

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI
BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE
Corso di Laurea in Fisica

Studio di proprietà ottiche di SiON
con simulazioni software

Relatore:
Prof.ssa Daniela Cavalcoli

Presentata da:
Michele Veronesi

Correlatore:
Dott.ssa Martina Perani

Sessione II
Anno Accademico 2014/2015

Sommario

Il concetto di cella a eterogiunzione in silicio ha portato allo sviluppo di dispositivi in grado di convertire oltre il 25% dello spettro solare. Il raggiungimento di alte efficienze di conversione è dovuto alla ricerca nel campo dei vari strati a base di silicio cristallino, amorfo e nanocristallino impiegati per formare le giunzioni. In particolare, lo studio e l'ottimizzazione dello strato di emettitore in silicio amorfo o nanocristallino insieme all'inserimento di uno strato amorfo intrinseco passivante, ha permesso la realizzazione di celle con alte tensioni di circuito aperto. Questi materiali contengono tuttavia dei difetti legati alla struttura amorfa, che compromettono le prestazioni dei dispositivi abbassandone la corrente di cortocircuito. Una possibile soluzione al problema può essere ottenuta formando composti che incorporano elementi come azoto e ossigeno e aumentando il grado di cristallinità del materiale con un processo di *annealing*. In questa tesi viene studiato l'energy gap di campioni di Silicon Oxynitride ($\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$) in funzione delle diverse condizioni di crescita e di annealing attraverso il programma di simulazione spettroscopica Optical.

Indice

1	Energia Solare	5
1.1	Celle Solari	5
1.1.1	Parametri esterni della cella solare	6
1.2	Eterogiunzione con layer intrinseco	8
1.2.1	Stato attuale della ricerca	10
1.2.2	Commercializzazione	11
1.3	Silicio amorfo idrogenato	11
1.3.1	Struttura atomica	12
1.3.2	Struttura elettronica	13
1.4	Composti di Si O N	14
2	Processi ottici	17
2.1	Interferenza da film sottile	17
2.2	Assorbimento	18
2.2.1	Determinazione del coefficiente di assorbimento	20
2.3	Optical	21
2.3.1	Effetto dello spessore	21
2.3.2	Effetto della rugosità	22
2.3.3	Effetto della cristallinità	23
2.4	Determinazione dell'energy gap	25
3	Analisi dei dati	27
3.1	Silicon Oxynitride	27
3.1.1	Film intrinseci	27
3.1.2	Film drogati	28
3.2	Campioni analizzati	29
3.3	Spettri di riflessione e trasmissione	29
3.3.1	Parametri di Optical	29
3.3.2	Simulazioni	31
3.4	Coefficienti di assorbimento e energy gap	34

4 Conclusioni	37
Bibliografia	39

Elenco delle figure

1	Produzione annuale di moduli fotovoltaici per regione e installazione cumulativa globale	1
2	Progresso della ricerca nell'efficienza dei dispositivi fotovoltaici	2
3	Produzione annuale di moduli fotovoltaici per tecnologia	3
1.1	Caratteristica tensione corrente di una giunzione p-n al buio e illuminata	6
1.2	Distribuzioni di irradianza spettrale esterna, globale e diretta	8
1.3	Struttura di una cella HIT	9
1.4	Cella Panasonic HIT a retrogiunzione	10
1.5	Densità degli stati in un semiconduttore amorfo	11
1.6	Funzione di distribuzione radiale ridotta per a-Si:H	12
1.7	Coefficiente di assorbimento del a-Si:H in funzione dell'energia	14
2.1	Intensità di energia riflessa e trasmessa in un sistema con riflessioni multiple	19
2.2	Spettro R , T e $T/(1 - R)$ per un campione di a-Si:H	20
2.3	Spettri di riflessione e trasmissione simulati del a-Si al variare dello spessore	21
2.4	Spettri di riflessione e trasmissione simulati del a-Si al variare della rugosità	22
2.5	Spettri di riflessione e trasmissione simulati del a-Si e c-Si a confronto e a concentrazioni di cristallinità diverse	23
2.6	Andamento di α con l'energia nella regione di assorbimento lineare per a-Si e c-Si a confronto	24
3.1	Andamento dell'energy gap e della vita media dei portatori di carica in funzione della concentrazione di N_2O	28
3.2	Andamento delle concentrazioni di azoto, ossigeno, boro e fosfina e della conduttività con la concentrazione di N_2O	28
3.3	Indici di rifrazione e coefficienti di estinzione sperimentali e calcolati	30

3.4	Indici di rifrazione e coefficienti di estinzione in funzione della concentrazione di N_2O	30
3.5	Spettri di riflessione e trasmissione del campione 27_02_14_D sperimentali	32
3.6	Spettri di riflessione e trasmissione del campione 27_02_14_D simulati	33
3.7	Tauc plot e andamento di α con l'energia nella regione di assorbimento lineare per il campione 27_02_14_D	35
3.8	Andamento degli energy gap in funzione del tempo di annealing per concentrazioni diverse di B_2H_6 e N_2O	36

Elenco delle tabelle

1.1	Sviluppo dei parametri della cella Panasonic HIT	10
3.1	Parametri di deposizione e spessore dei campioni analizzati . .	29
3.2	Parametri utilizzati nelle simulazioni	31
3.3	Energy gap	34

Introduzione

Lo sviluppo dell'energia solare è legato ai costi di produzione e all'efficienza di conversione. L'andamento di questi due fattori è strettamente connesso alla ricerca e al perfezionamento di nuovi materiali e al miglioramento delle tecnologie di deposizione. Il successo globale del fotovoltaico come risorsa energetica di massa dipende dal connubio tra le scienze dei materiali e la produzione economica di scala.

Il grafico in Fig. 1a evidenzia la crescita della produzione di pannelli fotovoltaici nelle forti economie emergenti, quali Cina e Taiwan, mentre la distribuzione degli impianti, in Fig. 1b, vede la maggiore concentrazione in Europa.

Le celle al silicio cristallino sono quelle che da più tempo vengono studiate e che occupano il più ampio spazio sul mercato. Il loro sviluppo a livello di ricerca, assieme a quello di tutte le altre tecnologie fotovoltaiche, viene riportato in Fig. 2. L'avvicinamento al limite teorico del 31% [3] assieme al costo delle materie prime ha portato alla ricerca di nuove strutture a multi-

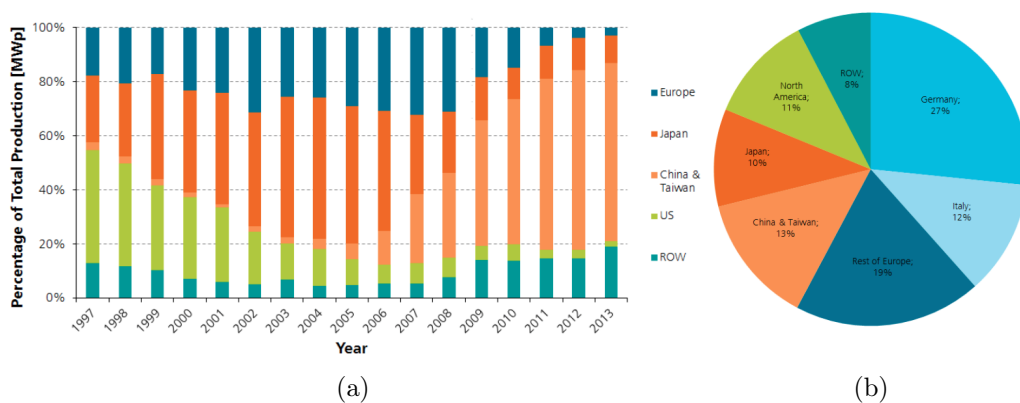


Figura 1: Produzione annuale di moduli fotovoltaici per regione (in megawatt di picco) (a) e installazione cumulativa globale (fino al 2013) (b) [1]

Best Research-Cell Efficiencies

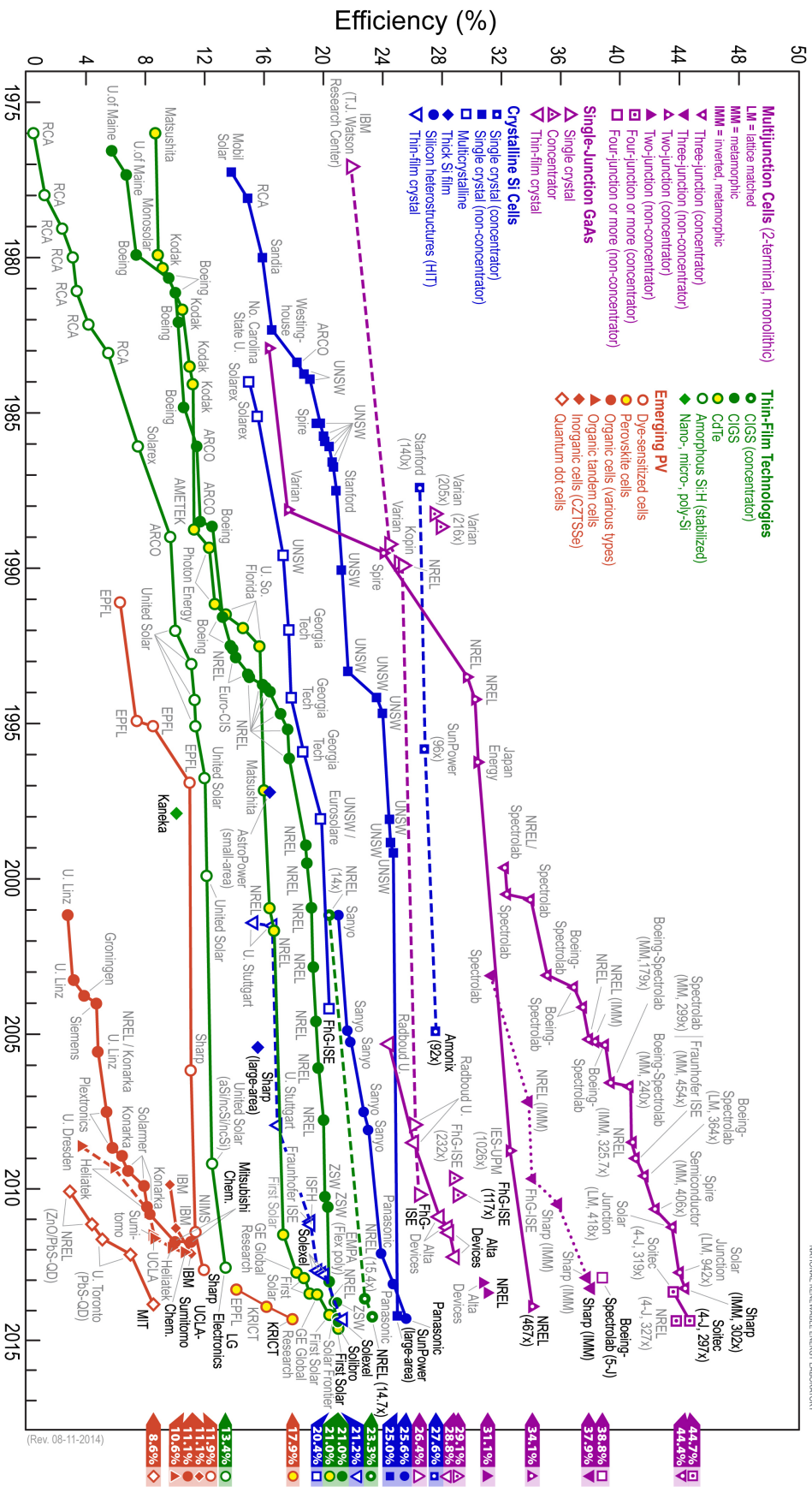


Figura 2: Progresso della ricerca nell'efficienza dei dispositivi fotovoltaici [2]

giunzione e film sottili con limiti di efficienza superiori e costi di produzione ridotti, rispettivamente.

Ulteriori strade che sono state aperte oltre i semiconduttori sono l'impiego di sistemi di concentrazione, dove l'aumento di efficienza viene risolto con ottiche esterne, e l'utilizzo di materiali organici a bassissimo costo (basse temperature, basse pressioni e materie prime estremamente economiche).

La figura 3 indica la distribuzione delle tecnologie fotovoltaiche per produzione energetica annua, confermando la prevalenza di quelle che utilizzano substrati di silicio cristallino ed evidenziando una sottile fascia di mercato, attorno al 10%, occupata dalle tecnologie a film sottile.

Una soluzione energetica efficiente deve restituire durante la sua vita una quantità di energia superiore a quella che l'ha prodotta. Il tempo necessario perché ciò avvenga è quantificato dall'*Energy Payback Time* (EPBT), che è dipendente dalla posizione geografica, oltre che dalla tecnologia, e può variare da 2.5 a 1.5 anni e anche meno tra il nord e il sud dell'Europa per i sistemi al silicio cristallino [1]. Un impianto del genere con una durata della vita di 20 anni può quindi arrivare a produrre fino a venti volte l'energia richiesta per la sua realizzazione. La ricerca di materiali avanzati e nuove strutture ha l'obiettivo di ridurre l'EPBT e di aumentare la durata della vita di questi dispositivi.

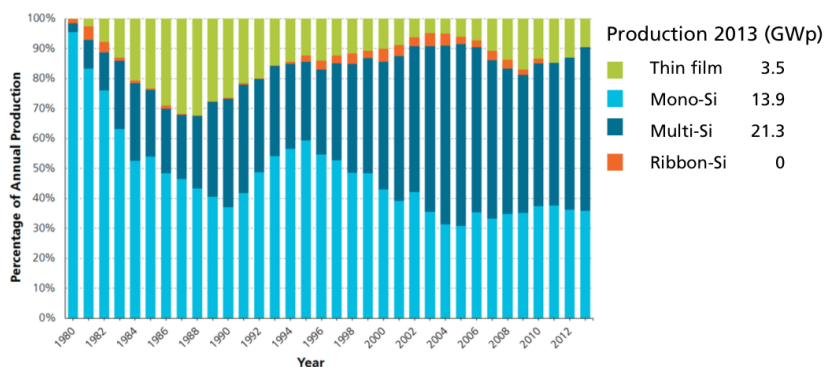


Figura 3: Produzione annuale di moduli fotovoltaici per tecnologia (in percentuale di MWp prodotti) [1]

Capitolo 1

Energia Solare

Per cominciare vengono illustrati i principi di funzionamento della cella solare e i parametri che la caratterizzano. Viene descritta una particolare struttura con lamine intrinseche in grado di offrire un'alta efficienza di conversione. Infine vengono recensite le proprietà ottiche e strutturali del silicio amorfo idrogenato, il materiale impiegato nella costruzione di questi apparati.

1.1 Celle Solari

La cella solare è un dispositivo in grado di trasformare la radiazione solare in energia elettrica. Quando la luce del sole raggiunge un materiale, essa può essere assorbita promuovendo un elettrone in uno stato eccitato. Se questo elettrone viene fatto circolare in un circuito esterno, esso potrà dissipare la propria energia fornendo potenza elettrica.

I materiali privilegiati per questo processo sono i semiconduttori, i quali assorbono fotoni con energia almeno pari all'ampiezza della zona proibita (*energy gap*) creando coppie lacuna-elettrone. Questi portatori di carica hanno vita e lunghezza di diffusione finita, poiché incontrandosi si ricombinano. Risulta allora necessario separare i due tipi di portatori e raccogliarli nel circuito.

La separazione avviene attraverso una giunzione p-n. Due materiali drogati diversamente, uno con un eccesso di impurità di tipo p (elementi con un elettrone in meno per completare i legami del reticolo cristallino, che creano lacune) e l'altro di tipo n (un elettrone in più, elettroni liberi), posti a contatto, danno luogo a una regione in cui i portatori, ricombinandosi, lasciano le impurità ionizzate scoperte. Questa zona di carica spaziale, posta all'interfaccia dei due semiconduttori, presenta un campo elettrico interno, in grado di allontanare le coppie fotogenerate. Gli elettroni vengono spinti

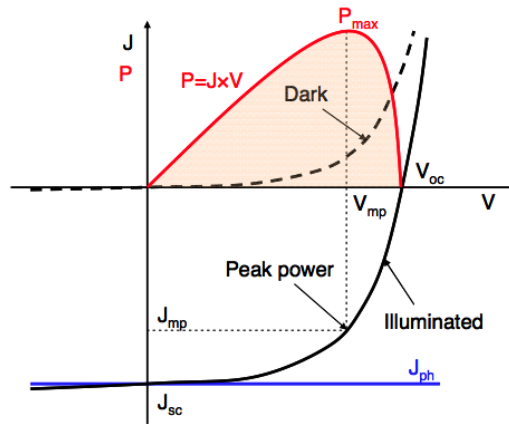


Figura 1.1: Caratteristica tensione corrente di una giunzione p-n al buio e illuminata [4]

nella regione drogata n, dove per l'alta concentrazione di impurità donatrici presentano una conduttività elevata, analogamente le lacune nella regione p.

1.1.1 Parametri esterni della cella solare

Come mostrato in Fig. 1.1, la caratteristica tensione-corrente per una giunzione illuminata (*illuminated*) differisce da quella al buio (*dark*) per una densità di corrente fotogenerata J_{ph} . Quando la giunzione è a circuito aperto, una corrente di ricombinazione si oppone a quella fotogenerata restituendo una corrente totale nulla. La corrente di ricombinazione risulta in un abbassamento della barriera di potenziale nella zona di carica spaziale e il manifestarsi di una differenza di potenziale V_{oc} ai capi della giunzione. Quando la giunzione è cortocircuitata, la corrente fotogenerata contribuisce sostanzialmente alla densità corrente J_{sc} che fluisce nel circuito esterno.

La caratteristica tensione-corrente definisce alcuni parametri fondamentali per valutare le prestazioni di una cella solare:

- La densità di corrente di corto circuito, J_{sc} , è la massima corrente che può essere erogata dalla cella e coincide, per una giunzione ideale, con la corrente fotogenerata. Essa dipende dallo spettro della luce incidente. Il valore massimo dipende inoltre fortemente dalle proprietà ottiche (assorbimento e riflessione) dei materiali che formano la giunzione.
- La tensione a circuito aperto, V_{oc} , è la massima tensione che il dispositivo può fornire. Un'analisi teorica delle correnti a circuito aperto

porta a un'espressione per V_{oc} [4]:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) \quad (1.1)$$

dove J_0 è la densità di corrente di saturazione inversa. J_0 dipende dal tasso di ricombinazione e può variare di ordini di grandezza. V_{oc} dipende quindi in modo cruciale dai meccanismi di ricombinazione.

- Si definisce il *fill factor*, FF , come rapporto tra la massima potenza (P_{max} , in corrispondenza di J_{mp} e V_{mp}) e il prodotto fra la massima tensione e la massima corrente

$$FF = \frac{J_{mp}V_{mp}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (1.2)$$

Un'analisi teorica dei meccanismi di trasporto in un diodo ideale porta all'espressione

$$FF = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0.72)}{v_{oc} + 1} \quad (1.3)$$

in funzione della tensione normalizzata $v_{oc} = \frac{q}{nkT}V_{oc}$, dove n , fattore di idealità, fornisce una misura di quanto il dispositivo si scosta dal comportamento di una giunzione ideale. Alti tassi di ricombinazione portano alla diminuzione di FF attraverso n . FF decresce inoltre in presenza di resistenze parassite.

- L'efficienza, η , è definita come il rapporto tra la potenza massima generata e la potenza incidente P_{in} , da cui

$$\eta = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \quad (1.4)$$

In pratica, la struttura più semplice di una cella solare è costituita da uno strato di silicio cristallino (*bulk*) leggermente drogato n, spesso circa 200 μm , con la funzione di assorbire la radiazione incidente, e da due strati di silicio di spessore minore di 10 nm (*layer*) drogati p ed n, posti rispettivamente sulla faccia superiore ed inferiore dell'assorbitore, con la funzione di formare le giunzioni (eterogiunzioni nel caso di layer di silicio amorfo ed omogiunzioni nel caso di silicio cristallino). In una cella al silicio a eterogiunzione, l'utilizzo di layer con energy gap più grandi del bulk di silicio cristallino permette di minimizzare l'iniezione di portatori minoritari negli strati fortemente drogati [4] (dove si ricombinerrebbero, non contribuendo alla corrente fotogenerata) e consente la trasmissione di una maggiore quantità di fotoni allo strato assorbitore.

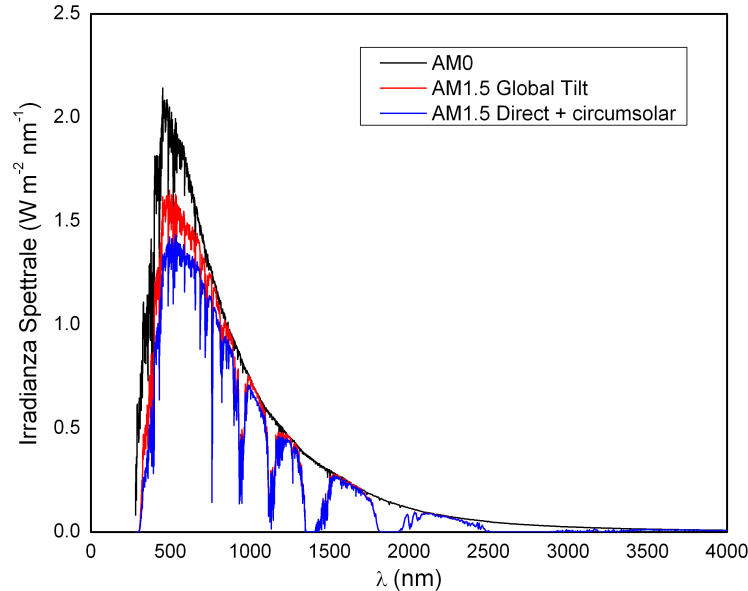


Figura 1.2: Distribuzioni di irradianza spettrale esterna, globale e diretta [5]

La misura delle prestazioni delle celle solari avviene sotto lo spettro di riferimento standard AM1.5, rappresentato in Fig. 1.2, globale per i pannelli piani (*Global tilt*, tiene conto della componente diffusa dal cielo e dal terreno) e diretto per i dispositivi con sistemi di concentrazione della luce (*Direct+circumsolar*, solo la componente proveniente dal sole). Attualmente i due spettri di riferimento standard sono incorporati nel documento ASTM G173-03 (2012). Le celle per applicazioni aerospaziali vengono invece caratterizzate con lo spettro fuori dall'atmosfera AM0, ricavato dai dati dal satellite, missioni spaziali e telescopi solari e codificato nel documento ASTM E490-00a (2014).

1.2 Eterogiunzione con layer intrinseco

La cella a eterogiunzione HIT (*Heterojunction with Intrinsic Thin-Layer*), rispetto alle classiche celle a eterogiunzione a-Si/c-Si, presenta un sottile strato di silicio amorfo intrinseco i(a-Si) tra la base cristallina drogata n e l'emettitore amorfo drogato p. Questo layer sottile ha dimostrato di migliorare le caratteristiche della giunzione, abbassando la corrente di saturazione

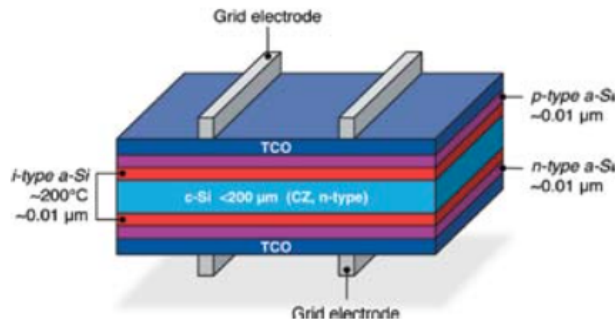


Figura 1.3: Struttura di una cella HIT [3]

inversa, e riducendo quindi la probabilità di ricombinazione dei portatori [6]. Questo effetto è chiamato passivazione. Come le altre celle a eterogiunzione, presenta il vantaggio sulle celle a omogiunzione cristalline di essere depositata a temperature basse ($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$) e la possibilità di utilizzare materiali economici come il silicio Czochralski (CZ Si).

All'unità base della cella HIT sono stati apportati ulteriori accorgimenti e la sua architettura (schematizzata in Fig. 1.3) è stata estesa per raggiungere una migliore efficienza. La testurizzazione della superficie del silicio cristallino (una superficie frastagliata) permette una migliore cattura della luce, mentre l'utilizzo sul lato opposto all'emettitore di una struttura HIT con silicio amorfo drogato n assieme a un metallo altamente riflettente (*back surface field*) abbassa la velocità di ricombinazione e alza la riflettanza posteriore [7]. Sopra l'emettitore viene poi depositato uno strato di ossido conduttore trasparente (*Transparent Conductive Oxide*, TCO) e gli elettrodi. Il dispositivo non presenta degradazione per esposizione alla luce, mentre subisce un minor calo di efficienza all'aumentare della temperatura (dovuto alla alta V_{oc}) rispetto alle celle a omogiunzione al silicio cristallino [7]. La buona stabilità ne permette il funzionamento all'aperto.

Gli sforzi di miglioramento della cella HIT sono stati concentrati nel tempo principalmente su tre fronti [8, 9]:

- Migliorare le proprietà della giunzione. Per aumentare V_{oc} sono state sviluppate tecnologie in grado di preparare superfici pulite di c-Si prima del processo di deposizione e sono state migliorate le condizioni di deposizione per ottenere film di a-Si:H di alta qualità e ridurre i danni termici e dovuti al plasma sul c-Si.
- Ridurre le perdite dovute a riflessione e assorbimento, attraverso composti ad ampio gap a base di silicio amorfo idrogenato (quali a-SiC:H) e deposizione di TCO con alta mobilità dei portatori. Ciò ha portato

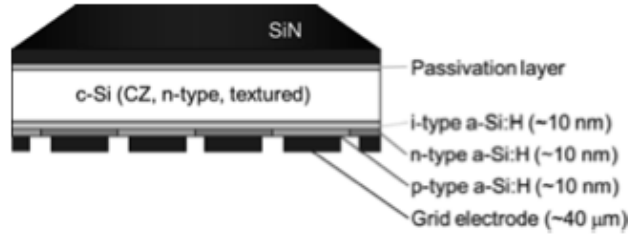


Figura 1.4: Cella Panasonic HIT a retrogiunzione [11]

ad un aumento di efficienza nelle basse e alte lunghezze d'onda e ad una più alta I_{sc} .

- Allargamento dell'area effettiva con elettrodi più fini, contemporaneamente ad un abbassamento della resistività, per alzare I_{oc} e FF ulteriormente. Risulta perciò fondamentale alzare l'*aspect ratio* (rapporto fra la dimensione più lunga e più corta della sezione trasversale) attraverso i parametri di stampa della griglia di elettrodi.

1.2.1 Stato attuale della ricerca

Attualmente (2014) il record di efficienza è stato attestato al 25.6% per la cella Panasonic HIT a giunzione posteriore [10, 11], rappresentata in Fig. 1.4. La griglia è stata spostata sul retro della cella sopra una struttura di layer di a-Si:H drogati p o n, con gli elettrodi applicati su entrambi i tipi di silicio. Il TCO è stato rimpiazzato da uno strato di SiN e layer passivanti. Rispetto al precedente traguardo (2013), ottenuto con griglia sul lato superiore, è stata sostanzialmente incrementata la corrente di corto circuito a fronte di una lieve riduzione di V_{oc} e del fill factor (si veda Tabella 1.1). Si noti inoltre l'elevata dimensione (143.7 cm^2) della cella con cui è stato ottenuto il record.

Anno	Efficienza %	Area (cm^2)	Spessore (μm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF %
2013	24.7	101.8	98	0.750	39.5	83.2
2014	25.6	143.7	150	0.740	41.8	82.7

Tabella 1.1: Sviluppo dei parametri della cella Panasonic HIT [11]

1.2.2 Commercializzazione

Dall'entrata sul mercato nel 1997 dei moduli Sanyo HIT 170 W (efficienza di cella 16.4%, modulo 14.4%) [12], si è arrivati oggi alla produzione di pannelli con 22.0% di efficienza di cella e 19.4% di modulo, per una potenza massima di 245 W [13]. I principali vantaggi di questa tecnologia, che hanno portato ad un ampio sviluppo industriale, sono l'alta efficienza e l'ottima caratteristica di temperatura. Il basso coefficiente di temperatura ($-0.29\%/^{\circ}\text{C}$ di potenza massima per HIT-N245, HIT-N240) garantisce infatti una maggiore produzione di potenza annua. Le basi di silicio sottili permettono inoltre un risparmio di materie prime e i processi a bassa temperatura riducono l'energia di fabbricazione.

1.3 Silicio amorfo idrogenato

La principale caratteristica dei semiconduttori amorfi è il disordine a lungo raggio [14]. Mentre atomi vicini formano legami covalenti simili, per numero e per lunghezza e angolo di legame, a quelli presenti nella fase cristallina (ordine a corto raggio), a grandi distanze, la probabilità in funzione dello spazio di trovare un atomo rispetto a un altro (funzione di distribuzione di coppia) non risulta più essere marcata per intervalli definiti e trascurabile altrove.

La struttura elettronica di un semiconduttore è determinata dall'ordine a corto raggio. L'assenza di periodicità dettata dal disordine risulta in una piccola perturbazione della struttura a bande, dando luogo a code della funzione densità degli stati (*band tails*, vedi Fig. 1.5), che si estendono nella zona proibita. Esse rappresentano stati con funzione d'onda localizzata, che a basse temperature non contribuiscono alla conduzione. Il discrimine fra

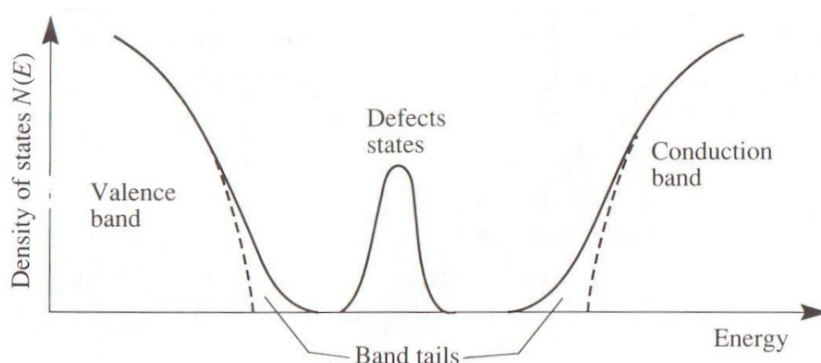


Figura 1.5: Densità degli stati in un semiconduttore amorfo [14]

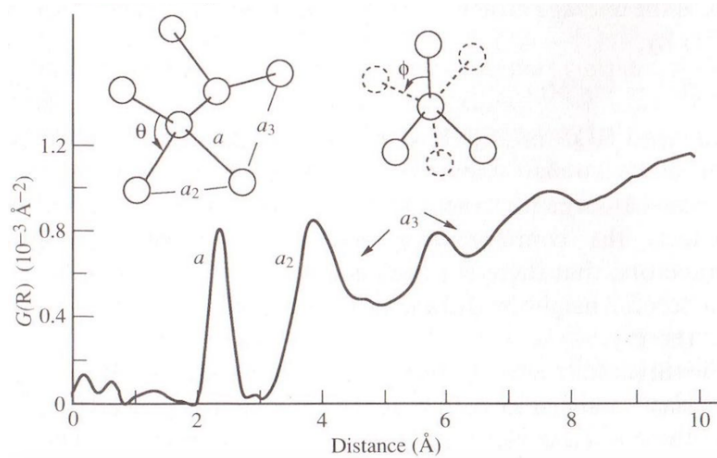


Figura 1.6: Funzione di distribuzione radiale ridotta per a-Si:H [14]

stati estesi (che contribuiscono alla conduzione) e stati localizzati è delineato dal *mobility edge*, sotto il quale allo zero assoluto gli elettroni non conducono. Ulteriore effetto del disordine è l'abbassamento della mobilità dei portatori per *scattering*.

La presenza di difetti di coordinazione (numero di legami in eccesso o in difetto) all'interno del reticolo disordinato continuo, provoca la rottura dei legami, con la formazione di legami pendenti (*dangling bonds*) e la conseguente manifestazione di stati dentro la zona proibita (*defect states*), responsabili della ricombinazione.

1.3.1 Struttura atomica

Lo scattering di raggi X e neutroni permette di determinare la funzione di distribuzione radiale (la densità atomica media a una distanza r da un qualsiasi atomo), la quale fornisce informazioni sull'ordine a corto raggio dei legami fra atomi di silicio. In Fig. 1.6 è rappresentata la funzione di distribuzione radiale ridotta $G(R)$ per a-Si:H ottenuta dallo scattering di raggi X [14]. Essa presenta un primo picco in $a = 2.35 \text{ \AA}$, lunghezza di legame del silicio cristallino. L'intensità riflette la presenza di quattro legami covalenti mentre l'ampiezza è dovuta alla distorsione della lunghezza di legame. Il secondo picco avviene a una distanza $2a \sin(\theta/2) = 3.5 \text{ \AA}$, come per il silicio cristallino, indicando una struttura tetraedrica ($\theta = 109^\circ$). Il secondo e il terzo picco mostrano ampiezze crescenti con il disordine degli angoli di legame. La distribuzione degli angoli diventa pressochè casuale oltre 10 \AA .

Gli atomi di idrogeno debolmente legati possono diffondere nella struttura amorfa, inserendosi nei *dangling bonds*, riducendone la densità. Il coefficiente

di diffusione dell'idrogeno, D_H , viene termicamente attivato, secondo la legge esponenziale

$$D_H = D_0 \exp(-E_D/kT) \quad (1.5)$$

dove E_D , energia di attivazione, vale circa 1.5 eV, mentre $D_0 \approx 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [14]. La diffusione dipende fortemente dal drogaggio, fino a crescere per un fattore 10^3 nei materiali di tipo p. L'attivazione termica viene interpretata attraverso meccanismi di intrappolamento nei *dangling bonds* e nei legami Si-Si deboli. D_H dipende inoltre dal tempo t di *annealing*, secondo legge di potenza $t^{-\alpha}$, con $\alpha \approx 0.2$ per p(a-Si:H). La dipendenza temporale è spiegata in termini di una distribuzione di trappole originata dal disordine. D'altra parte l'idrogeno è responsabile della degradazione termica e per esposizione alla luce (effetto Staebler-Wronski), che ne riduce progressivamente la conducibilità.

1.3.2 Struttura elettronica

La differenza più significativa nella struttura a bande tra fase amorfa e cristallina è causata dal disordine, responsabile della formazione di code di stati localizzati che si estendono entro la zona proibita. Esse influenzano i meccanismi di trasporto, drogaggio e ricombinazione all'interno del semiconduttore. Lo spettro di assorbimento è particolarmente caratterizzato dalla natura esponenziale delle code, le quali, decadendo in modo continuo con l'energia, modificano l'estensione dell'energy gap, che può essere definito solo per estrapolazione dalla densità degli stati, con metodi quali il *Tauc plot* [14].

In Fig. 1.7 si vede la dipendenza esponenziale di α , coefficiente di assorbimento, da E , energia dei fotoni (coda esponenziale che si estende per tre ordini di grandezza di α , per $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$, chiamata *Urbach edge*). La pendenza di α dipende dal disordine, termico o strutturale (indicati rispettivamente da simboli vuoti e pieni in figura), con α esprimibile attraverso la formula

$$\alpha(E, T) = \alpha_0 \exp[(E - E_1)/E_0(T, X)] \quad (1.6)$$

dove $E_0(X, T)$ è la larghezza della coda esponenziale nel gap, X un parametro che descrive il disordine strutturale del materiale, T la temperatura e $\alpha_0 = 1.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ e $E_1 = 2.2 \text{ eV}$, ricavati dal *fit* di (1.6) sui dati sperimentali [15]. L'assorbimento si sposta a energie più basse per disordine crescente, dimostrando una diminuzione dell'energy gap. Definendo l'energy gap, E_G , secondo il Tauc plot (per $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$, fuori dalla coda esponenziale), è possibile ricavare l'andamento di E_G ed E_0 con la temperatura, trovando la diminuzione del primo e la crescita del secondo. Ciò ha suggerito modelli in

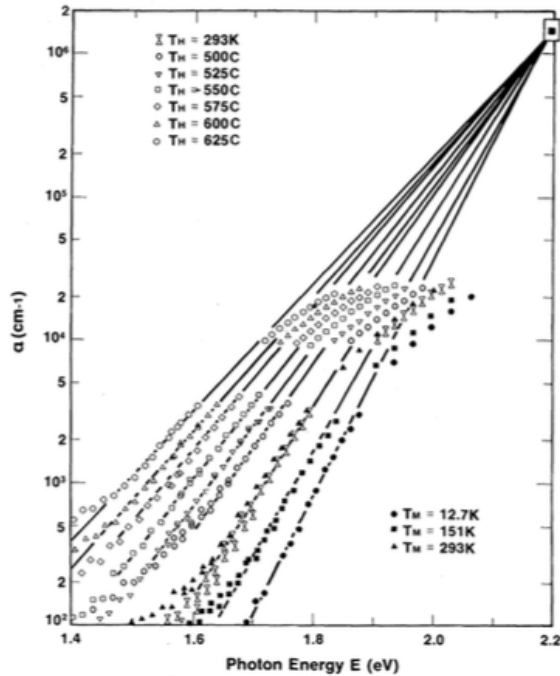


Figura 1.7: Coefficiente di assorbimento del a-Si:H in funzione dell'energia dei fotoni (sull'asse y è adottata una scala semilogaritmica) [15]

cui il disordine termico e strutturale vengono trattati equivalentemente. L'idrogeno influisce perciò sulla struttura elettronica indirettamente, attraverso il suo effetto sul disordine.

1.4 Composti di Si O N

I composti di silicio amorfo idrogenato incorporano elementi come azoto, ossigeno o carbonio che, aumentando il disordine interno del materiale, ne allargano l'energy gap. Durante la deposizione dei film vengono aggiunti al silano, SiH_4 , ulteriori gas precursori (quali diborano o protossido di azoto nel caso del *Silicon Oxynitride*, materiale oggetto delle seguenti analisi), i quali vengono dissociati dal plasma attraverso una tecnica chiamata *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD). Il ruolo del plasma è quello di dissociare le molecole dei gas a temperature più basse, in modo da ridurre i danni dovuti alle alte temperature e ottenere film di alta qualità.

Il principale problema dei composti del a-Si:H nelle applicazioni fotovoltaiche è la grande densità dei difetti [14], che ne compromettono le proprietà

passivanti. Se l'ampio energy gap permette di ridurre l'assorbimento parasita e di raggiungere alte V_{oc} , per mantenere buone correnti di corto circuito sarà necessario sviluppare composti con qualità passivanti paragonabili a quelle del a-Si:H.

Capitolo 2

Processi ottici

In questo capitolo viene trattato il processo di interferenza da film sottile e vengono definiti i coefficienti T ed R in presenza di assorbimento. Viene esposto un metodo di determinazione del coefficiente di assorbimento e viene studiato come cambiano gli spettri di T ed R al variare delle caratteristiche dei film (spessore, rugosità e cristallinità) attraverso il programma di simulazione Optical. Infine viene riportato un metodo di determinazione dell'energy gap per un materiale amorfo. Questa analisi verrà applicata a film sottili a base di silicio.

2.1 Interferenza da film sottile

Data una lamina sottile spessa d , di indice di rifrazione n_2 , immersa in un mezzo con indice di rifrazione n_1 , un'onda di luce incidente con lunghezza d'onda λ viene riflessa in parte sulla faccia superiore e in parte sulla faccia inferiore della lamina. Nel caso di incidenza perpendicolare, le prime due onde riflesse vengono sfasate tra loro per la differenza di cammino ottico $2n_2d$ e per uno sfasamento di π fra i campi elettrici riflessi. Lo sfasamento totale vale

$$\delta = \frac{4\pi n_2 d}{\lambda} + \pi \quad (2.1)$$

e si ha interferenza costruttiva o distruttiva per δ multiplo pari o dispari di π , essendo l'intensità totale $I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta$, ovvero a lunghezze d'onda

$$\lambda = \frac{4n_2 d}{2m - 1}, \quad m = 1, 2, \dots \quad \text{costruttiva} \quad (2.2a)$$

$$\lambda = \frac{2n_2 d}{m'}, \quad m' = 1, 2, \dots \quad \text{distruttiva.} \quad (2.2b)$$

Utilizzando le formule di Fresnel e le relazioni di Stokes per i coefficienti di riflessione e trasmissione, è possibile ricavare l'andamento del rapporto fra intensità dell'onda riflessa e incidente, o riflettanza, [17]

$$R = 4r_1^2 \sin^2 \frac{2\pi n_2 d}{\lambda} \quad (2.3)$$

dove il coefficiente di riflessione r_1 , rapporto fra le ampiezze dei campi elettrici riflesso e incidente, è espresso dalle formule di Fresnel come

$$r_1 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (2.4)$$

Se il raggio incidente non è perpendicolare alla superficie della lamina, la differenza di cammino ottico può essere calcolata come

$$\Delta r = 2n_2 d \cos \theta_t \quad (2.5)$$

che risulta massima per incidenza normale e diminuisce all'aumentare dell'angolo di trasmissione θ_t , legato all'angolo di incidenza θ_i dalla legge di Snell, $n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t$. Si hanno allora massimi e minimi, al variare dell'inclinazione, per

$$\cos \theta_t = (2m + 1) \frac{\lambda}{4n_2 d}, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad \text{massimo} \quad (2.6a)$$

$$\cos \theta_t = m' \frac{\lambda}{2n_2 d}, \quad m' = 0, 1, 2, \dots \quad \text{minimo}. \quad (2.6b)$$

2.2 Assorbimento

Un materiale che assorbe la radiazione elettromagnetica può essere descritto da un indice di rifrazione complesso

$$n_c = n - ik \quad (2.7)$$

dove k viene chiamato coefficiente di estinzione. Inserendo n_c nell'espressione di un'onda elettromagnetica piana attraverso la velocità di propagazione nel mezzo, $v = c/n_c$, si ottiene che la potenza della radiazione di frequenza ν viene attenuata dopo un percorso x di un fattore $\exp(-4\pi\nu kx/c)$, dando luogo a una legge del tipo Beer-Lambert

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \exp(-\alpha x) \quad (2.8)$$

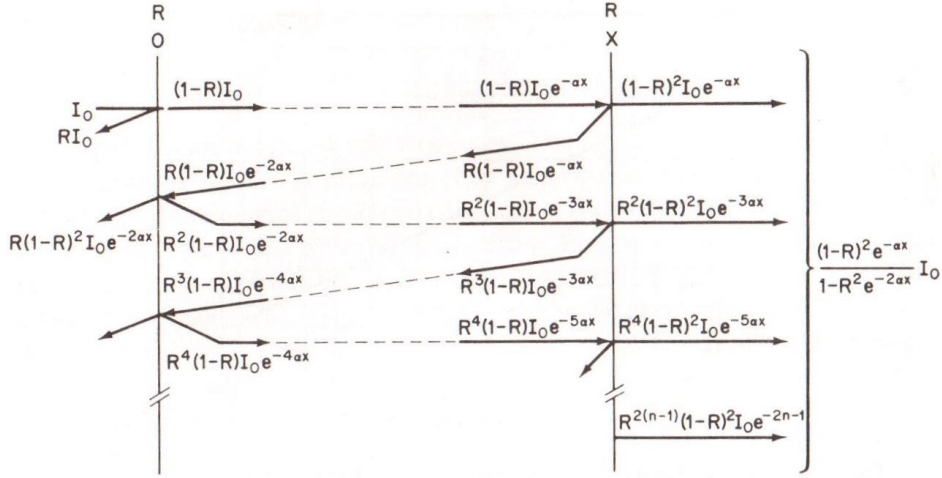


Figura 2.1: Intensità di energia riflessa e trasmessa in un sistema con riflessioni multiple [18]

dove

$$\alpha = \frac{4\pi\nu k}{c} \quad (2.9)$$

è il coefficiente di assorbimento.

Per un mezzo assorbitore immerso in aria ($n_{aria} \approx 1$), la riflettanza in condizioni di incidenza normale è data da [18]

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.10)$$

mentre la trasmittanza, rapporto tra la potenza della radiazione incidente su quella trasmessa oltre il mezzo di larghezza x , può essere calcolata, tenendo conto delle riflessioni multiple, come

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha x)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha x)} \quad (2.11)$$

che, per grandi αx , può essere semplificata in

$$T \simeq (1-R)^2 \exp(-\alpha x) \quad (2.12)$$

Fig. 2.1 mostra come i contributi allo spettro di riflessione e trasmissione provenienti da riflessioni successive siano via via sempre più piccoli, scalando come

$$I_{refl,n} \propto R^{2n-3} e^{-2(n-1)\alpha x} \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.13a)$$

$$I_{trans,n} \propto R^{2(n'-1)} e^{-(2n'+1)\alpha x} \quad n' = 1, 2, \dots \quad (2.13b)$$

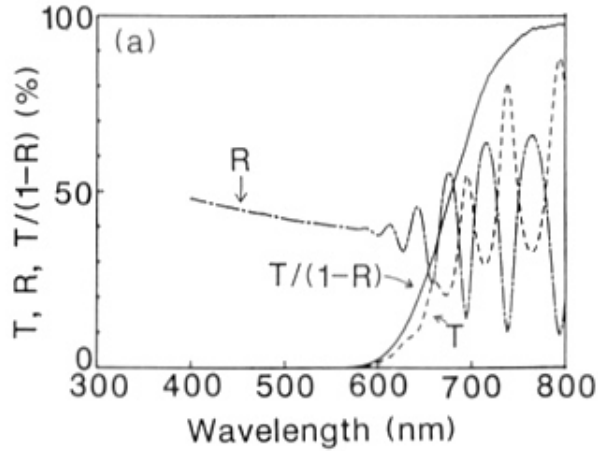


Figura 2.2: Spettro R , T e $T/(1 - R)$ per un campione di a-Si:H [19]

Ciò convalida con buona approssimazione le formule (2.2), (2.3), ottenute considerando solamente l'interferenza fra i primi due raggi riflessi.

2.2.1 Determinazione del coefficiente di assorbimento

Se non fosse per l'interferenza prodotta dalle riflessioni interne multiple, conoscendo lo spettro R e T del campione e il suo spessore x , α sarebbe facilmente deducibile dall'equazione (2.11). Ma R , e di conseguenza T , è modulato dall'interferenza da film sottile secondo (2.3), dove r_1^2 coincide con l'espressione di R in (2.10) per un mezzo assorbitore.

È stato tuttavia dimostrato come il rapporto $T/(1 - R)$ sia quasi completamente libero da effetti di interferenza [19]. La figura 2.2 mette a confronto gli spettri di R , T , fortemente modulati, con l'andamento di $T/(1 - R)$ con la lunghezza d'onda, il quale non presenta picchi o modulazioni significative. Ciò suggerisce di utilizzare $T/(1 - R)$ come quantità da cui ricavare α indipendente dall'interferenza.

Un'analisi teorica per un sistema costituito da un film sottile depositato su un substrato trasparente ($k = 0$) porta a un'espressione per $T/(1 - R)$ composta dalla somma di due termini, uno dipendente dai parametri n , x e α e l'altro che tiene conto dell'interferenza, il secondo generalmente più piccolo del primo (per $k \ll 1$). È allora possibile, conoscendo x e n del materiale, determinare α dall'espressione teorica di $T/(1 - R)$, trascurando il contributo dell'interferenza, oppure effettuare una procedura iterativa con dei valori approssimati di x e n attraverso un confronto fra R sperimentale e calcolato.

2.3 Optical

Optical è un programma sviluppato dal dott. Emanuele Centurioni, ricercatore del CNR IMM (Istituto per la Microelettronica e i Microsistemi) di Bologna, che si basa sul metodo delle matrici di trasferimento [21]. Esso è in grado di simulare gli spettri di riflessione, trasmissione e assorbimento di *multilayer* composti da più strati di materiali coerenti (film sottili per i quali si tiene conto delle riflessioni multiple interne) e incoerenti (strati più spessi, rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione, per i quali le riflessioni interne vengono ignorate). L'effetto che i parametri in ingresso quali spessore, rugosità e cristallinità hanno sugli spettri simulati vengono discussi di seguito. Optical è inoltre capace di determinare lo spessore e il coefficiente di assorbimento del campione effettuando un confronto con gli spettri sperimentali, secondo quanto illustrato nella sezione precedente.

2.3.1 Effetto dello spessore

Gli spettri in Fig. 2.3 mostrano l'andamento della riflettanza e trasmittanza al variare dello spessore per un layer di silicio amorfo sopra un substrato di vetro incoerente spesso 1.8×10^7 Å. Optical dispone già di file *built-in* con i coefficienti di riflessione di alcuni materiali e mezzi, tra cui silicio amorfo e cristallino e il vetro. In questa simulazione è stato utilizzato il silicio amorfo, in frazione unitaria, su vetro. L'effetto dello spessore è quello di spostare i massimi e i minimi di R e T dovuti all'interferenza a lunghezze d'onda più

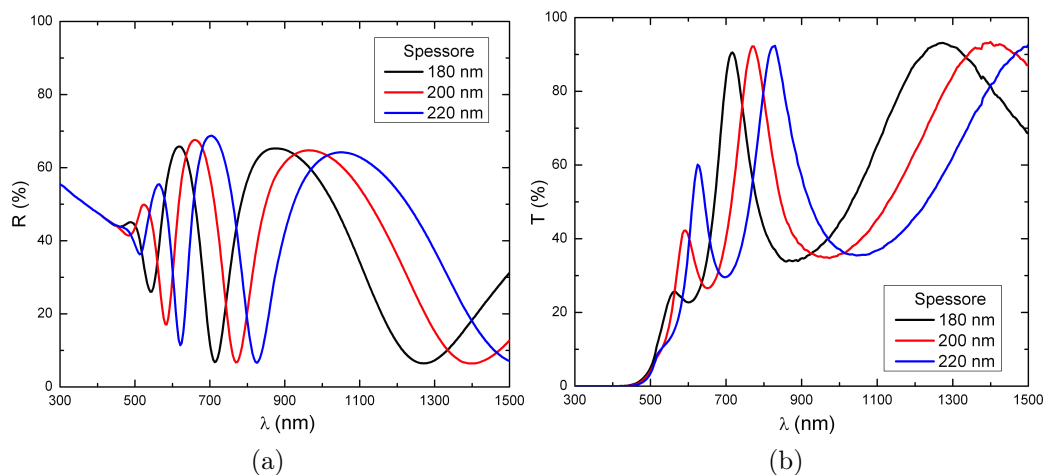


Figura 2.3: Spettri di riflessione (a) e trasmissione (b) simulati del a-Si al variare dello spessore

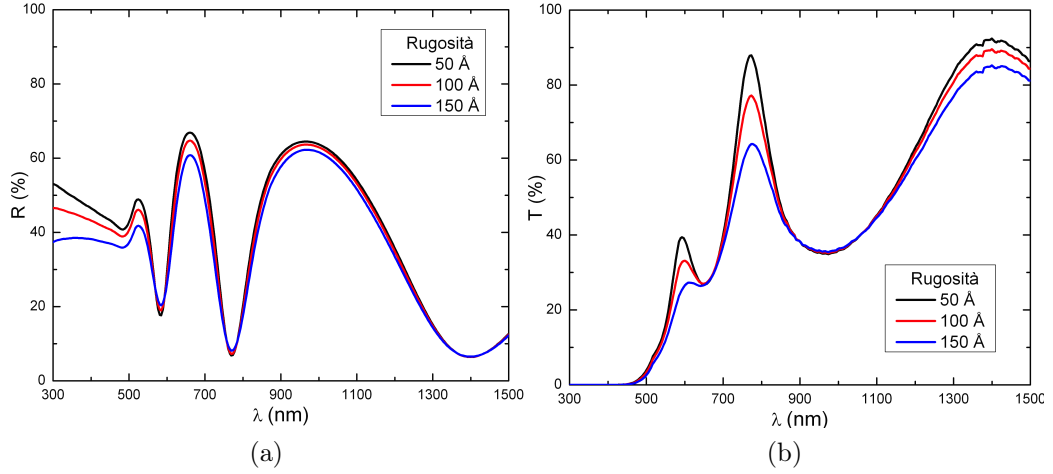


Figura 2.4: Spettri di riflessione (a) e trasmissione (b) simulati del a-Si al variare della rugosità

grandi per spessori maggiori, come descritto dall'equazione (2.2). In questa simulazione il parametro di rugosità è stato fissato a zero.

2.3.2 Effetto della rugosità

Dalle simulazioni in Fig. 2.4 si vede che l'effetto della rugosità è quello di abbassare i massimi di interferenza. Ciò è in accordo qualitativamente col fatto che una superficie rugosa diffonde i raggi luminosi ad angoli diversi, che dopo la riflessione non sono più paralleli e interferiscono più debolmente tra di loro. La differenza è più evidente nello spettro di trasmissione, in quanto una maggiore rugosità risulta in un maggiore assorbimento nel mezzo, poiché la radiazione risulta più efficacemente “intrappolata” dalla superficie attraverso riflessioni interne ad angoli maggiori, aumentando il cammino della luce nel mezzo e la probabilità di essere assorbita. Questo è ciò che si cerca di ottenere nelle celle solari a eterogiunzione con substrati testurizzati (*textured substrates*).

La rugosità è parametrizzata in termini di *top root mean square* (top_{rms}) *roughness*, con le dimensioni di una lunghezza e misurata in Å nei grafici. Essa rappresenta la larghezza della distribuzione gaussiana delle altezze

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h})^2} \quad (2.14)$$

con \bar{h} la media delle altezze nell'area del punto luminoso con cui si analizza il campione e h_i l'altezza i -esima in una distribuzione con N picchi. La simulazione rappresentata in Fig. 2.4 è stata effettuata tenendo costante lo spessore a 200 nm, per un layer di silicio completamente amorfo.

2.3.3 Effetto della cristallinità

Gli spettri di silicio amorfo e cristallino messi a confronto in Fig. 2.5a- 2.5b si differenziano sostanzialmente nella regione delle basse lunghezze d'onda per la trasmissione. Basse lunghezze d'onda significa energie più alte, secondo

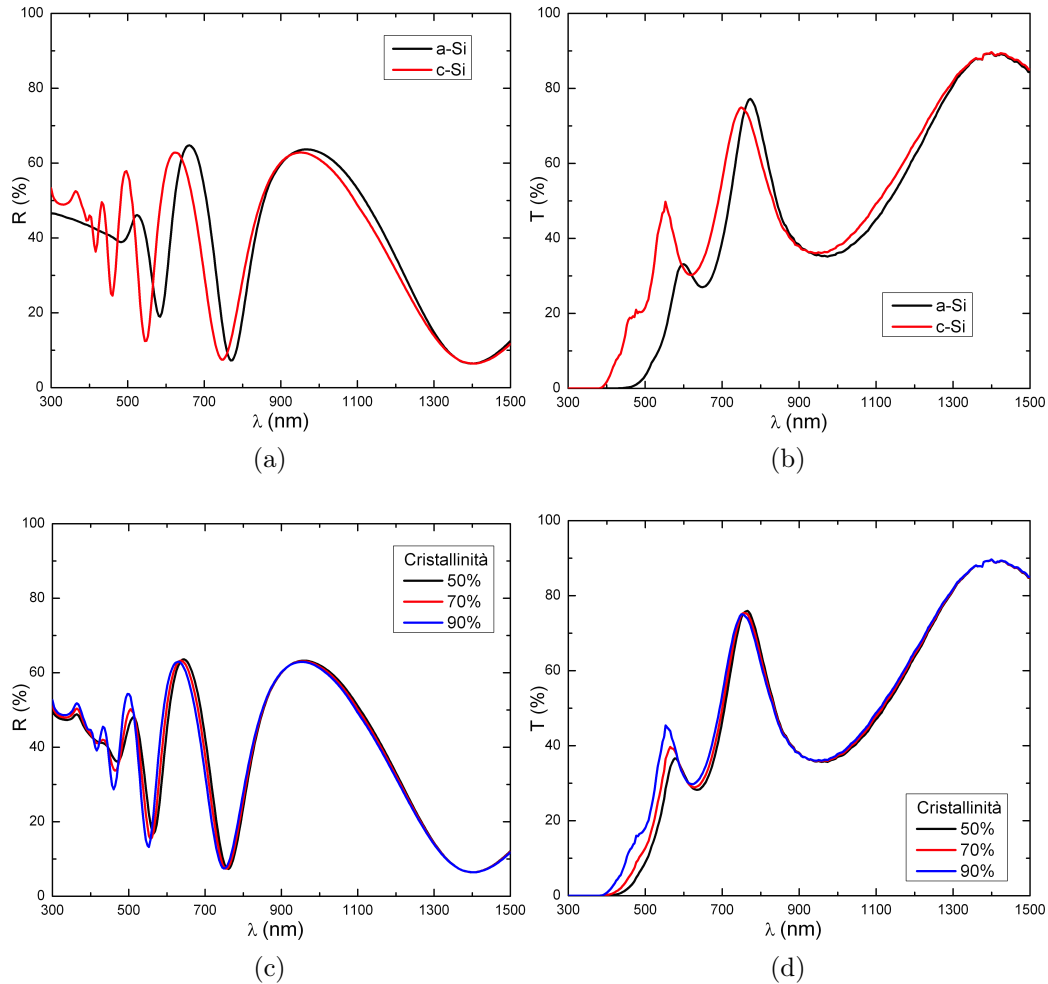


Figura 2.5: Spettri R e T di a-Si e c-Si a confronto (a), (b) e a concentrazioni di cristallinità diverse (c), (d)

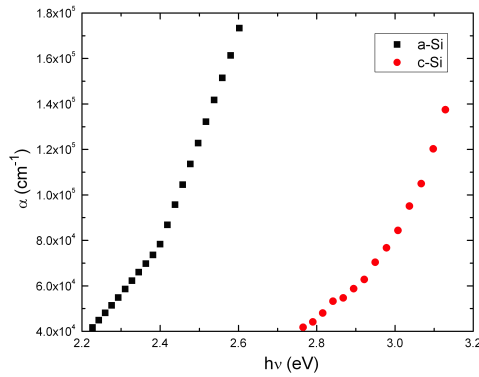


Figura 2.6: Andamento di alpha con l'energia nella regione di assorbimento lineare per silicio amorfo e cristallino a confronto

la relazione

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{\lambda} \quad (2.15)$$

dove la costante di proporzionalità è il prodotto della costante di Plack per la velocità della luce. Una maggiore trasmissione nelle basse lunghezze d'onda vuol dire allora un minore assorbimento ad energie più alte, ovvero un maggiore energy gap. Questo è ciò che si cerca di ottenere con la fase di *annealing* nei composti di silicio amorfo idrogenato. Attraverso una ricottura del campione si fa crescere la concentrazione di microcristalli nella fase amorfa del materiale, allargando l'energy gap. Una buona trasmissione è una proprietà fondamentale per gli emettitori delle celle solari, che devono lasciare passare i fotoni di energia maggiore nel bulk di silicio cristallino, dove verranno assorbiti creando coppie lacuna elettrone.

L'andamento del coefficienti di assorbimento con l'energia nella zona di assorbimento lineare è riportato in Fig. 2.6. Si può apprezzare come il layer di silicio cristallino assorba a energie sostanzialmente più elevate (oltre 2.9 eV) rispetto al layer amorfo.

Una simulazione della fase di annealing è riportata in Fig. 2.5c- 2.5d, dove l'aumento della cristallinità, legato al tempo di annealing, porta direttamente a un miglioramento della trasmissione nelle basse lunghezze d'onda.

Le simulazioni in Fig. 2.5 sono state effettuate con uno spessore di 200 nm e una rugosità di 100 Å per il layer di silicio.

2.4 Determinazione dell'energy gap

Un modo per definire l'energy gap di un semiconduttore amorfo è attraverso il *Tauc plot* [20]. Tracciando il grafico di $(\alpha h\nu)^{1/2}$, dove α è il coefficiente di assorbimento, h la costante di Planck e ν la frequenza, in funzione di $h\nu$, si ottiene una regione lineare in corrispondenza del regime di assorbimento. Questa regione lineare è descritta da un'equazione del tipo

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (2.16)$$

dove A è una costante con le dimensioni di una lunghezza inversa, per cui l'energy gap può essere calcolato eseguendo un fit lineare sui coefficienti di assorbimento ed estrapolando l'intercetta con l'asse delle ascisse. L'energy gap sarà allora

$$E_g = -\frac{I}{S} \quad (2.17)$$

dove I è l'intercetta con l'asse delle ascisse e S è la pendenza (*slope*). L'errore ad esso associato sarà dato da

$$\delta E_g = \sqrt{\left(\frac{\delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\delta S}{S}\right)^2} \cdot E_g \quad (2.18)$$

con δI e δS gli errori sui parametri del fit.

Capitolo 3

Analisi dei dati

In questo capitolo viene introdotto il Silicon Oxynitride idrogenato ($\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$), il materiale oggetto delle analisi sperimentali. Successivamente vengono presentati i campioni attraverso il loro contenuto chimico e vengono analizzati gli spettri di riflessione e trasmissione con simulazioni software. Infine vengono calcolati i coefficienti di assorbimento e gli energy gap.

3.1 Silicon Oxynitride

Il Silicon Oxynitride idrogenato ($\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$) è un materiale originato dalla decomposizione del silano (SiH_4) e dell'ossido di azoto (N_2O). Questo materiale è stato depositato e studiato presso l'Università di Costanza per impiegarlo nelle celle solari a eterogiunzione. Esso presenta il vantaggio di ridurre le perdite dovute all'assorbimento della luce da parte dell'emettitore grazie all'ampio *band gap* che offre.

3.1.1 Film intrinseci

È stato riscontrato che i film intrinseci di $\text{a-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ passivano le superfici di silicio cristallino solo dopo una fase di annealing, che risulta ottimale a 300 °C. La vita media dei portatori di carica τ_{eff} risulta tuttavia essere inversamente proporzionale alla concentrazione di N_2O nel silano ($R_{\text{N}_2\text{O}}$), a causa dell'aumento di dangling bonds e difetti sulla superficie della giunzione. Viceversa, l'energy gap mostra una dipendenza lineare dalla concentrazione di N_2O , variando da 1.72 a 2.15 eV in un intervallo di concentrazioni fino al 35% [16]. Questi andamenti contrapposti trovano un punto d'incontro in $R_{\text{N}_2\text{O}} = 16.5\%$, dove $\tau_{\text{eff}} = 2.45$ ms e $E_g = 2.0$ eV, come mostrato in Fig. 3.1, che sono valori compatibili con applicazioni fotovoltaiche. La figura 3.1 mo-

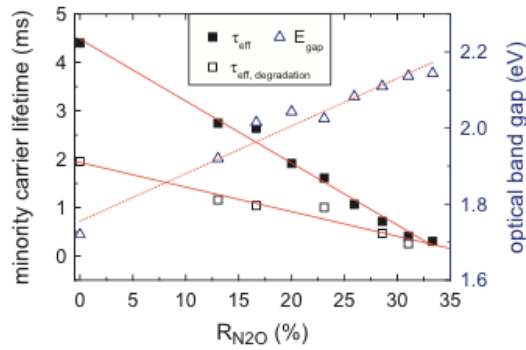


Figura 3.1: Andamento dell'energy gap e della vita media dei portatori di carica in funzione della concentrazione di N_2O [16]

stra anche l'andamento della vita media dei portatori al variare di R_{N_2O} dopo illuminazione a temperatura costante ($50\text{ }^\circ\text{C}$) per 13.5 ore. Si noti come τ_{eff} subisca una minore degradazione a più alte concentrazioni di N_2O .

3.1.2 Film drogati

Fosfina (PH_3) e diborano (B_2H_6) sono stati aggiunti ai gas precursori per ottenere, rispettivamente, film drogati n o p. Come nel caso intrinseco, l'energy gap cresce con la percentuale di N_2O , mentre la conduttività diminuisce. Confrontando l'andamento della conduttività con quello delle concentrazioni di boro/fosfina, azoto e ossigeno, si vede che solamente quest'ultimo cresce con la concentrazione dell'ossido di azoto, mentre gli altri elementi rimangono pressoché costanti (vedi Fig. 3.2). Questo dimostra come l'ossigeno non

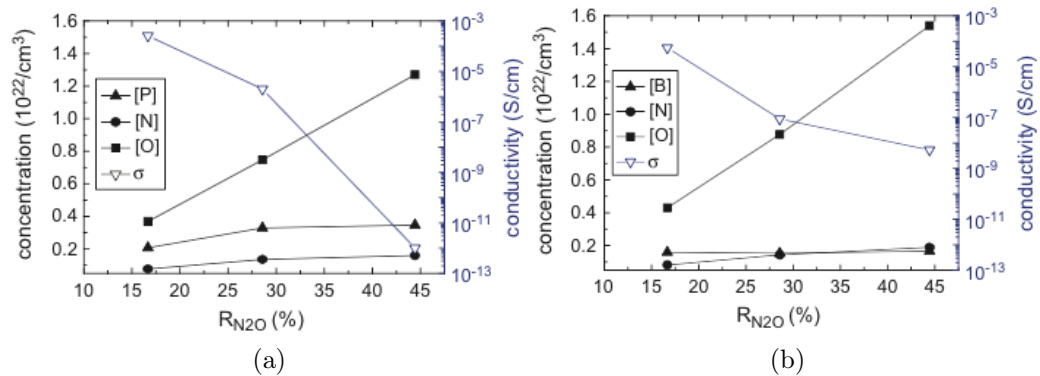


Figura 3.2: Andamento delle concentrazioni di azoto, ossigeno, boro (a) e fosfina (b) e della conduttività con la concentrazione di N_2O [16]

influenzi i meccanismi per cui le impurità droganti vengono incorporate nella struttura del materiale, e che la conduttività dipende sostanzialmente dalla concentrazione di ossigeno nella matrice amorfa del semiconduttore. L'andamento della conduttività non risulta inoltre dipendere dalla presenza di PH_3 e B_2H_6 , sopra una soglia di concentrazione del 2% delle impurità droganti nel silano.

3.2 Campioni analizzati

I campioni di Silicon Oxynitride presi in esame sono stati depositati dalla dott.ssa Martina Perani presso l'Università di Costanza. I parametri di deposizione rilevanti in questa analisi sono il contenuto di protossido di azoto, N_2O , il gas precursore contenente azoto e ossigeno (gli elementi che formano il composto), e di diborano, B_2H_6 , l'agente drogante. Gli altri gas precursori presenti durante il processo di decomposizione chimica, come per il silicio amorfo idrogenato, sono il silano, SiH_4 , e l'idrogeno, H_2 . Le concentrazioni di protossido di azoto e diborano, indicate in Tabella 3.1, si riferiscono alla loro diluizione nel silano:

$$R_{N_2O} = \frac{[\text{N}_2\text{O}]}{[\text{N}_2\text{O}] + [\text{SiH}_4]} \quad , \quad R_{B_2H_6} = \frac{[\text{B}_2\text{H}_6]}{[\text{B}_2\text{H}_6] + [\text{SiH}_4]} \quad . \quad (3.1)$$

Ogni campione è poi stato sottoposto a un processo di annealing della durata di 3 e 6 ore.

Nome	R_{N_2O} %	$R_{B_2H_6}$ %	Spessore nm
27_02_14_A	16.7	2.34	224
27_02_14_B	16.7	1.19	260
27_02_14_D	9.09	2.34	209
27_02_14_E	23.1	2.34	270

Tabella 3.1: Parametri di deposizione e spessore dei campioni analizzati

3.3 Spettri di riflessione e trasmissione

3.3.1 Parametri di Optical

Gli indici di rifrazione ed i coefficienti di estinzione n e k utilizzati nelle simulazioni sono stati estrapolati da quelli noti da precedenti analisi ellissometriche,

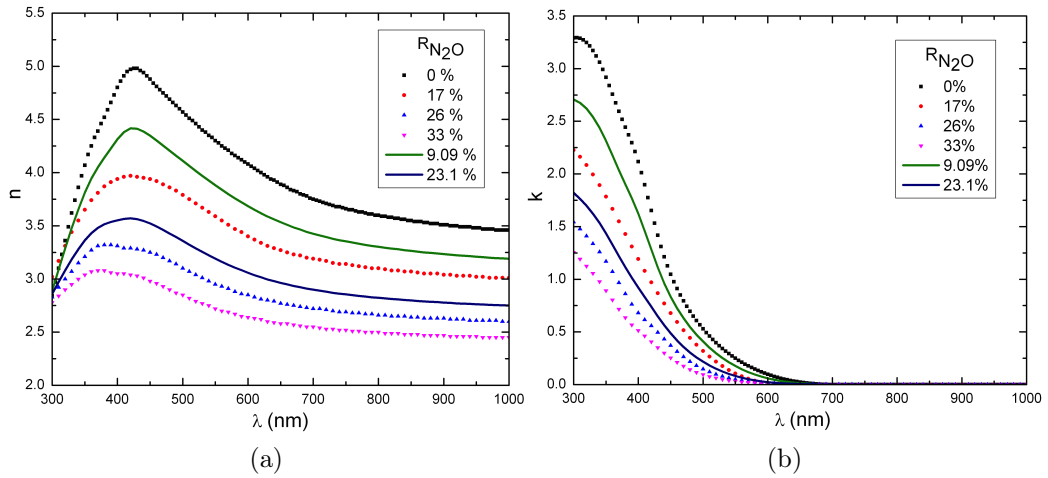


Figura 3.3: Indici di rifrazione (a) e coefficienti di estinzione (b) sperimentali e calcolati

alle concentrazioni di N_2O 0 %, 17 %, 26 % e 33 %, resi disponibili dall'Università di Costanza. La figura 3.3 mostra il loro andamento in funzione della lunghezza d'onda. Per n si osserva attorno ai 1000 nm un andamento pressoché costante, mentre k si approssima a zero già a 700 nm (oltre il campione diventa trasparente). Gli spettri analizzati vanno da 300 a 1500 nm, per cui, oltre i 1000 nm, sono stati presi valori di n e k costanti, uguali a quelli che

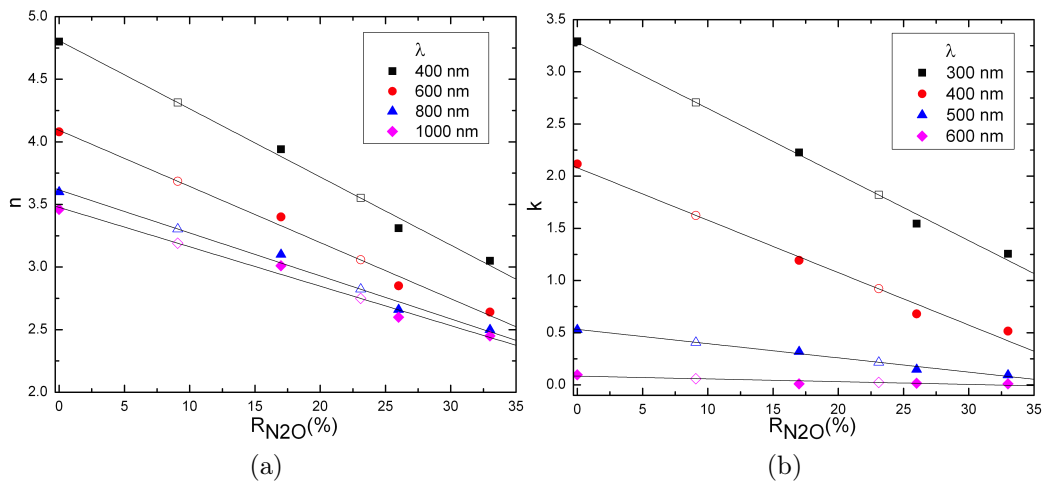


Figura 3.4: Indici di rifrazione (a) e coefficienti di estinzione (b) in funzione della concentrazione di N_2O per diverse lunghezze d'onda

assumevano a 1000 nm.

I valori di n e k riportati in Fig. 3.4, a diverse lunghezze d'onda, in funzione di R_{N_2O} , mostrano un andamento approssimativamente lineare. Per ricavare i coefficienti a R_{N_2O} 9.09 % e 23.1 % (rappresentati in Fig. 3.4 con simboli vuoti), per i campioni D ed E, è stato quindi effettuato un fit lineare sui quattro punti disponibili per ogni lunghezza d'onda. Il risultato del fit è mostrato in Fig. 3.3 assieme agli n e k sperimentali.

Nelle simulazioni dei campioni con annealing è stato utilizzato, assieme agli n e k sperimentali a 0 ore, il file built-in di Optical con gli indici di rifrazione e i coefficienti di estinzione del silicio cristallino. È infatti possibile assegnare al layer più di un file con gli indici, in parti frazionarie, in modo da simularne la composizione.

I valori dello spessore indicati in Tabella 3.1, anch'essi forniti da una precedente analisi ellissometrica, sono stati utilizzati come prima approssimazione nella simulazione degli spettri. I valori finali utilizzati negli spettri di spessore, rugosità e cristallinità sono riportati in Tabella 3.2.

Nome	$t_{annealing}$ h	Spessore Å	Rugosità Å	Cristallinità %
27_02_14_A	0	2038	100	60
27_02_14_A	3	1783	100	70
27_02_14_A	6	1789	100	80
27_02_14_B	0	1800	50	70
27_02_14_B	3	1600	60	80
27_02_14_B	6	1600	60	90
27_02_14_D	0	2038	50	40
27_02_14_D	3	1756	90	80
27_02_14_D	6	1768	100	90
27_02_14_E	0	2083	130	40
27_02_14_E	3	1767	100	70
27_02_14_E	6	1945	140	70

Tabella 3.2: Parametri utilizzati nelle simulazioni

3.3.2 Simulazioni

Gli spettri di riflessione e trasmissione presi in esame sono stati misurati dalla dott.essa Martina Perani presso l'Università di Costanza. Un esempio

è mostrato in Fig. 3.5, per il campione 27_02_14_D, a 0, 3 e 6 ore di tempo di annealing. Gli effetti della cristallinità sulla trasmissione sono quelli esposti nel paragrafo 2.3.3, ovvero una maggiore trasmissione a lunghezze d'onda più basse per cristallinità crescente. In Fig. 3.5b si nota questo effetto sui campioni a 3 e 6 ore, dimostrando un'incremento nella cristallinità del materiale col processo di annealing. I campioni a 3 e 6 ore mostrano inoltre i massimi e i minimi di interferenza spostati verso lunghezze d'onda inferiori, indicando quindi uno spessore minore (come spiegato nel paragrafo 2.3.1).

Facendo variare i parametri di rugosità, spessore e cristallinità è stato possibile ottenere un buon accordo tra gli spettri simulati e le curve sperimentali. Il risultato delle simulazioni per il campione 27_02_14_D è mostrato in Fig. 3.6. Optical è in grado di fornire il valore di spessore che meglio si adatta alle curve, attraverso il test del chi-quadrato, mentre la rugosità e la cristallinità sono state assegnate, rispettivamente, facendo coincidere l'altezza dei massimi e minimi di interferenza e le curve di trasmissione alle basse lunghezze d'onda, per gli spettri sperimentali e simulati. I maggiori scostamenti fra spettri misurati e simulati si verificano per la riflessione alle basse lunghezze d'onda. Questo risultato può essere dovuto sia alle difficoltà legate all'apparato sperimentale (utilizzo di un *beam splitter* e monocromatore a basse lunghezze d'onda, e quindi con fotoni di alta energia) che ai limiti del modello e del programma, che deve simulare spettri in una regione con alta densità di frange d'interferenza (a basse lunghezze d'onda, la distanza fra due massimi o minimi diventa sempre più piccola).

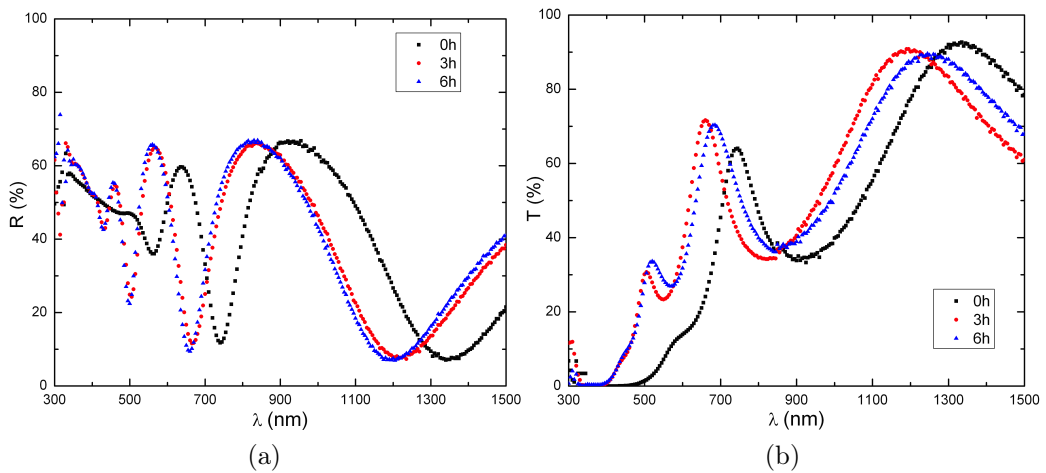
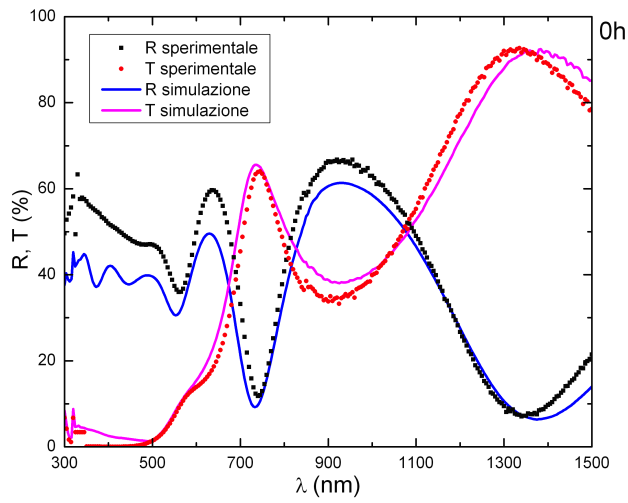
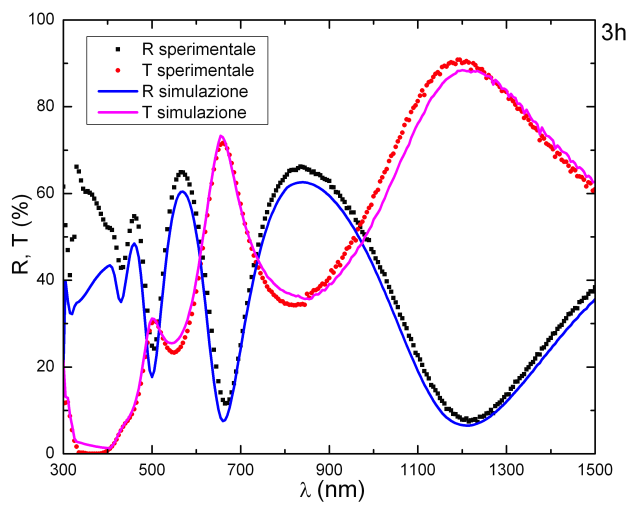


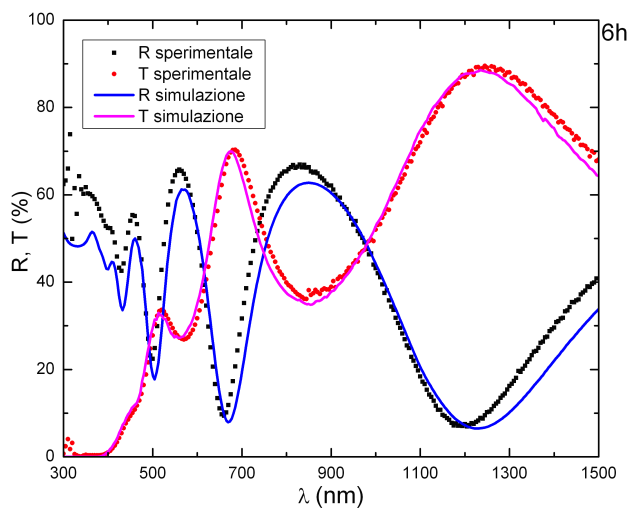
Figura 3.5: Spettri di riflessione (a) e trasmissione (b) del campione 27_02_14_D a 0, 3 e 6 ore di annealing



(a)



(b)



(c)

Figura 3.6: Spettri di riflessione e trasmissione simulati del campione 27_02_14_D a 0 (a), 3 (b) e 6 ore (c) di annealing

3.4 Coefficienti di assorbimento e energy gap

Dal confronto degli spettri sperimentali e simulati, attraverso una procedura analoga a quella descritta nel paragrafo 2.2.1, il programma è in grado di ricavare i coefficienti di assorbimento del campione. Con questi, applicando il metodo del Tauc plot, sono stati calcolati gli energy gap, riportati in Tabella 3.3.

Un esempio di applicazione del Tauc plot è mostrato in Fig. 3.7, per il campione 27_02_14_D, assieme a uno *zoom* sulla regione di assorbimento lineare del campione nella quale è stato effettuato il fit, rappresentata con α in funzione dell'energia. La regione di elevato assorbimento ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) si sposta a energie superiori per i campioni con annealing.

La figura 3.8 mette a confronto l'andamento dell'energy gap col tempo di annealing per campioni con concentrazioni diverse di diborano (campioni A e B) e di protossido di azoto (campioni D ed E). Campioni con una maggiore concentrazione di protossido di azoto presentano energy gap più elevati allo stato amorfo (0 h), effetto dovuto alla maggiore concentrazione di ossigeno nel materiale, come evidenziato in [16]. Si nota in generale un allargamento dell'energy gap con le prime 3 ore di annealing. I campioni con una minore concentrazione di ossigeno raggiungono elevati energy gap a seguito del processo di annealing (vedi Fig. 3.8b). Articoli in corso di pubblicazione [22] non hanno evidenziato un andamento definito dell'energy gap con R_{N_2O}

Nome	$t_{annealing}$ h	E_g eV	ΔE_g eV
27_02_14_A	0	1.79	0.02
27_02_14_A	3	2.20	0.06
27_02_14_A	6	2.00	0.03
27_02_14_B	0	1.85	0.02
27_02_14_B	3	2.27	0.04
27_02_14_B	6	2.34	0.08
27_02_14_D	0	1.72	0.02
27_02_14_D	3	2.44	0.09
27_02_14_D	6	2.32	0.04
27_02_14_E	0	1.86	0.03
27_02_14_E	3	2.19	0.04
27_02_14_E	6	2.29	0.10

Tabella 3.3: Energy gap

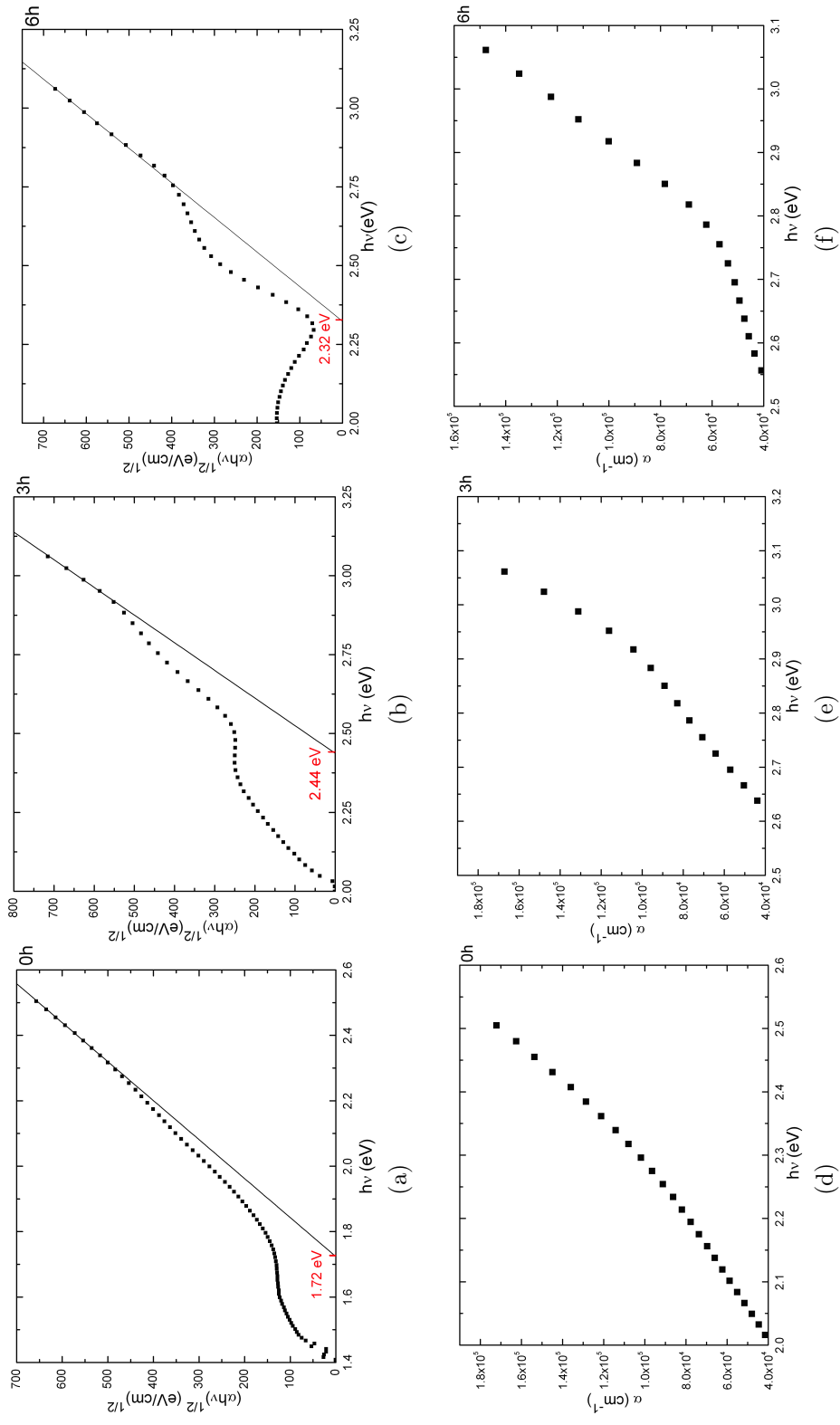


Figura 3.7: Tauc plot ed energy gap ottenuti dal fit nella regione lineare della curva (a), (b), (c) e andamento di α con l'energia (d), (e), (f) nella regione di elevato assorbimento per il campione 27_02_14_D a 0, 3 e 6 ore di annealing

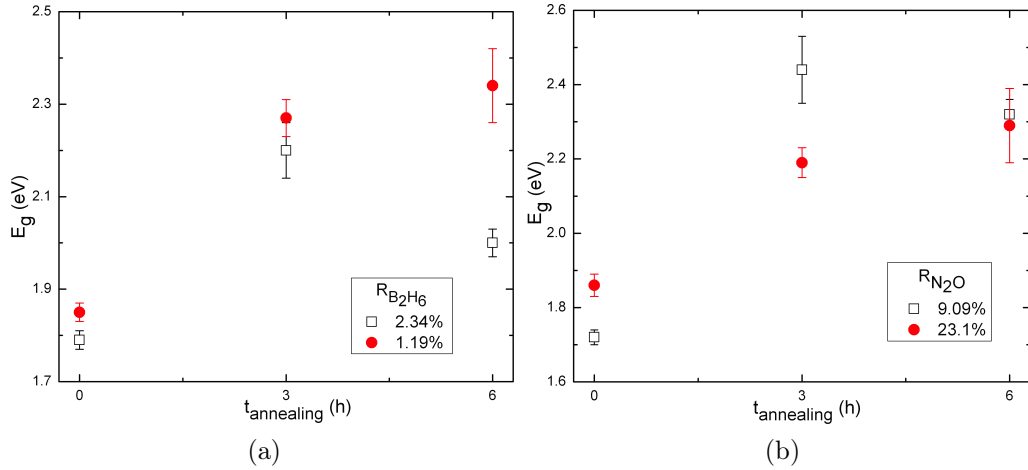


Figura 3.8: Andamento degli energy gap in funzione del tempo di annealing per concentrazioni diverse di diborano (a) e protossido di azoto (b)

dopo la fase di annealing, come avviene allo stato amorfo. Viene osservato invece un generale aumento di E_g dopo l'annealing, indipendentemente dalla concentrazione di ossigeno, in seguito all'aumento della concentrazione di microcristalli nel materiale.

I campioni presentano energy gap generalmente inferiori all'aumentare del drogaggio. In Fig. 3.8a i valori di E_g si mantengono tuttavia confrontabili fino a tre ore di annealing.

Con processi di annealing più lunghi (6 ore) si osservano diminuzioni nei valori degli energy gap. Ciò può essere dovuto all'aumento delle dimensioni dei microcristalli nei campioni. L'energy gap aumenta infatti col grado di microcristallinità del materiale ma risulta essere una funzione inversamente proporzionale alle dimensioni dei microcristalli [23]. Un'eccessiva durata dell'annealing può perciò risultare nella perdita della microcristallinità e in un peggioramento delle proprietà elettroniche del materiale.

Capitolo 4

Conclusioni

Sono state prese in rassegna le problematiche relative alla realizzazione di una cella fotovoltaica ad alta efficienza. In particolare, è stato approfondito il ruolo dell'emettitore e il suo effetto sul funzionamento dell'intero dispositivo.

È stato visto come l'ossigeno allarghi la banda della zona proibita in un semiconduttore amorfo a base di silicio. Energy gap elevati, molto maggiori di quelli del silicio, corrispondono ad una elevata trasmissione a basse lunghezze d'onda, risultato utile in una cella che fa uso del concetto di eterogiunzione. È invece da ridurre l'effetto di degradazione che i dangling bonds hanno sulle proprietà elettriche del materiale, responsabili della ricombinazione dei portatori di carica e quindi dell'abbassamento della corrente di corto circuito nei dispositivi che sfruttano l'effetto fotovoltaico.

Gli effetti di degradazione si possono limitare aumentando il grado di cristallinità dei layer attraverso annealing. I risultati dell'analisi dei campioni evidenziano come sia possibile avere energy gap elevati a basse concentrazioni di ossigeno sottoponendo i film a una fase di annealing della durata di tre ore. L'ossigeno riduce la conduttività del materiale attraverso il disordine apportato alla struttura amorfa. I materiali nanocristallini presentano una più elevata conduttività rispetto agli amorfi e sviluppano una resistenza di contatto minore con lo strato di ossido trasparente conduttivo (TCO) che viene depositato sopra l'emettitore. Il processo di annealing presenta tuttavia un costo di cui si dovrà tenere conto in una possibile applicazione su scala industriale.

L'ossigeno influenza inoltre indirettamente le proprietà passivanti dei layer. È stato infatti mostrato come la vita media dei portatori diminuisca con la concentrazione di protossido di azoto (il gas precursore contenente l'ossigeno). Una bassa concentrazione di ossigeno è quindi necessaria per avere migliori proprietà di trasporto e preservare le alte tensioni di circuito aperto, tipiche delle celle ad eterogiunzione che fanno uso del layer intrinseco.

È stato inoltre osservato come il drogaggio non influisca in maniera sostanziale sulle proprietà ottiche del materiale, permettendo alti energy gap anche in seguito al processo di annealing.

Il raggiungimento di elevati energy gap e la formazione di una struttura microcristallina, assieme alla possibilità di regolare il contenuto di ossigeno, rende il Silicon Oxynitride un materiale interessante per applicazioni fotovoltaiche. Per avere una conferma dei risultati riportati in questa tesi sarà necessario eseguire un'analisi su una popolazione di campioni più vasta di quella presa qui in esame e studiare l'effetto della variazione dei parametri di deposizione su uno spettro di variazione più ampio.

Bibliografia

- [1] “Photovoltaics Report”, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, Freiburg, 24 October 2014.
- [2] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [3] D. Ginley, M. A. Green and R. Collins, “Solar energy conversion toward 1 terawatt”, *Mrs Bulletin*, Vol. 33, 2008, pp. 355-364.
- [4] M. A. Green, “Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications”, *Prentice-Hall series in solid state physical electronics*, ch.4.
- [5] <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/#about>
- [6] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, H. Hanafusa and Y. Kuwano, “Development of New a-Si/c-Si Heterojunction Solar Cells: ACJ-HIT (Artificially Constructed Junction-Heterojunction with Intrinsic Thin-Layer)”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1992, pp.3518-3522.
- [7] T. Sawada, N. Terada, S. Tsuge, T. Baba, T. Takahama, K. Wakisaka, S. Tsuda and S. Nakano, “High-efficiency a-Si/c-Si heterojunction solar cell”, *1994 IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. Conference Record of the Twenty Fourth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Vol. 2, 1994, pp.1219-1226.
- [8] M. Tanaka, S. Okamoto, S. Tsuge and S. Kiyama, “Development of HIT solar cells with more than 21% conversion efficiency and commercialization of highest performance HIT modules”, *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Vol. 1, 2003, pp. 955-958.
- [9] Y. Tsunomura, Y. Yoshimine, M. Taguchi, T. Baba, T. Kinoshita, H. Kanno, H. Sakata, E. Maruyama and M. Tanaka, “Twenty-two percent

- efficiency HIT solar cell”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 2009, pp. 670-673.
- [10] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, “Solar cell efficiency tables (version 44)”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **22**, 2014, pp. 701-710.
- [11] K. Masuko et al., “Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell”, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2014.
- [12] <http://eu-solar.panasonic.net/en/about-panasonic-solar/almost-40-years-of-solar-experience/>
- [13] HIT-N245, HIT-N240 Technical data sheet: http://eu-solar.panasonic.net/fileadmin/user_upload/downloads/technical_documents/VBHN2xxSJ25_EN.pdf
- [14] R.A. Street, “Hydrogenerated Amorphous Silicon”, Cambridge University Press, 1991.
- [15] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks and Y. Goldstein, “Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon”, *Physical Review Letters*, **40**, 20, 1981, pp. 1480-1483.
- [16] N. Brinkmann, D. Sommer, G. Micard, G. Hahn and B. Terheiden, “Electrical, optical and structural investigation of plasma-enhanced chemical-vapor-deposited amorphous silicon oxynitride films for solar cell applications”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **108**, 2013, pp. 180-188.
- [17] P. Mazzoldi, M. Nigro, C. Voci, “Fisica”, Vol. 2, EdiSES, 2007.
- [18] J. I. Pankove, “Optical Processes in Semiconductors”, Dover Publications, 1975.
- [19] Y. Hishikawa, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi and Y. Kuwano, “Interference-Free Determination of the Optical Absorption Coefficient and the Optical Gap of Amorphous Silicon Thin Films”, *Jpn. J. Appl. Phys*, **30**, 5, 1991, pp. 1088-1014.
- [20] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, “Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium”, *phys. stat. sol.*, **15**, 627, 1966, pp. 627-637.

- [21] E. Centurioni, Generalized matrix method for calculation of internal light energy flux in mixed coherent and incoherent multilayers, *Applied Optics*, Vol. 44, No. 35, 2005, pp 7532-7539.
- [22] M. Perani, N. Brinkmann, A. Hammud, D. Cavalcoli, B. Terheiden, “Crystallization effects on optical and electrical properties of silicon oxynitride films for photovoltaic applications”, submitted to *Solar Energy Materials and Solar Cells*, October 23, 2014.
- [23] F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, T. F. Krauss, “Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics”, *Nat. Nanotechnol.*, 9, 2014, pp. 19-32.