobili e gli ioni fissi) [11]. Infatti il meccanismo di Auger presenta in realtà una caratterizzazione e una casistica molto più diffusa, che prevede processi estrinseci con o senza partecipazione di fononi (*Phonon-Assisted Auger Recombination PAAR* o *Direct Auger Recombination DAR*), o processi intrinseci in particolari condizioni di cristallizzazione [12] (*Phonon-Assisted Auger Recombination PAAR*).

Tutti questi processi avvengono in parallelo e con diversa efficacia (vedi Fig.1.10), ma nelle interfacce tra due materiali, la brusca discontinuità del reticolo cristallino provoca un'alta concentrazione di trappole, rendendo dominante il contributo dei fenomeni SRH. L'ottimizzazione delle superfici della cella solare, soprattutto quelle più sottili, è uno dei principali campi su cui si sta concentrando la ricerca.

Passivazione superficiale e SRV. In prossimità di una superficie esterna, ad esempio nella giunzione con i morsetti metallici, la simmetria spaziale

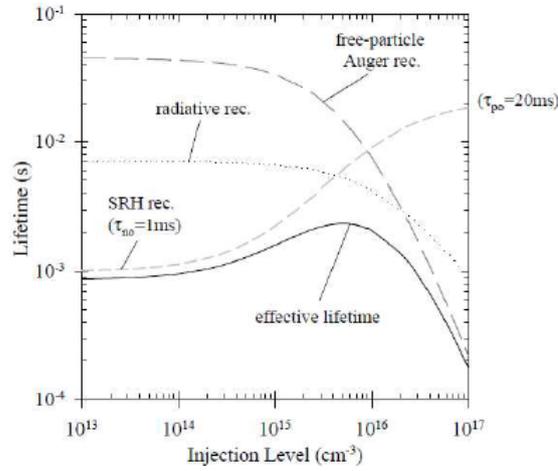


Figura 1.10: Tempi di vita medi per un wafer in silicio drogato p in relazione al livello di iniezione.

che caratterizza un reticolo cristallino, ad esempio di silicio, si interrompe bruscamente (vedi Fig.1.11(a)). Gli atomi piú esterni infatti non hanno piú la possibilitá di legarsi con altri atomi simili e agiscono da ottimi centri di ricombinazione. A livello di bande questo si traduce nella formazione di nuovi stati che si pongono nella zona di gap energetico, chiamati *stati di superficie* e che compromettono la longevitá dei portatori di carica nel momento in cui devono essere collezionati ai contatti. Il problema è particolarmente delicato per le celle solari piú sottili, dal momento che l'alto rapporto superficie/volume enfatizza maggiormente il fenomeno. La *passivazione* consiste in un trattamento della superficie del semiconduttore che prolunga la vita media dei portatori di carica nel dispositivo, permettendo di aumentarne sensibilmente l'efficienza. Le tecniche piú utilizzate si basano sulla crescita di un layer ossigenato (ad esempio SiO_2) e idrogenato, che permette di ridurre sensibilmente la densitá di stati di superficie D_{ss} [13] (vedi Fig.1.11(b)(c)). Una misura delle proprietá passivanti di un rivestimento è data dalla *Surface Recombination Velocity (SRV)*, definita come segue: il numero di portatori di carica, ad esempio Δn , per gli effetti di ricombinazione, cala sensibilmente avvicinandosi alla superficie. Questo gradiente di carica genera una corrente di diffusione tale che:

$$-D_D \left. \frac{\partial \Delta n}{\partial x} \right|_{surface} = -SRV \Delta n|_{surface} \quad (1.12)$$

dove D_D è una costante di diffusione. SRV assume le dimensioni di una velocitá, inversamente proporzionale all'efficacia del rivestimento.

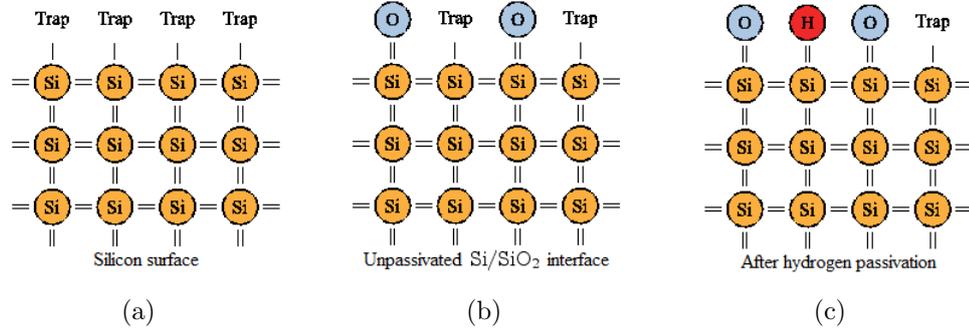


Figura 1.11: Stati di superficie (a) senza passivazione ($D_{ss} \approx 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$), (b) dopo un'ossidazione ($D_{ss} \approx 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$), (c), dopo un annealing con atomi di idrogeno ($D_{ss} \approx 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$).

1.2.1 Celle solari ad eterogiunzioni

I fotodiodi realizzati con lo stesso tipo di semiconduttore sono detti ad *omogiunzione* mentre quando le regioni di giunzione sono realizzate con semiconduttori con caratteristiche diverse si parla di *fotodiodi ad eterogiunzione* (HJT). L'omogiunzione si ottiene drogando intenzionalmente con impurità differenti due zone adiacenti dello stesso semiconduttore, ad esempio attraverso impiantazione ionica, diffusione o crescita epitassiale, mentre l'eterogiunzione nasce dalla creazione di una interfaccia metallurgica fra due semiconduttori differenti drogati in modo diverso (ottenibile esclusivamente tramite le tecniche di crescita epitassiale). L'utilizzo di un'eterogiunzione con un materiale finestra dall'energy gap alto e un materiale assorbitore con un energy gap inferiore permette di minimizzare la perdita per ricombinazione superficiale, che nelle omogiunzioni ha molto peso. Per comprendere meglio il contesto dal punto di vista elettronico e la differenza rispetto alle omogiunzioni possiamo considerare dei semiconduttori che presentano la struttura a bande indicata in Fig.1.12. I due materiali sono caratterizzati da una differente banda di energia proibita, rispettivamente E_{G1} e E_{G2} . Se avviciniamo i due materiali, all'equilibrio i livelli di Fermi delle due zone saranno allineati. Considerando i diversi valori di affinità elettronica ed *energy gap*, la struttura a bande presenterà un incurvamento all'interfaccia. La differenza principale tra la corrente che scorre in un'omogiunzione e quella che scorre in un'eterogiunzione è che la prima è composta in egual misura dagli elettroni e dalle lacune, mentre la seconda è spesso dovuta esclusivamente al contributo di un solo tipo di portatore. Infatti, alla giunzione, i livelli energetici mostrano delle discontinuità che costituiscono una barriera al passaggio di un solo tipo di carica, mentre l'altra può attraversare la banda per effetto tunnel

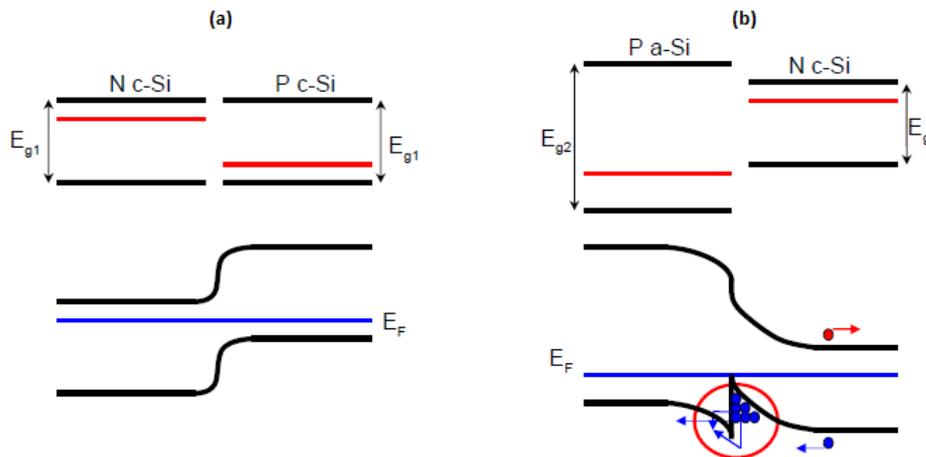


Figura 1.12: Diagramma a bande di una omogiunzione tra c-Si (a) e una eterogiunzione a-Si/c-Si (b).

o se ha sufficiente energia termica per superarla. Per realizzare eterogiunzioni si possono adottare diverse tecnologie mediante cui si crescono sottili strati di semiconduttore su un substrato cristallino. Per la realizzazione di buone eterostrutture è però necessario rispettare stringenti condizioni di accordo reticolare, richiedendo che il materiale depositato abbia una costante reticolare pressoché identica a quella del substrato. Un eventuale disaccordo genera difetti, che introducono centri di ricombinazione ed intrappolamento delle cariche mobili e diminuiscono il tempo di vita medio e la mobilità dei portatori, degradando le prestazioni del dispositivo. Va comunque sottolineato che per film molto sottili questo vincolo diventa un pó piú blando, dal momento che gli atomi depositati vengono forzati da quelli di substrato ad assumere la posizioni disponibili di minima energia, che coincidono con i siti del reticolo cristallino del substrato.

1.2.2 Film sottile per Celle Solari

Tra le applicazioni sulle quali oggi si scommette di piú, un posto di riguardo spetta senza dubbio al fotovoltaico a film sottile, che costituisce uno dei settori in piú rapida crescita nel mercato dei pannelli solari. Questo è dovuto al fatto che il costo di produzione di queste nuove strutture risulta essere assai piú contenuto rispetto a quelle tradizionali, richiedendo infatti un minor impiego di materia prima. L'altro lato della medaglia tuttavia è costituito da un'efficienza in media lievemente inferiore rispetto ai pannelli che utilizzano celle solari tradizionali. Tra i materiali utilizzati nella realiz-

zazione di film sottili per celle solari spiccano il tellururo di cadmio (TeCd), diseleniuro di indio e rame (CIS), eventualmente arricchito con gallio (CIGS) e soprattutto silicio in forma amorfa (a-Si).

Silicio amorfo. Il film, costituito da atomi di silicio orientati in maniera casuale, è in grado di assorbire la luce molto più efficacemente del rispettivo silicio cristallino, per cui lo spessore della cella può essere ridotto fino a 300 volte. Inoltre diminuisce di molto anche la dipendenza alle variazioni di temperatura, ma la natura amorfa del materiale ne compromette la conduttività e perciò i rendimenti. Infatti, rispetto alla forma cristallina del silicio, richiede costi di produzione di gran lunga inferiori, ma presenta la formazione di difetti puntuali o estesi (quali le dislocazioni, difetti di impacchettamento e bordi di grano) che, comportandosi come centri di ricombinazione intragap, degradano fortemente le qualità elettroniche del materiale. Tuttavia tali difetti possono essere eliminati introducendo dell'idrogeno nella struttura, che satura i legami rotti (*dangling bonds*) e permette il recupero delle proprietà elettroniche. Si ottengono così i semiconduttori amorfi idrogenati a-Si:H. Questo metodo di passivazione con idrogeno provoca un miglioramento delle qualità del materiale e un aumento dell'ampiezza del gap proibito E_G , in relazione alla concentrazione C_H di idrogeno disciolto [14]:

$$E_G(eV) = 1,56 + 1,27C_H \quad (1.13)$$

Quando il a-Si:H è esposto a luce ad alta intensità, tuttavia, la densità delle imperfezioni aumenta fino a raggiungere un livello di saturazione: dopo una lunga esposizione sia la conducibilità di buio che la fotoconducibilità del a-Si:H calano (*effetto Staebker-Wronski*). In alcuni casi, questo effetto può essere invertito con una ricottura a 150°C dei campioni. Anche l'aggiunta di atomi di ossigeno e azoto (o a volte carbonio) nella matrice amorfa di silicio a-Si è finalizzata alla necessità di allargare l'intervallo di energia proibita del layer. Una particolare applicazione dei film sottili è quella delle celle solari ad eterogiunzione silicio cristallino/silicio amorfo (c-Si/a-Si), che sono studiate come alternativa, in termini di efficienza di conversione e di costo, alla tecnologia convenzionale delle celle di c-Si ad omogiunzione. Tali celle mirano a unire i vantaggi del silicio cristallino (efficienza e stabilità nel tempo) ai vantaggi della tecnologia a bassa intensità energetica dei film sottili di silicio amorfo. La struttura di queste celle è tipica delle celle cristalline con superfici testurizzate e contatti frontali di ossidi trasparenti e conduttivi e griglie metalliche di raccolta delle cariche.

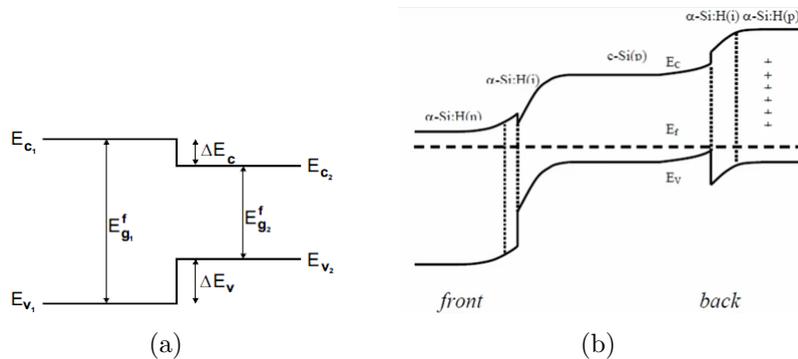


Figura 1.13: (a) Diagramma a bande per una giunzione a-Si e c-Si e (b) diagramma a bande di una cella solare HIT.

1.2.3 HIT

Le HIT (*Heterojunction with Intrinsic Thin Layer*) sono celle fotovoltaiche ad alta efficienza formate da un corpo centrale in silicio cristallino con i *layers* superiore ed inferiore costituiti da a-Si. Una caratteristica fondamentale delle eterogiunzioni al silicio è l'ottima proprietà di passivazione della superficie amorfa. Questo strato, che rappresenta l'eterogiunzione della cella, limita la ricombinazione sulla superficie e conduce ad una tensione a circuito aperto maggiore. Per comprendere meglio la struttura di una cella ad eterogiunzione HIT risulta utile analizzare il diagramma a bande di una giunzione a-Si e c-Si (Fig.1.13(a)), riprendendo i concetti esposti nelle sezioni precedenti. I due materiali hanno E_G differente (con un *offset* di circa 0,6 eV) e questo causa una forte discontinuità all'interfaccia. Dal momento che il a-Si possiede un energy gap maggiore, la cella sarà strutturata in maniera tale che i fotoni incidano prima sullo strato di silicio amorfo, in maniera tale che della radiazione utile non venga assorbita prima di raggiungere lo strato attivo e contribuire all'effetto fotovoltaico. Inoltre, è stato osservato che l'*energy offset* non è simmetrico, ma distribuito per un quarto nelle bande di conduzione ($\Delta E_C=0,15$ eV) e per i restanti tre quarti nella banda di valenza ($\Delta E_V=0,45$ eV) [15]. L'inserimento dello strato a-Si:H causa dunque una barriera di potenziale sia per gli elettroni (*Electron Blocking Layer*) sia per le lacune (*Hole Blocking Layer*), che non riescono a raggiungere i contatti. Per ovviare al problema e non perdere i preziosi effetti di passivazione degli strati amorfi intrinseci (cioè non drogati), si aggiunge allora uno strato di a-Si:H fortemente drogato di tipo-p all'emettitore e di tipo-n sulla superficie posteriore, ottenendo il diagramma a bande rappresentato in Fig.1.13(b). Se gli strati intrinseci sono sufficientemente sottili, i portatori di carica (elettroni

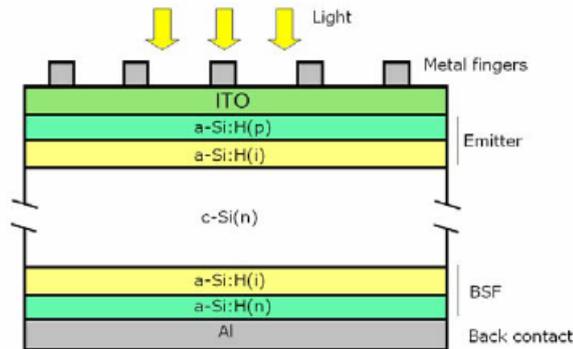


Figura 1.14: Rappresentazione di una cella solare HIT Sanyo Panasonic.

nella banda di conduzione e analogamente le lacune nella banda di valenza) possono infatti attraversare per effetto tunnel il layer amorfo ed essere collezionati ai contatti, mentre i portatori minoritari continuano ad essere bloccati dalla barriera di potenziale. La natura amorfa degli strati comporta però un calo sensibile della mobilità delle cariche e di conseguenza un forte aumento degli effetti resistivi ai contatti. Per questo motivo si pone uno strato ITO in prossimità dei contatti. Un ulteriore problema è il fenomeno di ricombinazione dovuto ai portatori minoritari di coppie fotogenerate nella regione di svuotamento, se questa è particolarmente estesa e dista dalla superficie poche lunghezze di diffusione. Per ovviare a questo problema si deposita sul fondo della cella uno strato fortemente drogato dello stesso tipo del wafer cristallino, ad esempio p, in maniera tale da allontanare queste cariche dalla superficie. Il modo più semplice per realizzare questa tecnica, chiamata *Back Surface Field* consiste nell'utilizzare dell'alluminio (che agisce come p-dopante) o introdurre boro dal basso.

In figura 1.14 è rappresentato lo schema strutturale di una cella solare HIT Sanyo Panasonic. Questa tipologia di prodotto è caratterizzata da elevati rendimenti (25%) e bassi costi per la produzione, in quanto richiede temperature molto inferiori a quelle necessarie per le tradizionali celle in silicio monocristallino. Un sottile strato intrinseco di a-Si:H, seguito da un altro sottile strato di a-Si:H drogato di tipo-p sono depositati su un wafer in c-Si drogato di tipo-n, che rappresenta il corpo della cella e occupa la maggior parte del volume. Su lato opposto del silicio monocristallino sono depositati un layer intrinseco e uno drogato di tipo-n di a-Si:H, che costituiscono la struttura BSF (*Back Surface Field*). Infine su entrambi i lati vengono depositati una griglia di elettrodi metallici e un layer di TCO, dal momento che le proprietà di trasporto dei portatori di carica sono alquanto basse nel a-Si:H a causa della grande quantità di legami liberi e della bassa mobilità dei

portatori. Tuttavia il loro spessore deve essere molto sottile per minimizzare l'assorbimento dei fotoni entranti e per privilegiare l'assorbimento nel silicio cristallino.

1.2.4 Obiettivo della tesi

L'obiettivo della presente tesi è l'indagine delle proprietà ottiche di strati sottili di ossinitruro di Si idrogenato nanocristallino $nc-SiO_xN_y:H$, impiegato come strato emettitore in celle HIT. Questo materiale viene studiato in vista di una sua applicazione nelle celle HIT in sostituzione di strati di Si amorfo a-Si attualmente impiegati, per una serie di vantaggi in termini di proprietà ottiche ed elettriche. Il silicio amorfo idrogenato a-Si:H è il semiconduttore sul quale si sono concentrati i maggiori sforzi e del quale è già presente una abbondante letteratura scientifica. Tuttavia, la necessità di ottenere risultati sempre più soddisfacenti ad un costo sempre più ridotto, ha portato alla ricerca e alla sperimentazione di nuovi materiali. Un termine di paragone per questo lavoro può essere costituito dalle indagini rivolte verso campioni di $a-SiO_xN_y:H$. In particolare nei lavori [16], [17] viene analizzata la dipendenza tra le proprietà dei campioni rispetto ai parametri di una deposizione PECVD (vedi 3.1). Questi layer sono infatti impiegati come rivestimenti di passivazione o come emettitori nelle eterostrutture, e le loro capacità passivanti sono ottimizzate quando la temperatura di deposizione sul substrato t_{dep} sono inferiori ai 250°C. Tuttavia, nonostante permetta di contenere i costi di produzione e aumentare l'efficienza della cella, questa bassa temperatura di deposito non riduce gli effetti di assorbimento parassita, che anzi rimangono molto alti, penalizzando soprattutto la corrente di corto circuito [18] [19]. Inoltre la natura amorfa del materiale compromette la conducibilità ed enfatizza la degradazione indotta dalla luce incidente (*effetto Staebler-Wronski*). Una possibile soluzione potrebbe consistere nel utilizzo di materiali analoghi ma in forma nanocristallina, come quelli analizzati in seguito.

Capitolo 2

Trasmittanza Spettrale

La trasmittanza T , in ottica e spettroscopia, è la frazione di luce incidente ad una data lunghezza d'onda che attraversa un campione

$$T(\lambda) = \frac{I_1(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (2.1)$$

dove I_1 e I_0 sono rispettivamente l'irradianza luminosa incidente ed emergente dal campione attraversato in funzione della lunghezza d'onda λ .

Un materiale trasparente o semitrasparente può trasmettere in maniera molto diversa le varie componenti cromatiche (ovvero le varie lunghezze d'onda) di una luce bianca che incide sulla sua superficie: alcune componenti vengono assorbite o riflesse in misura nettamente maggiore rispetto ad altre.

2.1 Assorbimento

Il coefficiente di assorbimento $\alpha(\lambda)$ è definito come il tasso relativo di diminuzione dell'intensità luminosa $L(h\nu)$ lungo il suo percorso di propagazione:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{dL(h\nu)}{dx} \quad (2.2)$$

Nel processo di assorbimento, infatti, un fotone di energia nota eccita un elettrone e lo promuove ad uno stato energetico superiore. Quindi inserendo un campione di materiale semiconduttore all'uscita di un monocromatore (vedi 3.3.3) e studiando gli spettri luminosi risultanti, si ottiene un'analisi diretta della struttura a bande del semiconduttore e della sua distribuzione energetica. L'*assorbimento fondamentale* si riferisce alle transizioni tra bande, ad esempio tra la banda di valenza a quella di conduzione e può

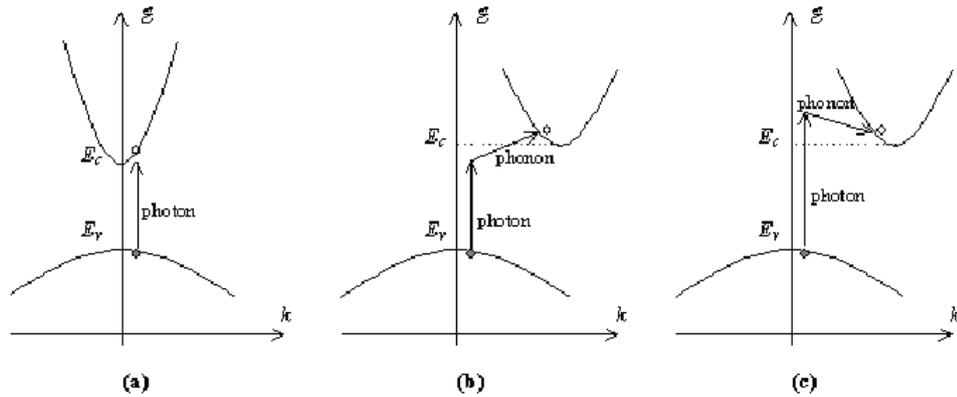


Figura 2.1: Diagramma a bande E-p. Assorbimento di un fotone (a) in un semiconduttore a gap diretto; (b) in un semiconduttore a gap indiretto con assorbimento di fonone; (c) con emissione di fonone.

essere dunque utilizzato per determinare l'estensione dell'energy gap. Tuttavia, visto che le transizioni sono soggette a regole di selezione, la stima può essere falsata dalla presenza di altri fenomeni di assorbimento che contribuiscono alla formazione del valore cercato. La formula 2.2 tiene conto di tutte le possibili transizioni che possono avvenire: banda-banda, eccitoni, tra sotto-bande, tra bande e impurità, etc.. Il coefficiente di assorbimento ad una data lunghezza d'onda di radiazione è proporzionale alla probabilità P_{if} della transizione dallo stato iniziale i allo stato finale f moltiplicata per la densità di stati occupati iniziali n_i e di stati finali vuoti n_f , sommata su tutte le possibili transizioni:

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad (2.3)$$

La probabilità di transizione è definita come l'inverso del tempo di vita della coppia elettrone-lacuna e decade in maniera esponenziale con la distanza tra gli stati, perciò la ricombinazione per energie minori sarà più veloce delle transizioni ad alta energia: coppie più distanti hanno una minore probabilità di ricombinarsi. Un'ulteriore analisi si ottiene considerando la conservazione dell'energia e del momento nell'interazione elettrone-fotone. In figura 2.1 è rappresentato un diagramma a bande semplificato per un solido cristallino che tiene conto anche della quantità di moto degli elettroni, indicato in ascissa. Un semiconduttore a *gap diretto* (a) effettua transizioni verticali, con un sostanziale allineamento delle bande di conduzione e di valenza. L'assorbimento di un fotone può avvenire se c'è uno stato vuoto nella banda di conduzione con energia e momento uguali ad un elettrone nella banda di

valenza, piú il contributo del fotone incidente. La quantità di moto del fotone è definita come $p = h/\lambda$ (dove la lunghezza d'onda λ è dell'ordine delle centinaia di micron) e perciò trascurabile rispetto al momento cristallino, definito come h/a (dove a è la costante di reticolo, dell'ordine dell'angstrom). Per praticità si considera dunque che solo la quantità di moto dell'elettrone si conservi nel processo. Il coefficiente di assorbimento per materiali a *gap* diretto si scrive come :

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_G)^{\frac{1}{2}}, \quad A^* \sim \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*}\right)^{\frac{3}{2}}}{nch^2 m_e^*} \quad (2.4)$$

dove n è la parte reale dell'indice di rifrazione, q è la carica elementare e m_h^* , m_e^* rappresentano le masse efficaci di lacune ed elettroni. Questa formula vale solo per fotoni con energia maggiore dell'*energy gap* (in particolare viene assunto che le bande siano in prima approssimazione paraboliche) e non tiene conto di altre fonti di assorbimento. Inoltre non vale neanche per transizioni proibite, o nel caso in cui molti degli stati della banda di valenza siano vuoti o molti degli stati della banda di conduzione siano occupati. Per un semiconduttore a *gap* indiretto l'assorbimento di un fotone richiede l'assistenza di un fonone (vedi 2.1(b)(c)), una pseudo-particella associata alla vibrazione del reticolo. Dato che possiede una velocità relativamente bassa, vicina alla velocità del suono nella materia, ha un'energia piccola e un momento elevato se paragonata a quelle del fotone. La conservazione sia dell'energia che della quantità di moto possono essere ottenute nei processi di assorbimento tramite l'emissione o l'assorbimento di una di queste particelle. Quindi per transizioni indirette permesse la formula del coefficiente di assorbimento si compone di due termini: uno legato alle transizioni con assorbimento di fonone e un altro legato alle transizioni con emissione di fonone:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a + \alpha_e = \frac{A(h\nu - E_G + E_f)^2}{e^{\frac{E_f}{kT}} - 1} + \frac{A(h\nu - E_G - E_f)^2}{1 - e^{\frac{E_f}{kT}}} \quad (2.5)$$

dove E_f rappresenta l'energia del fonone. Dal momento che l'energia del fonone è trascurabile ($\leq 0,05$ eV) se paragonata a quelle del fotone (circa 1 eV), possiamo riscrivere 2.5 come:

$$\alpha(h\nu) \simeq A(h\nu - E_G)^2 \quad (2.6)$$

Visto che il processo di assorbimento nei semiconduttori a *gap* indiretto richiede la coordinazione di un fonone con un elettrone ed un fotone, la probabilità che questo avvenga sarà inferiore rispetto all'interazione elettrone-fotone dei semiconduttori a *gap* diretto. Come già accennato l'assorbimento

in un materiale è la somma di molti fenomeni caratterizzati da tempi e energie diverse. Alle lunghezze d'onda energeticamente vicine all'*energy gap* (ovvero a quelle più corte), diventa dominante il contributo dato dall'assorbimento fondamentale, e perciò il valore di $\alpha(\lambda)$ può essere collegato alla trasmittanza T con la relazione [20], [21]:

$$\alpha = \left[\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.7)$$

dove d rappresenta lo spessore del materiale attraversato dalla radiazione.

2.2 Energy Gap

In generale l'*energy gap* per composti ternari cristallini può essere descritto, in prima approssimazione, come una combinazione lineare dei *gap* energetici dei singoli composti secondari pesati da una costante collegata al rapporto stechiometrico. Per i campioni SiO_xN_y , ad esempio, si può scrivere:

$$E_G(SiO_xN_y) = aE_G(Si) + b(x)E_G(SiO) + c(y)E_G(SiN) \quad (2.8)$$

dove $E_G(Si)$, $E_G(SiO)$ e $E_G(SiN)$ sono rispettivamente i valore di energia proibita per silicio, ossido di silicio e nitrato di silicio. Tuttavia, quando lo spessore dei campioni lo permette (vedi 2.7), il metodo migliore per stimare l'energia del *band gap* è tramite misure spettroscopiche di assorbimento. Poiché la densità degli stati decade continuamente rispetto all'aumentare dell'energia, non possiamo definire una posizione precisa del *gap*, che deve essere ricavato per estrapolazione. Possiamo riscrivere la 2.6 calcolando la radice quadrata di α

$$\alpha^{1/2} = b(h\nu - E_G) \quad (2.9)$$

Si può dunque calcolare ricavare l' E_G dall'intercetta con l'asse delle energie del fit lineare della decrescita dello spettro. Questa definizione di *gap* è un'estrapolazione della densità di stati: in realtà il *mobility edge*, cioè l'energia che separa i limiti di mobilità della banda di conduzione e valenza, ha un valore di poco maggiore. Per quanto riguarda le transizioni tra banda e impurità, invece, l'energia necessaria di attivazione deve essere almeno pari all'energia di ionizzazione di quest'ultima e si manifesta nello spettro tramite una spalla, cioè un cambiamento di pendenza, con una soglia comunque inferiore all'energia del *gap*. La scelta della regione lineare di grafico da fittare deve ricadere dunque su quelle a maggiore energia (vedi 4.4), indicative del fenomeno transizione banda-banda. Va comunque sottolineato che nei materiali cristallini e nanocristallini il minor numero di stati difettivi rende più

piccola la probabilità di transizione tra stati localizzati nelle code di banda, che invece avvengono in maniera non trascurabile nei materiali a struttura amorfa. Un cristallo esibisce infatti picchi in corrispondenza delle transizioni tra la banda di conduzione e valenza, mentre nei materiali amorfi questo processo è affiancato anche da transizioni tra stati localizzati. Di contro, negli spettri dei cristalli si visualizzano vicino ai bordi delle bande effetti dovuti a eccitoni, in cui l'interazione Coulombiana tra elettrone e lacuna si riflette in assorbimento. Gli eccitoni producono picchi in assorbimento ad energie di poco inferiori al *band gap* e modificano gli spettri ad energie maggiori. A causa del disordine reticolare, non si osservano questi picchi in alcun semiconduttore amorfo.

Capitolo 3

Materiali e Metodi

In questo capitolo verranno esposte le proprietà principali dei campioni utilizzati, soffermandosi su quelle di maggior interesse ai fini sperimentali della tesi. Inoltre verranno esposte brevemente le tecniche, le strumentazioni e le condizioni di crescita che ne hanno caratterizzato la produzione e infine l'apparato sperimentale utilizzato per le analisi quantitative. Le misurazioni sono state tutte effettuate nei Laboratori del Dipartimento di Fisica e Astronomia, settore Fisica della Materia, dell'Università di Bologna nel settembre 2013.

3.1 La tecnica PECVD

La tecnica di deposizione impiegata nella preparazione dei campioni è la PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*), una tecnologia che permette la sintesi di rivestimenti a film sottile tramite la condensazione sul substrato di un precursore gassoso ricalcando il concetto di fondo dei più noti metodi CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Si basa sul principio secondo il quale è possibile utilizzare l'energia di un plasma (prodotto generalmente per accensione di una scarica in un campo a radiofrequenze) per ionizzare e dissociare attraverso le collisioni termiche i vapori di gas introdotti e far depositare su un substrato i prodotti derivanti dalla ricombinazione chimica degli ioni generati. La temperatura dei vapori reagenti e degli ioni rimane per tutto il processo molto bassa, mentre gli elettroni, essendo più leggeri, acquistano una significativa energia cinetica (superano anche temperature di 20000 K) sufficiente a ionizzare per urto nuove molecole di gas e a produrre grandi quantità di materia prima per il rivestimento da realizzare. Le molecole neutre non sono incorporate nel film, in quanto le specie che interagiscono meglio con la superficie del film sono i radicali neutri e gli ioni positivi.

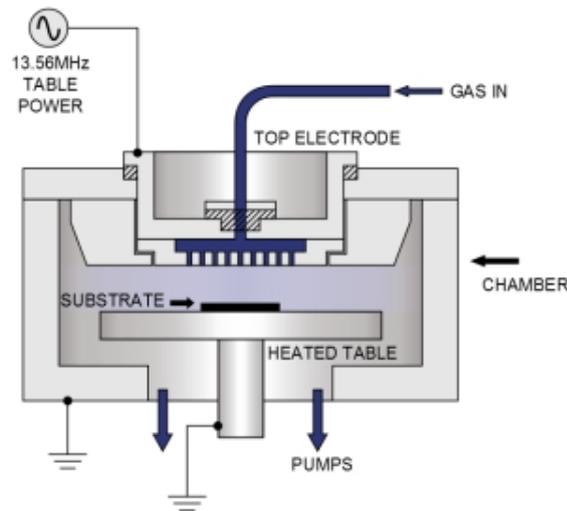


Figura 3.1: Rappresentazione schematica di un reattore PECVD a elettrodi piani paralleli.

La natura e la temperatura del substrato giocano un ruolo fondamentale, così come anche la concentrazione dei precursori nei gas introdotti. Ad esempio, per la deposizione di silicio amorfo il rapporto SiH_4/H_2 nell'atmosfera di reazione condiziona la cristallinità della deposizione (alte diluizioni di silano favoriscono la deposizione di silicio cristallino, mentre alte concentrazioni implicano la formazione di layer di silicio amorfo). Inoltre il drogaggio può essere effettuato efficacemente inserendo nella miscela gassosa di partenza composti contenenti fosforo o boro (come fosfina PH_3 o diborano B_2H_6) a seconda che si voglia un drogaggio di tipo n o p, rispettivamente. La temperatura del substrato, generalmente compresa tra la temperatura ambiente e $350^\circ C$ influenza la velocità di crescita, anche se intervengono molti altri fattori che non sempre è possibile tenere in considerazione. Ad esempio, per quanto riguarda i film amorfi di silicio ossigenati a-Si:H intrinseci utilizzati nelle celle a eterogiunzione, è stato osservato che basse temperature di deposizione (inferiori a $200^\circ C$) migliorano le qualità di passivazione del film [22] e la vita media dei portatori di carica [17], riducendo gli effetti di ricombinazione, mentre per i film drogati n o p a-Si: O_xN_y :H nelle stesse celle (che costituiranno le giunzioni del dispositivo) risulta ottimale una temperatura di $200^\circ C$ per ottenere una maggiore efficienza di drogaggio. Inoltre per questi ultimi si utilizza un regime di bassa potenza (25 W), al contrario dei film intrinseci per i quali si raggiungono i 100 W di potenza.

Anche la cinetica di una deposizione reale è molto complessa ed è influenzata da molti parametri, ma può essere riassunta in tre passaggi:

- dissociazione dei precursori gassosi nel plasma;
- trasporto degli ioni e dei radicali verso il substrato;
- reazioni sulla superficie del substrato che portano alla formazione del film.

I diversi tipi di PECVD differiscono fra loro sostanzialmente per il modo con cui viene generato il plasma e per la geometria della camera di deposizione. La configurazione piú diffusa é la RF-PECVD (*Radio Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*), che, pur essendo molto costosa, ha il vantaggio che gli elettrodi non devono essere necessariamente conduttivi. Inoltre le perdite di carica sulla parete durante il processo sono minori ed é necessario un minore valore di potenziale di attivazione.

In figura 3.1 é schematizzata la struttura essenziale di un impianto RF-PECVD a elettrodi paralleli, composta essenzialmente da:

- la camera di deposizione corredata da due elettrodi paralleli. L'elettrodo inferiore, porta substrato, è elettricamente collegato a massa (anodo) ed esposto a irraggiamento con lampade radiante per il riscaldamento del substrato mentre quello superiore (catodo) è costruito in maniera tale da permettere l'erogazione dei gas e dei vapori e, mediante un contatto elettrico, è polarizzato, ad esempio, a radio-frequenza e raffreddato ad acqua.
- gruppo di pompaggio in vuoto utilizzato per portare la camera a valori di pressione fino a 10^{-9} mbarr;
- sistema di alimentazione elettrica, controllo e generazione del plasma, che viene guidato verso il substrato retro-riscaldato tramite campi magnetici e differenze di potenziale negative (tra il substrato e le pareti della camera). La deposizione di materiale sul substrato, dopo la rottura dei legami chimici dei gas precursori nel plasma e l'eventuale ricombinazione di particelle, avviene per interazione con la superficie dell'anodo, meno polarizzata rispetto all'elettrodo-catodo;
- apparecchiature elettroniche e software di gestione che garantiscono la riproducibilità del processo, sistemi di sicurezza e autodiagnosi.

La scelta di opportune condizioni di crescita influenzano molto le caratteristiche chimiche e fisiche del film. I punti di forza di questo metodo sono la possibilità di mantenere basse le temperature nel processo di accrescimento, una maggiore qualità delle proprietà dielettriche del layer rispetto ad altre

tecniche CVD (*Chemical Vapor Deposition*) e una minore dipendenza dalla temperatura, a discapito però di alti costi nella strumentazione necessaria e la produzione di sottoprodotti tossici.

3.2 Campioni e condizioni di crescita

I campioni analizzati nel presente lavoro sono film di ossinitruro nanocristallini (nc-SiON) depositati su substrati di vetro di quarzo tramite PECVD (vedi 3.1) presso l'Università di Costanza. Un riassunto delle loro caratteristiche è presentato nella tab. 3.1. Le prime tre cifre del nome rappresentano la data di deposizione, mentre la lettera indica la tornata.

Tabella 3.1: Campioni analizzati.

Campione	τ_{ann} h	H	R_{N_2O} %	$R_{B_2H_6}$ %	R_{PH_3} %	Spessore nm	Potenza
11_02_13_F	3h,6h	high	28.6	1.19	0	151	medium
27_02_13_B	3h,6h	high	28.6	1.19	0	135	low
27_02_13_C	3h,6h	high	28.6	1.19	0	190	higher
27_02_13_E	3h,6h	medium	28.6	1.19	0	188	medium
27_02_13_F	3h,6h	medium	28.6	1.19	0	216	medium
07_03_13_A	3h,6h	low	16.7	0	2.34	131	
07_03_13_B	3h,6h	low	16.7	0	1.19	170	
07_03_13_C	3h,6h	low	9.1	0	2.34	125	
18_03_13_D	0h,3h,6h	low	43.4	2.34	0	283	

La temperatura del substrato in fase di deposizione è stata mantenuta a 300°C per ottenere una buona efficienza di drogaggio. Anche se quest'ultima aumenta con la temperatura, non si è voluto superare questo valore, prevedendo una loro possibile applicazione come strati emettitori in celle ad eterogiunzione, i cui processi avvengono oggi giorno a bassi livelli di temperatura. I campioni possono essere raggruppati in tre gruppi in relazione al flusso di idrogeno entrante nella camera di deposizione durante la crescita, misurato in sccm (centimetro cubo standard al minuto): quelli a basso flusso (low H), quelli a flusso medio (medium H) e infine quelli ad alto contenuto di idrogeno (high H). Un'ulteriore discriminante è rappresentata dalla potenza in luogo di deposito: se il valore più basso di potenza (low) viene indicata con x , i valori di media (medium) e alta (high) potenza sono rispettivamente $2x$ e $3x$. I gas precursori utilizzati sono silano (SiH_4), idrogeno mo-

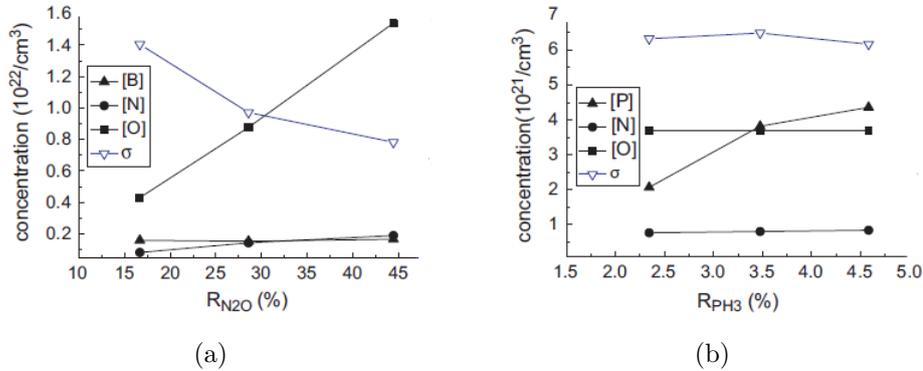


Figura 3.2: (a) Concentrazione di boro B, azoto N, ossigeno O di campioni $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ in funzione della concentrazione di N_2O e (b) di fosforo P, azoto N e ossigeno O in funzione della concentrazione di PH_3 .

lecolare (O_2), protossido di azoto (N_2O) e fosfina (PH_3) o diborano (B_2H_6) a seconda del drogaggio. La diluizione del protossido di azoto (N_2O), del diborano (B_2H_6) e della fosfina (PH_3) nel silano presente nella camera di vaporizzazione sono quantificati definendo i coefficienti:

$$\begin{aligned}
 R_{N_2O} &= \frac{[N_2O]}{[N_2O] + [SiH_4]} \\
 R_{B_2H_6} &= \frac{[B_2H_6]}{[B_2H_6] + [SiH_4]} \\
 R_{PH_3} &= \frac{[PH_3]}{[PH_3] + [SiH_4]}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

La concentrazione di azoto e ossigeno in campioni analoghi a quelli analizzati (ma non sottoposti ad *annealing*) è stata determinata da misurazioni SIMS condotte presso l'Università di Costanza [16]. All'aumentare della concentrazione di R_{N_2O} si è notato un incremento lineare della concentrazione di ossigeno O, a differenza della concentrazione di azoto N, che invece rimane praticamente costante (vedi Fig. 3.2(a)). Un aumento della concentrazione di fosfina o diborano, diluiti nell'idrogeno e aggiunti ai gas precursori per drogare i campioni, causano invece un aumento dei soli elementi P (Fig. 3.2(b)) e B rispettivamente.

La superficie di passivazione gioca un ruolo fondamentale per il rendimento di una cella solare, poiché riduce gli effetti di ricombinazione tra i portatori di carica. Recenti studi sulle caratteristiche di $a\text{-Si:H}$ (sia intrinseci che drogati) hanno dimostrato che una temperatura successiva al deposito del film, o *annealing*, migliora le qualità di passivazione di questi materiali

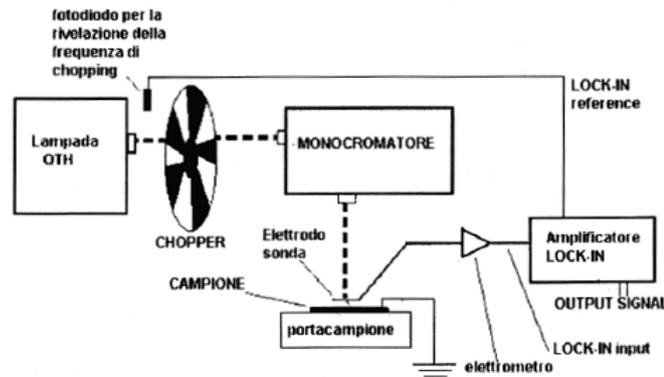


Figura 3.3: Schema dell'apparato strumentale utilizzato per le misurazioni.

[23], aumentando la cristallinità del materiale. I campioni analizzati hanno subito un *annealing* di 3 e 6 ore, raggiungendo la struttura nanocristallina. È importante tuttavia sottolineare che l'*annealing* post PECVD non sarebbe appropriato nel caso di applicazioni quali celle ad eterogiunzione, dove sono presenti anche *layer* amorfi. Una eventuale processo di *annealing* dell'intera cella renderebbe entrambi i *layer* nanocristallini, compromettendo i principi fisici e le caratteristiche tecniche peculiari di tali celle.

3.3 Apparato strumentale per le misure di assorbimento spettrale

L'apparato sperimentale utilizzato, schematizzato in Fig. 3.3 consiste di una sorgente di luce bianca continua, resa alternata da un *chopper* posto davanti alla fenditura di ingresso del monocromatore dalla cui uscita il fascio diffonde su un piroelettrico od un campione. Il film di semiconduttore oggetto di studio viene posto su di un supporto in configurazione MIS ed il segnale, stabilizzato da un FET, viene rilevato da un amplificatore *lock-in*. Tutto questo apparato viene gestito in parte manualmente in parte via computer, grazie al software *MyLab* che effettua la lettura ed il salvataggio dei dati in automatico.

3.3.1 Lampada QTH

La lampada utilizzata come sorgente di radiazione è del tipo QTH quarzo-tungsteno-alogeno, costituita da un filamento di tungsteno drogato all'interno di un bulbo in quarzo riempito con gas nobili e una piccola quantità di gas alogeno. La corrente fluisce nel filamento di tungsteno, riscaldandolo

a temperature superiori ai 3000 K e irradiando luce bianca molto brillante attraverso il quarzo. La presenza del gas alogeno garantisce una maggiore stabilità e durata della lampada: infatti con il tempo il tungsteno tende ad evaporare, annerendone le pareti interne e assotigliando il filamento, provocando una non trascurabile riduzione di emissione luminosa. Il gas alogeno innesca invece un ciclo durante il quale il tungsteno depositatosi viene rimosso e riportato sul filamento. Come è noto, un corpo solido riscaldato all'incandescenza emette una radiazione luminosa che varia in funzione della lunghezza d'onda λ e raggiunge un picco di intensità in maniera strettamente collegato alla sua temperatura T. La *legge dello spostamento di Wien*:

$$\lambda_{max} \cdot T = 2,898 \cdot 10^{-3} mK \quad (3.2)$$

quantifica queste considerazioni. Lo spettro di emissione del dispositivo utilizzato si situa principalmente nel visibile e nel vicino infrarosso con una debole incursione nell'ultravioletto, come mostrato in Fig.3.4. Il filamento di tungsteno ha un'emissività ϵ pari a 0,4 nel visibile, ovviamente inferiore a quella unitaria di un corpo nero alla stessa temperatura, in grado di assorbire allo stesso modo la luce a tutte le frequenze dello spettro visibile. Se il profilo dell'emissività non varia troppo in lunghezza d'onda, la sorgente di radiazione può essere approssimata ad un corpo grigio, cioè un corpo nero con una distribuzione di energia riscalata di un fattore ϵ .

Inoltre, come si nota dalla Fig.3.4, un corpo reale tende a registrare il picco di emissione ad una lunghezza d'onda inferiore (e quindi ad un'energia superiore) rispetto a quella del corpo grigio alla stessa temperatura di riscaldamento. Perciò lo spettro di emissione di una sorgente reale deve essere confrontato con quello di una sorgente ideale isocroma, cioè con la stessa temperatura di colore. Perciò, se ad esempio il filamento viene portato ad una temperatura di 3300 K, la temperatura di colore corrispondente è circa 3390 K e dall'Eq.3.2 ricaviamo $\lambda_{max}=855$ nm, pari ad un'energia di 1,45 eV. Uno spettro centrato attorno a questo valore risulta particolarmente adatto nelle indagini spettroscopiche sia *super-* sia *sub-bandgap*. Infine, è importante sottolineare che lo spettro della lampada non rispecchia l'effettiva distribuzione che colpisce il campione dopo essere stata selezionata dal monocromatore, che avrà probabilmente un andamento anche molto diverso, sintesi di questo, dell'interazione con la *grating* (vedi 3.3.3) utilizzata e dipendente dalle proprietà dei vari specchi lungo il cammino ottico.

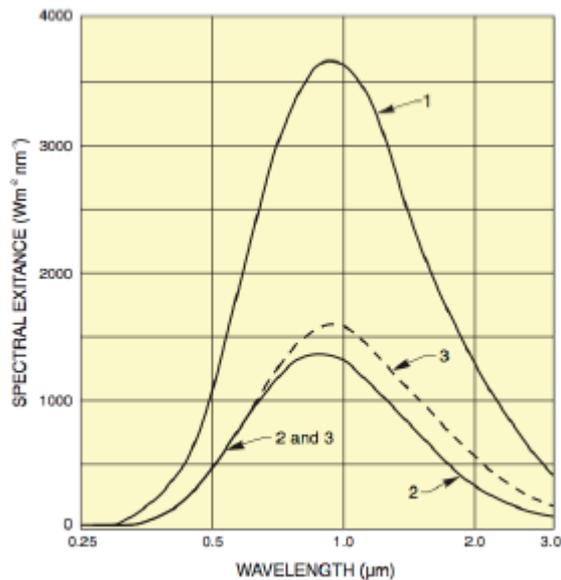


Figura 3.4: Confronto tra lo spettro di un corpo nero (1), di una superficie di tungsteno (2) e di un corpo grigio con emissività 0,425 (3), tutti alla stessa temperatura di 3100 K.

3.3.2 Chopper

Il *chopper* è posto all'uscita dell'involucro della lampada. Si tratta di un disco metallico con fenditure radiali alternate a parti piene della stessa ampiezza, messo in rotazione alla frequenza desiderata, il cui valore viene poi fornito come parametro al *lock-in*. Se ben allineato parallelamente alla fenditura di ingresso del monocromatore permette di avere sul campione luce alternata in forma di onda quadra. La possibilità di modulare il segnale luminoso permette di misurare solamente quei segnali che ne seguono l'andamento temporale, ignorando gli stati più lenti e un rumore anche centinaia di volte maggiore. Infine, nella scelta della frequenza, occorre prestare attenzione a non impostare quantità multiple della frequenza di rete (50 Hz) per evitare effetti di risonanza nella misura.

3.3.3 Monocromatore

Il monocromatore ideale è uno strumento che rende monocromatica una radiazione di luce bianca in ingresso consentendo di scegliere la lunghezza d'onda in uscita attraverso la rifrazione su un reticolo, detto *grating*. Il dispositivo SPEX500M utilizzato nelle misurazioni è nella configurazione detta

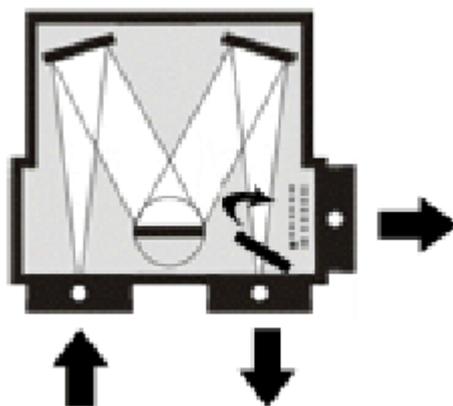


Figura 3.5: Configurazione di Czerny-Turner simmetrica per monocromatore a doppia uscita.

di *Czerny-Turner* (vedi Fig.3.5). La luce bianca entra da un fenditura regolabile in larghezza con vite micrometrica, viene riflessa da un primo specchio sferico verso la *grating* che separa spazialmente le diverse lunghezze d'onda e manda quella selezionata verso un secondo specchio che la direziona infine verso la fenditura in uscita. A seconda del tipo di misura e dell'intervallo spettrale, è possibile scegliere la piú adatta tra due *grating* disponibili montate su di un supporto rotante, mentre tramite uno specchio piano mobile è possibile scegliere tra due possibili uscite, poste lateralmente e frontalmente l'apparecchio.

Un reticolo di diffrazione, o *grating*, consiste di un substrato in vetro alluminato sulla cui superficie è incisa una trama di linee parallele equidistanti e molto ravvicinate (a distanze confrontabili con la lunghezza d'onda della radiazione) che, una volta illuminate da luce collimata, la riflettono ognuna singolarmente dando origine a varie onde difratte e ravvicinate che interferiscono tra loro, a seconda delle caratteristiche del reticolo e della radiazione. Facendo riferimento alla Fig.3.6, l'angolo a cui possiamo trovare ogni diversa lunghezza d'onda è dato dall'equazione:

$$\sin \alpha + \sin \beta = 10^{-6} \kappa n \lambda \quad (3.3)$$

dove α e β sono gli angoli tra la normale alla *grating* e, rispettivamente, la direzione del fascio incidente e del fascio rifratto, κ è l'ordine di diffrazione, n la densità di scanalature sul reticolo per mm e λ la lunghezza d'onda della radiazione in nm. Nel monocromatore la posizione degli specchi sferici rimane fissa ed è la *grating* a ruotare sul suo asse verticale per variare α e β , lasciando inalterata la loro somma D_V . In questo modo viene definita

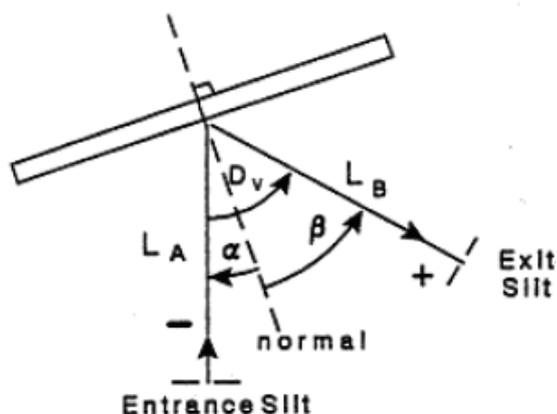


Figura 3.6: Schema di funzionamento di un reticolo di diffrazione all'interno del monocromatore.

univocamente la lunghezza d'onda, essendo n una caratteristica costante del reticolo e scegliendo come ordine κ sempre il primo, il piú intenso. Il reticolo però non ha uguale efficienza di riflessione su tutte le lunghezze d'onda, ma viene realizzato per essere piú efficiente vicino ad una certa lunghezza d'onda, detta di *blaze*. Per questo motivo, al fine di ottenere nella misura una buona intensità su un ampio spettro di lunghezze d'onda, lo strumento monta come già accennato due diverse *grating* con λ_{blaze} differenti: la prima, che indicheremo come *grating A*, ha lunghezza d'onda di blaze 1500 nm mentre la seconda, *grating B*, ha lunghezza d'onda di blaze di 300 nm. I parametri tecnici che generalmente caratterizzano le proprietà di un monocromatore sono i seguenti:

- la *dispersione angolare* indica la separazione angolare $d\beta$ tra due diverse lunghezze d'onda separate di $d\lambda$ sul piano focale;
- la *dispersione lineare* indica la separazione spaziale dx tra due diverse lunghezze d'onda separate di $d\lambda$ sul piano focale;
- il *potere risolvete*, definito come $\lambda/d\lambda$, indica la capacità dello strumento di separare linee spettrali adiacenti. Secondo il criterio di Rayleigh due lunghezze d'onda sono distinguibili se il massimo di una cade nel primo minimo dell'altra;
- la *banda passante spettrale* corrisponde all'ampiezza spettrale che può essere isolata dallo strumento. Se lo strumento fosse ideale, la banda passante corrisponderebbe ad una delta di Dirac, cioè verrebbe isolata una lunghezza d'onda per volta. Invece, come mostrato in Fig.3.7,



Figura 3.7: Spettro di una sorgente monocromatica λ_0 misurata da uno strumento reale.

la banda passante di uno strumento reale è allargata e il suo valore corrisponde numericamente all'ampiezza della distribuzione a metà altezza.

In conclusione, lo spettro finale in uscita da un monocromatore è la convoluzione del segnale di ingresso della lampada con i vari sistemi ottici che incontra (reticoli e specchi), a cui vanno aggiunti gli effetti diffrattivi delle fenditure e di aberrazione. Infine occorre prestare attenzione che la fenditura in ingresso sia adeguatamente illuminata e parallela al disco del *chopper* per minimizzare l'interferenza di raggi spuri in uscita, comunque non completamente eliminabili per la sovrapposizione degli spettri diffratti nei vari ordini che però, data la molto minore intensità, possono essere considerati trascurabili. Per lo SPEX500M il produttore fornisce le seguenti specifiche:

- lunghezza focale 500 mm;
- intervallo meccanico 0 - 1500 nm;
- dispersione lineare 1,6 nm/mm;
- risoluzione 0,02 nm;
- accuratezza $\pm 0,05$ nm;
- ampiezza fenditure 0 - 3000 μm .

3.3.4 Piroelettrico

L'effetto della *pireoelettricit * consiste nella comparsa di cariche sulla superficie di un materiale se sottoposto a riscaldamento uniforme. Il cristallo a riposo   dotato di un dipolo che risulta dalla non coincidenza di cariche positive e negative, tuttavia quest'ultimo   compensato dalle cariche sulla superficie del cristallo. Un riscaldamento uniforme del materiale provoca una variazione di intensit  del dipolo, rendendo questi materiali molto utili nella realizzazione di rilevatori di radiazione. I componenti fondamentali del rilevatore piroelettrico utilizzato nelle misurazioni sono elementi di tantalato di litio monocristallino (LiTaO_3), posti all'interno di due elettrodi in forma di condensatore piano. Il tantalato di litio   un cristallo piroelettrico e in quanto tale   sensibile alle variazioni di intensit  di radiazione luminosa incidente e la sua alta temperatura di Curie (oltre la quale per definizione vengono meno alcune propriet  ferromagnetiche) garantisce una risposta del materiale senza discontinuit  nel range energetico considerato. La conversione elettrica di un fascio pulsato segue la legge:

$$\tilde{i}_P = \bar{\omega} p A_S \Delta \tilde{T}_P \quad (3.4)$$

dove \tilde{T}_P   la variazione sinusoidale della temperatura indotta dal flusso luminoso, A_S la superficie del rilevatore, $\bar{\omega}$ la pulsazione media e p il coefficiente di proporzionalit . Il parametro principale che indica la bont  del rilevatore   la *responsivity* R , ovvero la caduta di potenziale misurata su unit  di flusso incidente:

$$R = \frac{V}{\Phi} \quad (3.5)$$

Il piroelettrico utilizzato nel dispositivo presenta una *responsivity* superiore a 300 V/W.

3.3.5 Amplificatore *lock-in*

L'amplificatore *lock-in* SR830   uno strumento in grado di rivelare l'ampiezza di un segnale elettrico debole a frequenza nota, anche in presenza di rumore diverse migliaia di volte maggiore [24]. Il termine "amplificatore"   in realt  fuorviante poich  il dispositivo   piuttosto un rivelatore di valore medio (nella maggior parte dei casi, ma anche di valore efficace o di picco) e deriva appunto dalla capacit  di trattare piccoli segnali in un grande rumore. Per fare ci  si ricorre ad una tecnica chiamata *phase-sensitive detection* (riconoscimento sensibile alla fase) che individua una specifica pulsazione e fase

di riferimento (nel nostro caso la frequenza del *chopper* meccanico), ignorando il segnale a frequenze diverse. In questo modo viene amplificato solo il segnale in fase con quello di riferimento.

3.3.6 Software di Gestione

La lettura dei dati e la gestione del sistema di misura è controllata dal programma in python *MyLab.py*, che gestisce i controlli in remoto del monocromatore e dell'amplificatore *lock-in*. Il controllo dei parametri relativi al monocromatore si limitano al motorino che regola l'incilinazione della *grating*, e quindi alla lunghezza d'onda in uscita. Per quanto riguarda l'amplificatore *lock-in*, è prevista una funzione di *autoscale*, che imposta in maniera automatica la scala più adatta sia ai fini di una corretta misurazione che della salvaguardia dello strumento. Per garantire una precisa e quanto più attendibile lettura del segnale, all'avvio della misurazione il programma attiva tre funzioni principali: oltre alla già citata *autoscale*, *ckScale* verifica ulteriormente e autonomamente che la scala utilizzata sia opportuna. Infine, *ckStable* legge il valore del segnale ad intervalli di 1 secondo e giudica stabile il segnale se esso non presenta variazioni superiori all'8% nei successivi 5 secondi. Se sia *ckScale* che *ckStable* vengono risolti con successo, viene registrato come valore risultante la media degli ultimi 5 segnali letti. Se invece i controlli danno risultato negativo per oltre 26 secondi, il programma passa in *mean mode*: viene scelta automaticamente la scala appena più grande di quella giudicata corretta per il segnale e viene inibita la funzione *ckStable*, registrando 10 valori ad intervalli di un secondo e facendone la media. I valori letti vengono poi mappati in tempo reale su un riferimento appoggiandosi al programma *Gnuplot*.

Capitolo 4

Misure e Analisi

Nel seguente capitolo verranno espone le misurazioni effettuate, le analisi condotte e le interpretazioni qualitative sui risultati ottenuti. Come già affermato, tutte le misure sono state condotte nei laboratori del Dipartimento di Fisica e Astronomia, settore Fisica della Materia dell'Università di Bologna con l'apparato strumentale descritto nel Cap.3 e le seguenti specifiche operative:

- lampada QTH alimentata a 10 A e 23,0 V;
- *Chopper* impostato a frequenza (73 ± 1) Hz;
- monocromatore utilizzato nell'intervallo:
 - 350-1600 nm con *grating* B (lunghezza d'onda di *blaze* pari a 300 nm);
 - 1550-3000 nm con *grating* A (lunghezza d'onda di *blaze* pari a 1500 nm);
- fenditure del monocromatore impostate ad un valore di (3000 ± 3) μm sia in ingresso che in uscita.

Le misure sono state effettuate con passo regolare di 5 nm su intervalli compresi tra 350 nm e 3000 nm, mentre le analisi si sono concentrate nella zona di *medio-basso assorbimento*, indicativamente tra 350 nm e 1000 nm. Misure preliminari hanno mostrato che l'utilizzo di un passo inferiore (ad esempio 2,5), abbinato ad una chiusura delle fenditura e 2 mm, non porta a significativi vantaggi in luogo di analisi. Sebbene i grafici ottenuti possono risultare maggiormente definiti, a causa della maggior quantità di dati, il loro andamento non risulta alterato rispetto a quelli ottenuti nel *set-up* sperimentale adottato. Questo ci ha lasciato la possibilità di effettuare misure

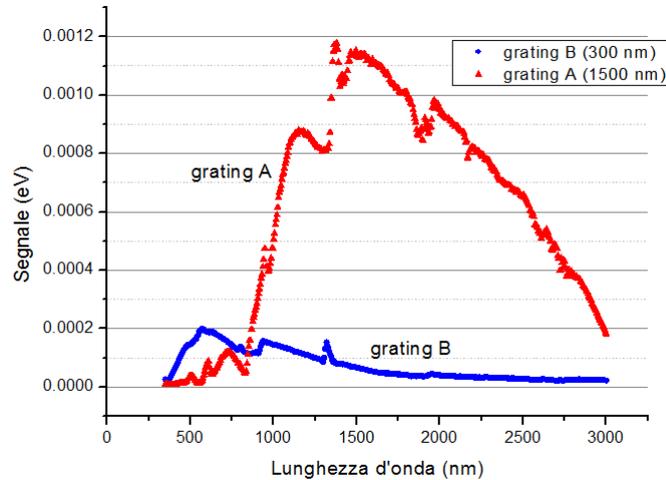


Figura 4.1: Confronto fra gli spettri ottenuti con *grating* diverse.

ad intervalli maggiori senza compromettere la determinazione dei valori ricercati e senza perdere informazioni sul fenomeno sotto esame. L'errore sulla misura della lunghezza d'onda é discusso in appendice A. Le misure di flusso corrispondenti alla valutazione di $I_0(\lambda)$ in 2.1 sono state effettuate con lo stesso passo e nello stesso intervallo applicando il piroelettrico direttamente all'uscita del monocromatore in modo tale da minimizzare eventuale rumore proveniente da fonti luminosi esterne. In Fig. 4.1 vengono confrontate due misure di flusso effettuate con le due *grating*: come si puó notare, i due setup sperimentali rispondono in maniera diversa nell'arco spettrale. La scelta della *grating* nei due intervalli di misurazione è stata dettata dalla valutazione dell'intensità di segnale e dalla necessità di evitare discontinuitá eccessive, che avrebbero potuto alterare le misure di trasmittanza. Per questo motivo è stata utilizzata la *grating* B non solo nell'intervallo in cui produce un segnale piú intenso della A (300-800 nm), ma anche tra 800 e 1600 nm in cui i valori in uscita risultano meno sensibili alla lunghezza d'onda rispetto alla *grating* A, che presenta al contrario una ripida variazione di segnale. Nel range compreso tra 1600 nm e 3000 nm, invece, è stata preferita la *grating* A per gli alti valori di flusso nonostante il sensibile calo a basse energie (2000-3000 nm), che tuttavia non risultavano interessanti ai fini sperimentali del lavoro.

Le misurazioni di trasmittanza sono state ottenute interponendo il campione tra la *slit* di uscita del monocromatore e il piroelettrico, in maniera tale da fare incidere il fascio perpendicolarmente alla zona centrale del campione, dove la deposizione risulta essere piú omogenea. Lo spessore dei film è stato definito tramite misurazioni SEM, condotte presso l'Università di Costanza.

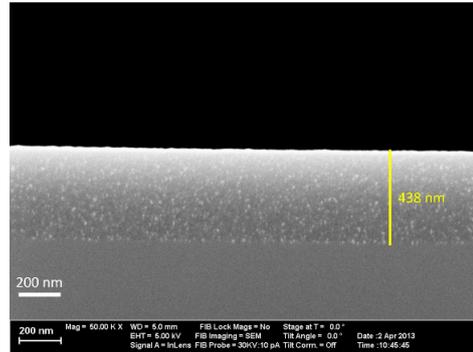


Figura 4.2: Immagine SEM di una *cross-section* per un campione di nc-SiO_xN_y depositato su un substrato di silicio.

Le immagini fornite da un microscopio elettronico a scansione (SEM) sono ottenute sfruttando un fascio di elettroni focalizzato sul campione. Generalmente il fascio primario viene generato per effetto termoionico in un tubo catodico, accelerato e collimato da campi magnetici. Successivamente viene fatto incidere punto per punto su una piccola zona rettangolare del campione: l'interazione produce diversi effetti, come l'emissione di elettroni secondari e retrodiffusi. Tutte queste radiazioni vengono raccolte da opportuni rilevatori e convertiti in segnali elettrici che vengono inviati in tempo reale ad uno schermo. Il risultato è un'immagine in bianco e nero ad elevata risoluzione grazie alla quale è possibile visualizzare informazioni topografiche dei campioni analizzati (vedi Fig. 4.2).

4.1 Analisi degli Spettri

Il metodo utilizzato nel presente lavoro per determinare le principali proprietà ottiche ed elettriche dei campioni segue quello descritto nell'articolo [25] che, a differenza di altri metodi, permette di calcolare l'indice di rifrazione $n(\lambda)$ ed il coefficiente di assorbimento $\alpha(\lambda)$ utilizzando il solo spettro di trasmissione. La schematizzazione di un film sottile depositato su un substrato trasparente è rappresentata in Fig. 4.3. Lo spessore del film è indicato con d e l'indice di rifrazione è quantificato da un numero complesso $\mathbf{n} = n - ik$, dove n rappresenta l'indice di rifrazione mentre la parte complessa k è l'*extinction coefficient*, espresso in termini del coefficiente di assorbimento attraverso l'equazione:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (4.1)$$

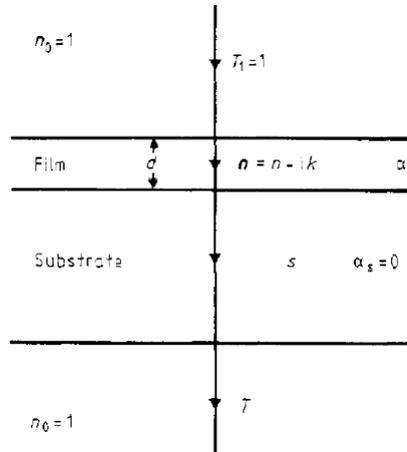


Figura 4.3: Schema di un film sottile su substrato.

Inoltre, il substrato trasparente ha uno spessore piú grande di alcuni ordini di grandezza rispetto a d , un indice di rifrazione s e un coefficiente di assorbimento α_s nullo per definizione. Poniamo infine l'indice di rifrazione dell'aria $n_0=1$.

Come si può notare da analisi SEM, lo spessore dello strato sottile può essere considerato uniforme nella sua zona centrale, dove sono state concentrate le misure. Un esempio di spettro ottenuto è mostrato in Fig.4.5: il grafico è caratterizzato dalla presenza di frange di interferenza da film sottile. Ogni volta che un fascio di luce incide su un sottile strato ad indice di rifrazione diverso, una parte dell'energia luminosa è trasmessa nel mezzo e una parte viene riflessa dalla superficie di separazione superiore; la componente trasmessa attraversa il layer e viene parzialmente riflessa dalla superficie inferiore. Questa riattraversa il mezzo fino alla superficie superiore dove viene nuovamente scomposta in un'onda trasmessa e una riflessa. Dato che il fascio primario viene fatto incidere perpendicolarmente sul campione, l'onda trasmessa e misurata dal piroelettrico risulterà la sovrapposizione di onde coerenti e sfasate di una differenza di cammino ottico pari a $2d$. Questo genera fenomeni di interferenza costruttiva e distruttiva, individuando massimi e minimi secondo l'equazione base:

$$2nd = m\lambda \quad (4.2)$$

dove m rappresenta un numero intero per i massimi e semintero per i minimi.

La trasmittanza è stata calcolata secondo la 2.1. Anch'essa risulterà una funzione complessa, e tiene conto non solo dell'assorbimento ma anche dello spettro riflesso [25]:

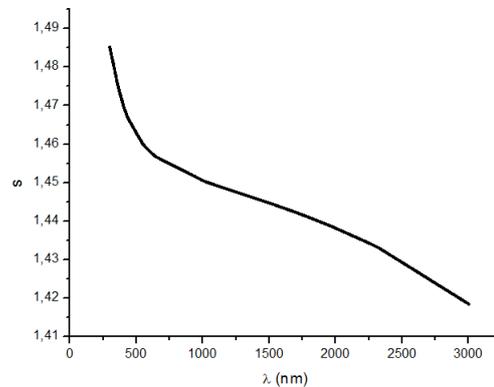


Figura 4.4: Interpolazione degli indici di rifrazione del vetro di quarzo richiesti al produttore.

$$T = T(\lambda, s, n, d, \alpha) \quad (4.3)$$

ma dato che l'indice di rifrazione del substrato è noto perché richiesto al produttore (vedi 4.4), è conveniente scrivere 4.3 in funzione di $n(\lambda)$ e $x(\lambda)$:

$$T = T(n, x) \quad (4.4)$$

con

$$x = e^{-\alpha d} \quad (4.5)$$

Lo spettro ottenuto si può suddividere in tre diverse regioni a seconda dell'assorbimento (vedi Fig. 4.5):

- *zona di forte assorbimento* (a): in questa regione l'assorbimento è massimo e la trasmittanza tende a zero. L'energia della radiazione incidente sul campione è circa uguale o superiore all' E_G del materiale e dunque viene assorbita, permettendo agli elettroni di compiere transizioni tra banda di valenza e conduzione. Una definizione esatta di questo intervallo spettrale non è facile da fornire vista la bassa intensità del segnale luminoso trasmesso dal campione. Infatti, utilizzando la *grating B*, il flusso di fotoni subisce una rapida diminuzione al di sotto dei 400 nm, fino ad annullarsi completamente intorno ai 350 nm. Questo calo drastico unito al crescente assorbimento accentua sensibilmente il rumore proveniente dalla stessa elettronica del piroelettrico o da fonti esterne, provocando fluttuazioni non collegate al fenomeno sotto studio.
- *zona di medio e debole assorbimento* (b): in questa regione l'assorbimento è diverso da zero e il flusso incidente non presenta forti fluttuazioni. La stabilità del segnale e la buona intensità del flusso incidente

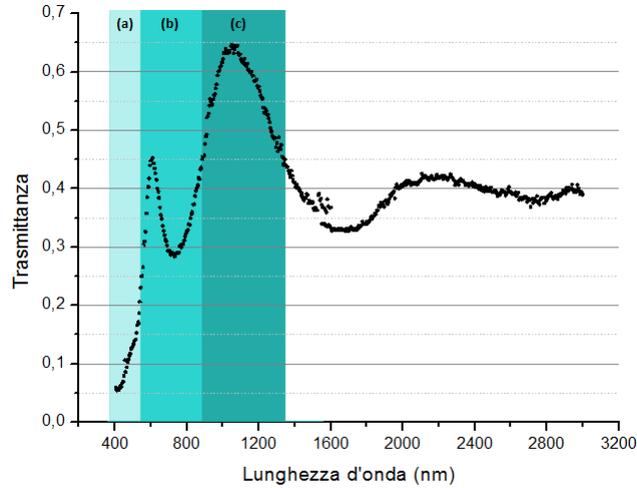


Figura 4.5: Esempio di spettro di trasmissione (campione 27_02_13_E_6h).

la rendono la zona ideale e maggiormente affidabile per l'analisi degli spettri.

- *zona trasparente (c)*: in questa regione spettrale l'assorbimento è quasi nullo e la trasmittanza massima. L'energia dei fotoni in questo intervallo è molto più bassa dell' E_G del materiale e perciò le uniche transizioni possibili sono quelle *intragap* o tra gli stati localizzati nelle code di banda, perciò la trasmittanza assume valori massimi ma comunque inferiori a 1. Inoltre si osserva che il picco a lunghezza d'onda maggiore mostra, rispetto ai precedenti, una forte diminuzione del segnale: questo fenomeno è giustificato se si analizzano le proprietà del substrato in vetro intorno ai 2000 nm. Dall'analisi condotta dalla stessa azienda produttrice Hereus, il segnale di trasmittanza si mantiene costante ad alte energie per poi calare sensibilmente.

4.2 Determinazione di $n(\lambda)$

I massimi e i minimi di interferenza di ogni spettro di trasmissione sono stati interpolati rispettivamente in due funzioni T_M e T_m [25], funzioni continue di λ , ricavate da un'interpolazione spline del terzo ordine (vedi Fig.4.6). I valori di trasmissione devono essere letti sulle curve di T_M e T_m anziché sullo spettro reale, come suggerito nell'articolo citato. La funzione spline, eseguita con il software di analisi, è ottenuta suddividendo l'intervallo in più

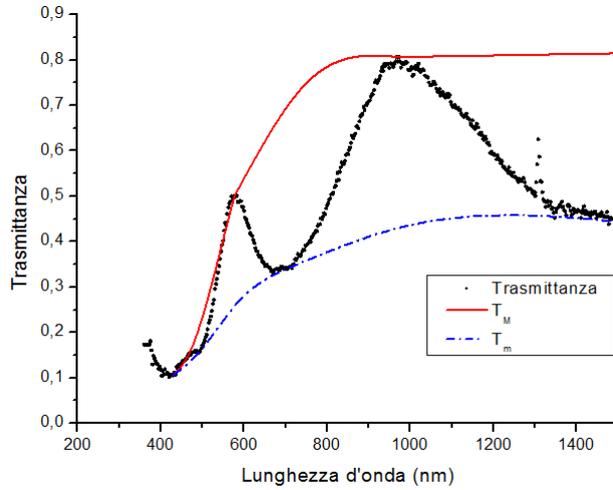


Figura 4.6: Esempio di interpolazione di massimi (T_M) e minimi (T_m) per il campione 27_02_13_C_3h.

sotto-intervalli e scegliendo per ciascuno di essi un polinomio di terzo grado, tale che due polinomi successivi non producano discontinuit  fino ai primi ordini di derivazione.   stato utilizzato questo metodo anzich  l'adattamento ad una polinomiale perch  l'errore risulta pi  basso. Nella zona a medio-basso assorbimento i valori di n sono calcolati dall'equazione:

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

dove

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (4.7)$$

e s rappresenta l'indice di rifrazione del substrato. Poich  il calcolo di n dipende dai valori di T_M e T_m , la sua incertezza   collegata alla precisione delle due interpolazioni. Per quanto riguarda la scelta dei massimi e dei minimi   stato considerato un errore percentuale dell'1%. In questo modo i valori di trasmittanza relativi ai punti adiacenti agli estremi scelti sono ampiamente contenuti all'interno delle bande di errore della curva interpolante. Nella regione di maggior interesse per la determinazione dell'*energy gap*, cio  quella a medio assorbimento, sono stati confrontati diversi tipi di interpolazioni di diversi ordini (spline cubica, spine lineare, poligonale parabolica) e lo scarto ridotto tra i loro andamenti, sempre compreso tra le bande di errore, ha dato maggior sostegno alla stima effettuata. Successivamente   stato propagato

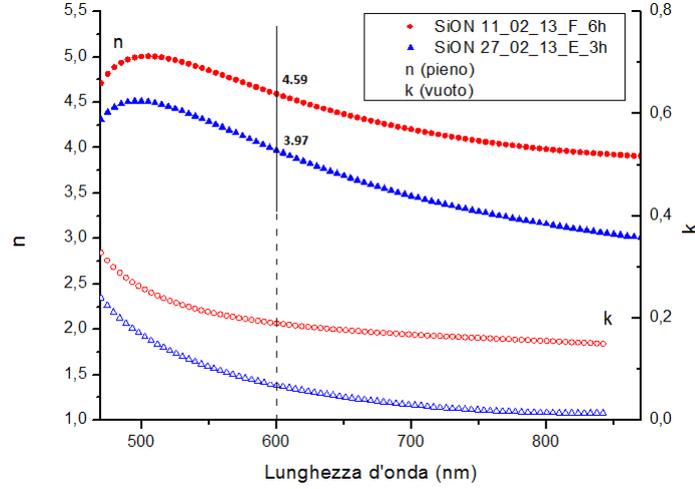


Figura 4.7: Indice di rifrazione e *extinction coefficient* di due campioni analizzati.

l'errore su n utilizzando il procedimento illustrato in appendice A, grazie al quale è stato ottenuto un errore percentuale inferiore all'1%.

4.3 Determinazione di $\alpha(\lambda)$

I valori di $n(\lambda)$ ottenuti da 4.6, sono stati utilizzati per calcolare $x(\lambda)$ (vedi 4.5) attraverso:

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3(n - s^2)} \quad (4.8)$$

dove

$$E_M = \frac{8n^2s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (4.9)$$

Conoscendo $x(\lambda)$ si è potuto calcolare $\alpha(\lambda)$ attraverso 4.8. Un errore relativo dell'1% su n genera un errore assoluto di circa 100 cm^{-1} su α [25]. Dal calcolo di $\alpha(\lambda)$ è possibile ora ottenere anche l'*extinction coefficient* $k(\lambda)$ tramite 4.1. La Fig. 4.7 mostra l'andamento dell'indice di rifrazione e dell'*extinction coefficient* di due campioni analizzati.

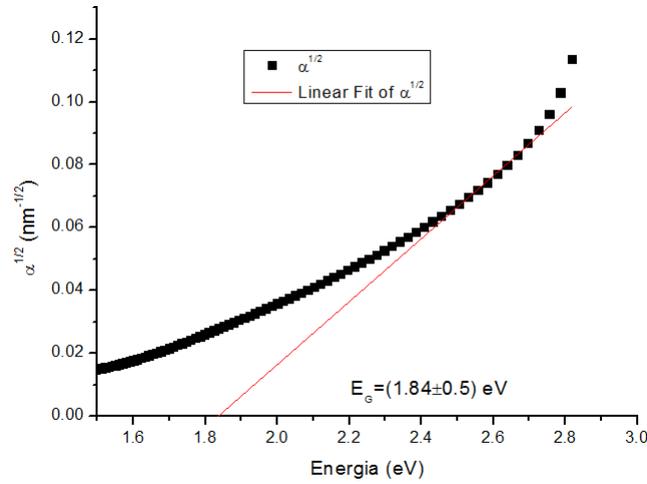


Figura 4.8: Individuazione dell'energy gap per il campione 27_02_13_E_6h

4.4 Determinazione dell' E_G

Attraverso la formula 2.6, valida per i materiali a gap indiretto, possiamo calcolare ora il valore dell' E_G . Osservando l'andamento della spettro di trasmittanza, individuiamo una regione di medio-forte assorbimento, definendo come valore soglia circa il 30% della massima trasmittanza interpolata. Su questo range di energie è stato poi effettuato un fit lineare di $\alpha^{1/2}(\lambda)$, ottenendo ad esempio il risultato mostrato in Fig. 4.8. L'intercetta della funzione rappresenta il valore di E_G . Per la stima degli errori da associare alla determinazione del *gap* sono stati presi in considerazione soprattutto gli errori sistematici di analisi, considerando trascurabili quelli relativi all'acquisizione dati. L'indeterminazione principale è collegata all'intervallo di energia su cui si è effettuato il fit lineare. Effettuando ulteriori fit su intervalli maggiori e inferiori di pochi nm, si è valutato un errore totale del 2,5%.

4.5 Discussione dei Risultati

Tutti i campioni elencati in 3.1 sono stati analizzati con il procedimento appena descritto. Come variabile di analisi principale è stata scelta la concentrazione di N_2O . Numerosi studi sul *silicon oxynitride* amorfo $a-SiO_xN_y:H$, drogato sia p che n, hanno verificato che esiste una forte dipendenza tra questo parametro e le principali proprietà ottiche dei *layer* [16]. Ad esempio, aumentando la concentrazione di N_2O in fase di deposizione, il materiale mostra una crescita quasi lineare del *gap* energetico. Come già osservato

in 2.2, questo deve essere collegato alla presenza dell'ossigeno nella struttura atomica del campione, essendo quest'ultimo l'unico elemento a registrare un aumento di concentrazione con l'aumento di diluizione di N_2O . Anche l'indice di rifrazione mostra una dipendenza con la concentrazione di N_2O : fissata una lunghezza d'onda di riferimento a 600 nm, l'indice n diminuisce linearmente all'aumentare della concentrazione. Dei campioni analizzati, sono stati selezionati dunque quelli che presentavano caratteristiche simili ma con la discriminante della concentrazione R_{N_2O} , in modo da comprenderne la dipendenza con l'ampiezza dell'*energy gap*. Successivamente sono state confrontate altre serie di campioni, in funzione della potenza di deposizione e del tempo di *annealing*.

Tabella 4.1: Valori del *gap* energetico calcolati in eV e dell'indice di rifrazione n valutato a 600 nm in funzione di R_{N_2O} .

Campione	R_{N_2O} %	E_G eV	n
27_02_13_C_3h	28,6	(1.83±0.05)	(3.83±0.04)
07_03_13_B_3h	16.7	(1.82±0.05)	(3.89±0.04)
07_03_13_C_3h	9.1	(1.80±0.05)	(4.10±0.04)
18_03_13_D_3h	43.4	(1.91±0.05)	(2.82±0.03)

Tabella 4.2: Valori del *gap* energetico calcolati in eV in funzione della potenza di deposito, con $R_{N_2O}=28.6$ %.

Campione	R_{N_2O} %	Potenza	E_G eV
27_02_13_C_3h	28.6	higher	(1.83±0.05)
27_02_13_E_3h	28.6	medium	(1.84±0.05)
27_02_13_B_3h	28.6	low	(1.88±0.05)

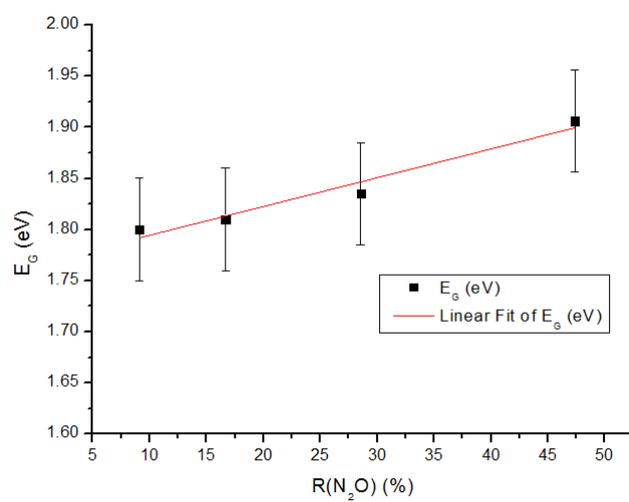
I risultati sono riassunti nelle tabelle 4.1, 4.2, 4.3. In tab. 4.1 si può notare una dipendenza lineare che lega il valore dell' E_G con la concentrazione di N_2O (vedi Fig. 4.9(a)), in accordo con i risultati già ottenuti per materiali amorfi. Ricordando quanto detto in 2.2, possiamo presupporre che sia proprio la presenza dell'ossigeno a provocare anche nei materiali cristallini un allargamento della banda energetica. Come si può osservare dalla Fig. 4.9(b), anche l'indice di rifrazione segue quanto già trovato per i campioni

Tabella 4.3: Valori del *gap* energetico calcolati in eV in funzione del tempo di *annealing*, con $R_{N_2O}=43.4\%$.

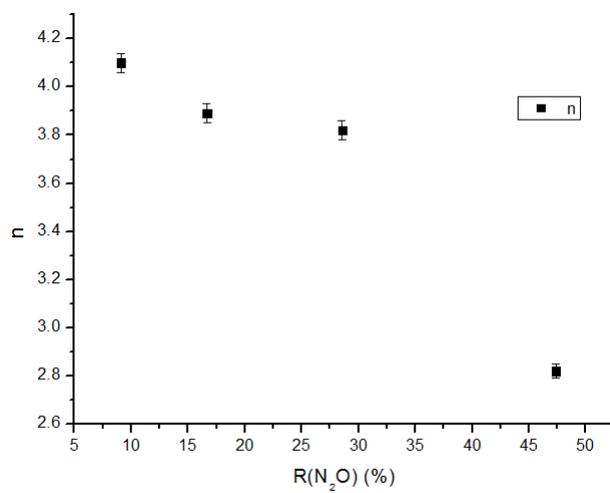
Campione	τ_{ann} h	E_G eV
18_03_13_D	0h	(1.81 ± 0.05)
18_03_13_D	3h	(1.91 ± 0.05)
18_03_13_D	6h	(1.90 ± 0.05)

amorfi. La non perfetta linearit  dell'andamento   imputabile ad altri fattori non presi in considerazione, come ad esempio il fatto che un'alta concentrazione di N_2O come quella che caratterizza alcuni campioni, possa in qualche modo riportare ad una condizione di semi-amorfizzazione i *layer*, le cui caratteristiche andrebbero dunque calcolate con metodi diversi da quelli adottati nel presente lavoro. A parit  di N_2O si pu  osservare anche una relazione con la potenza di deposito (vedi Fig. 4.10(a)): mantenendo costanti gli altri parametri, all'aumentare di questa si riscontra una leggera diminuzione dell'*energy gap*. Anche questo era gi  stato osservato per materiali amorfi [16]. In generale gli altri parametri in gioco non hanno mostrato apprezzabili correlazioni, o perch  ininfluenti ai fini della caratterizzazione ottica dei campioni cristallini o perch  gli effetti di una possibile dipendenza risultano piccoli rispetto a quelli delle altre variabili, e perci  trascurabili. Ad esempio, confrontando i valori ottici delle stesse deposizioni ma sottoposte a tempi di *annealing* diversi si notano solo piccole differenze, all'interno degli errori sperimentali. Tuttavia, l'importanza di un processo di *annealing* si evince notando che l'unico campione analizzato che non ha subito il trattamento raggiunge un *energy gap* decisamente inferiore rispetto a campioni per il resto identici (vedi Fig. 4.10(b)). Questo pu  portare a supporre che un tempo di *annealing* di tre ore sia sufficiente a cristallizzare il campione e che una cottura pi  lunga, oltre a contribuire all'aumento dei costi e dei tempi di produzione, non porti a significativi vantaggi. Tuttavia, per conoscere in maniera pi  dettagliata e univoca i contributi dei vari fattori in gioco alla determinazione del valore dell'*energy gap*, occorrerebbero analisi *post annealing* per indagarne ulteriormente la natura dal punto di vista dei legami. In ogni caso, la possibilit  di poter gestire tramite un unico parametro come la concentrazione di N_2O in fase di deposito sia l'ampiezza dell'*energy gap* che l'indice di rifrazione n dei *layer*, apre importanti prospettive di utilizzo del nc-SiO_xN_y:H come emettitore in celle ad eterogiunzione HIT o come strato di rivestimento con propriet  antiriflettenti, senza rinunciare alle buone

caratteristiche conduttive e minimizzando le conseguenze degradanti dovuti all'effetto *Staebler-Wronski*.

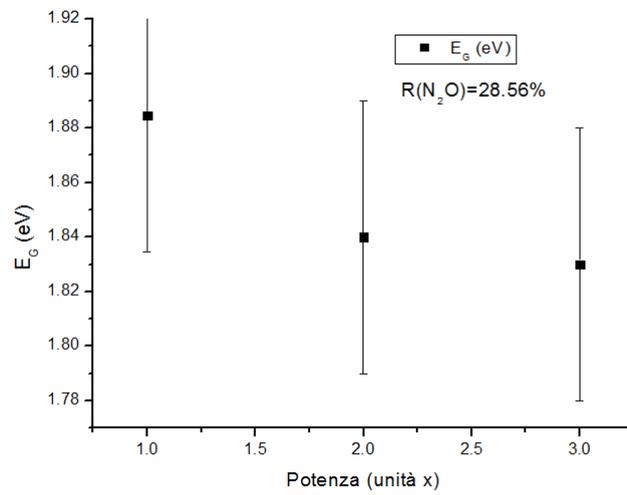


(a)

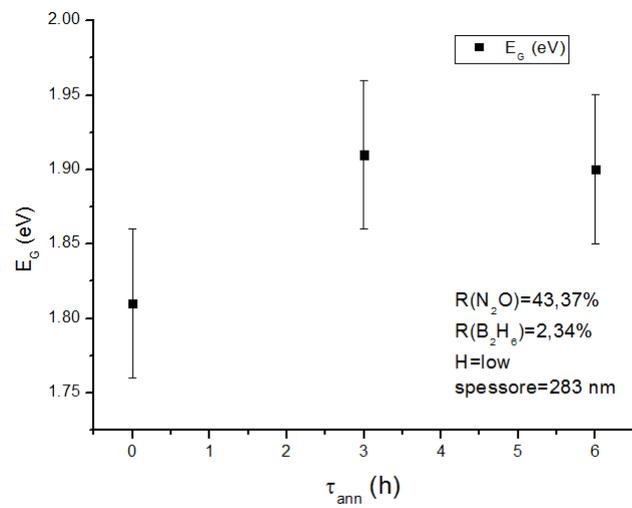


(b)

Figura 4.9: (a) *Energy gap* e (b) indice di rifrazione in funzione della concentrazione di N_2O .



(a)



(b)

Figura 4.10: *Energy gap* in funzione della potenza di deposizione e del tempo di *annealing*.

Capitolo 5

Conclusioni

Nel presente elaborato sono state analizzate le principali proprietà ottiche di campioni nanocristallini di *silicon oxynitride* idrogenati ($\text{nc-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$), depositati su substrati di vetro. L'analisi è stata condotta in relazione alle proprietà atomiche e ai parametri di deposizione dei campioni, per testarne le potenzialità di impiego in tecnologie fotovoltaiche, ad esempio come emettitori sottili in celle ad eterogiunzione. Le celle ad eterogiunzione basate sul silicio amorfo idrogenato hanno raggiunto negli ultimi anni un buon livello di efficienza ad un costo ridotto, ma la struttura poco cristallina delle sue componenti genera controproducenti fenomeni di assorbimento parassita. In quest'ottica, sono state condotte misurazioni di trasmittanza su una serie di campioni $\text{nc-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ depositate tramite PECVD a 300°C , indagando soprattutto la correlazione tra concentrazione di N_2O in fase di deposizione e le principali proprietà ottiche del campione. Il range di indagine era compreso tra 0,4 e 4 eV (successivamente ristretto alle alte energie), con l'apparato strumentale descritto in 3.3. Dagli spettri ottenuti si sono calcolati indici di rifrazione e coefficienti di assorbimento, tramite il metodo presentato in [25], e i valori dell'*energy gap* (tabelle 4.1, 4.2, 4.3). I valori dell'*energy gap* risultano in buon accordo con quanto già osservato per analoghi campioni in struttura amorfa, analizzati presso l'Università di Costanza. I valori del *gap* energetico e dell'indice di rifrazione calcolata a 600 nm seguono infatti una dipendenza quasi lineare con la concentrazione di N_2O , e quindi con la presenza di ossigeno nella struttura atomica. Anche l'importanza di un trattamento *annealing* di almeno 3 ore successivo alla deposizione risulta confermata per garantire un buon livello di cristallinità dei campioni. Gli alti valori dell'*energy gap* e la struttura nanocristallina rendono dunque $\text{nc-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ un ottimo materiale per la costruzione di celle fotovoltaiche ad eterogiunzione. Infatti il suo utilizzo come emettitore, da un lato limiterebbe gli assorbimenti parassiti, dall'altro migliorerebbe la conducibilità dei contat-

ti incrementando quindi la corrente di cortocircuito e l'efficienza della cella. Infine, la dipendenza lineare dell'indice di rifrazione con la diluizione di N_2O implica la possibilità di regolare e minimizzare gli effetti di riflessione in un certo range ottico, conferendo al materiale esaminato buone prospettive per applicazioni antiriflettenti.

Appendice A

Propagazione degli errori

Incertezza sull'energia dei fotoni in uscita dal monocromatore. Dalle considerazioni fatte nella sezione 3.3.3 risulta impossibile individuare e isolare con infinita precisione un'unica lunghezza d'onda tramite monocromatore. L'errore é determinato dalla larghezza delle fenditure del monocromatore secondo la formula

$$\delta\lambda(nm) = 1.96\delta w(mm) \quad (\text{A.1})$$

dove δw rappresenta proprio l'ampiezza delle fenditure nella situazione sperimentale adottata e 1.96 é un parametro fornito dal costruttore [26]. L'incertezza sulla lunghezza d'onda si ripercuote sull'energia secondo:

$$\delta E = \frac{hc}{\lambda^2}\delta\lambda(eV) \quad (\text{A.2})$$

Errore sulla determinazione dell'indice di rifrazione n . La propagazione degli errori é stata eseguita sulle formule 4.6 e 4.5 senza tenere conto dell'incertezza associata all'indice del substrato s fornito dal produttore, considerata trascurabile rispetto a quelle dell'interpolazione di T_M e T_m . Le formule per N e n , definite in 4.7 e 4.6, sono:

$$\delta N(\lambda) = 2s \left(\frac{\delta T_M(\lambda) + \delta T_m(\lambda)}{\delta T_M(\lambda) - \delta T_m(\lambda)} + \left(\frac{\delta T_M(\lambda)}{T_M(\lambda)} + \frac{\delta T_m(\lambda)}{T_m(\lambda)} \right) \right) N(\lambda) \quad (\text{A.3})$$

e

$$\delta n = \frac{dn}{dN}\delta N = \frac{(N + (N^2 - s^3)^{1/2})^{-1/2}}{2} \left(1 + \frac{N}{N^2 - s^2} \right) \quad (\text{A.4})$$

Bibliografia

- [1] Arnulf Jager-Waldau. Pv status report 2013. <http://iet.jrc.ec.europa.eu/remea/pv-status-report-2013>, 2013.
- [2] National Center for Photovoltaics. Research cell efficiency records. <http://www.nrel.gov/ncpv/>, 2013.
- [3] Antonio Luque and Steven Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. 2003.
- [4] Alessia Le Donne, Maurizio Acciarri, and Simona Binetti. L'energy down-shifting per aumentare l'efficienza delle celle. *PV Technology*, 39:2, 2010.
- [5] Council European Parliament. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC, 2009.
- [6] Energy Information Administration. Direct Federal Financial Interventions and Subsidies in Energy in Fiscal Year 2010, 2012.
- [7] M. Reking I.T. Theoglitis M. Papoutsi G. Masson, M. Latour. Global market outlook for photovoltaics 2013-2017, 2013.
- [8] International Energy Agency. Solar Energy Perspectives, Renewable Energy Technologies. http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Solar_Energy_Perspectives2011.pdf, 2011.
- [9] C. Štrumpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Švrček, C. del Cañizo, and I. Tobias. Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency, an overview of available materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(4):238 – 249, 2007.
- [10] V. Badescu et al. *Journal of Applied Physics*, volume 102. 2007.

-
- [11] M.J. Kerr. Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cell, 2002.
- [12] Alicia W. Cohn, Alina M. Schimpf, Carolyn E. Gunthardt, and Daniel R. Gamelin. Size-dependent trap-assisted auger recombination in semiconductor nanocrystals. *Nano Letters*, 13(4):1810–1815, 2013.
- [13] Arthur H. Edwards. Interaction of h and h_2 with the silicon dangling orbital at the (111) si/sio_2 interface. *Phys. Rev. B*, 44:1832–1838, 1991.
- [14] R.C. Ross and J. Jaklik. Plasma polymerization and deposition of amorphous hydrogenated silicon from rf and dc silane plasmas. *Journal of Applied Physics*, 55(10):3785–3794, 1984.
- [15] J. P. Kleider, A. S. Gudovskikh, and P. Roca i Cabarrocas. Determination of the conduction band offset between hydrogenated amorphous silicon and crystalline silicon from surface inversion layer conductance measurements. *Applied Physics Letters*, 92(16), 2008.
- [16] Nils Brinkmann, Daniel Sommer, Gabriel Micard, Giso Hahn, and Barbara 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(0):180 – 188, 2013.
- [17] Daniel Sommer, Nils Brinkmann, Gabriel Micard, Giso Hahn, and Barbara Terheiden. Electrical, optical and structural investigations of low-temperature PECV-Deposited hydrogenated amorphous silicon-oxynitride films for surface passivation of crystalline silicon solar cells. *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pages 879–882, 2010.
- [18] H. Plagwitz. Surface passivation of crystalline silicon solar cells by amorphous silicon films, 2007.
- [19] Z.C. Holman, A. Descoeurdes, L. Barraud, F.Z. Fernandez, J.P. Seif, S. De Wolf, and C. Ballif. Current losses at the front of silicon heterojunction solar cells. *Photovoltaics, IEEE Journal of*, 2(1):7–15, 2012.
- [20] M.P. Dos Santos L.J. Meng. *Thin Solid Films 226*, volume 22. 1993.
- [21] A.A. Küssler T. Uustare V. Sammelselg J. Aarik, A. Aidia. *Thin Solid Films 305*. Number 270. 1997.

-
- [22] S. Dawue et al., editor. *Proc. 29th IEEE PVSC*, 2002.
- [23] D. Batzner C. Guerin M. Kobas B. Mendes B. Strahm M. Tesfai G. Wahli A. Buechel A. Descourdes G. Choong R. Bartlome L. Barraud F. Zicarelli P. Bole L. Fesquet J. Damon-Lacoste S. De Wolf D. Lachenal, Y. Andraut and C. Ballif. High efficiency silicon heterojunction solar cell activities in neuchatel, switzerland. 2010.
- [24] Stanford Research. *Lock-in amplifier manual*, 2006.
- [25] R Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16(12):1214, 1983.
- [26] *Guide for spectroscopy. Optical processes in semiconductors*, 2010.