

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

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

Spettroscopia di fototensione superficiale di  
celle solari in Si con *firing passivated*  
*contacts*

Relatore:  
Prof.ssa Daniela Cavalcoli

Presentata da:  
Giacomo Spisni

Anno Accademico 2018/2019



Spettroscopia di fototensione  
superficiale di celle solari in Si con  
*firing passivated contacts*

Giacomo Spisni



## Sommario

La ricerca nel settore dell'energia fotovoltaica sta portando ad un continuo aumento dell'efficienza delle celle solari. Per raggiungere rendimenti sempre più alti è fondamentale ridurre la perdita di cariche foto-generate, solitamente causata da difetti presenti nel reticolo cristallino o sulle superfici e alle interfacce dei materiali.

Tramite la tecnica dei contatti passivanti è possibile rendere inattivi i processi di ricombinazione delle cariche foto-generate. I *firing passivated contacts*, oggetto di studio in questa tesi, sono un particolare tipo di contatto passivante ottenuto tramite un processo in fase di studio presso il Photovoltaic laboratory (PV-LAB) presso l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL).

Per ottimizzare il processo di fabbricazione, il PV-LAB ha realizzato diversi campioni di materiale semiconduttore con *firing passivated contacts*. Questi campioni sono stati analizzati in laboratorio tramite la tecnica della *surface photovoltage spectroscopy*, la quale consiste nella misura della fototensione di superficie in uno specifico intervallo di energie.

Le misure svolte erano finalizzate a determinare le transizioni elettroniche, indotte dalla luce incidente, che corrispondevano a specifiche caratteristiche del diagramma a bande della struttura, e la struttura del diagramma a bande del campione, non ancora completamente nota. In particolare, si sono analizzate le transizioni energetiche nell'intervallo  $0.8 - 1.1\text{eV}$ .

L'attività di laboratorio ha permesso di osservare due diverse transizioni energetiche, comuni a tutti i campioni analizzati. Per mezzo di queste informazioni, e di numerose altre analisi svolte dal PV-LAB, sarà possibile approfondire la conoscenza teorica dei *firing passivated contacts*, permettendone l'impiego nelle celle solari future ad alta efficienza.



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
1.1	Energie rinnovabili . . . . .	3
1.2	Celle solari . . . . .	6
1.2.1	Stato dell'arte delle diverse tecnologie . . . . .	6
1.2.2	Celle al Silicio con <i>Fired Passivating Contacts</i> . . . . .	10
1.3	Contatti passivanti . . . . .	14
1.4	Metodo SPV . . . . .	15
1.4.1	Principi fisici di funzionamento . . . . .	15
1.4.2	Approccio e setup sperimentale . . . . .	17
1.4.3	Applicazioni . . . . .	19
<b>2</b>	<b>Misure di spettri di Surface Photovoltage (SPV)</b>	<b>23</b>
2.1	Materiale . . . . .	23
2.2	Metodo SPV sperimentale . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Risultati sperimentali</b>	<b>31</b>
3.1	Misure di SPV . . . . .	31
3.2	Determinazione delle caratteristiche degli spettri SPV . . . . .	36
3.3	Analisi degli spettri SPV acquisiti . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>39</b>

# Capitolo 1

## Introduzione

Entro il 2040, la crescita economica globale porterà il prodotto interno lordo mondiale a un valore doppio di quello attuale. Tale crescita determinerà una richiesta di energia sempre maggiore e, allo stesso tempo, renderà necessaria una riduzione delle emissioni di  $CO_2$ . Le fonti di energia rinnovabile come eolico, geotermia e solare, rappresentano la soluzione per conciliare queste due condizioni. Secondo le stime, sarà la produzione di energia con celle solari ad osservare il più rapido sviluppo, legato alla sempre maggiore efficienza di questa tecnologia [1].

Nel Capitolo 1, dopo una rapida panoramica delle prospettive future nel campo dell'energia rinnovabile, è presentato lo stato dell'arte della tecnologia fotovoltaica. Sono inoltre descritte alcune tecniche finalizzate a ottimizzare la conversione all'interno delle celle solari. L'efficienza di una cella fotovoltaica è infatti limitata dalla perdita di parte delle cariche foto-generate, dovuta alla presenza di siti di ricombinazione (solitamente imperfezioni nella struttura cristallina) nel materiale che costituisce la cella. Un approccio finalizzato a ridurre tale effetto di ricombinazione è quello dei contatti passivanti, anch'esso discusso nel Capitolo 1.

Presso il Photovoltaic laboratory (PV-LAB) dell'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) è in fase di studio il processo di produzione dei *firing passivated contacts* (FPC), ovvero contatti passivanti ottenuti tramite un trattamento di *firing* [2]. Il PV-LAB ha realizzato alcuni campioni di materiale semiconduttore con *firing passivated contacts*, ciascuno caratterizzato da differenze nell'esecuzione del *firing*. Durante l'attività di laboratorio, tramite la metodologia di misura della foto-tensione di superficie (*Surface Photo Voltage*, SPV), sono state studiate quantitativamente alcune caratteristiche di tali campioni. La tecnica di spettroscopia SPV è descritta, dal punto di vista teorico, a termine del Capitolo 1.

Nel Capitolo 2 è presentato in dettaglio l'apparato sperimentale per



le misure di SPV, utilizzato in laboratorio per l'analisi dei campioni forniti dal PV-LAB. Sono inoltre descritte le proprietà e la struttura dei campioni studiati per mezzo di tale apparato.

Infine, nel Capitolo 3, sono riportati e analizzati gli spettri SPV acquisiti in laboratorio. Da tali misure è possibile ottenere informazioni che descrivono la struttura delle bande energetiche dei campioni con FPC analizzati.

## 1.1 Energie rinnovabili

Un'enorme sfida che ci attende nell'immediato futuro è quella di riuscire a conciliare la crescente domanda di energia e, allo stesso tempo, ridurre le emissioni di anidride carbonica. Nel 2017, la quantità di energia consumata a livello globale è stata approssimativamente equivalente a quella ottenibile da 13.5 miliardi di tonnellate di petrolio, e per il 2040 è previsto un consumo annuo maggiore del 30% [1]. Le energie rinnovabili sono la fonte di energia primaria<sup>1</sup> che sta osservando la crescita maggiore. Le rinnovabili rappresentano infatti la risorsa ideale per far fronte al sempre crescente fabbisogno, provenendo da fonti inesauribili e non emettendo anidride carbonica in fase di produzione dell'energia. Per queste ragioni, in ogni scenario ipotizzato per il futuro, il contributo delle fonti rinnovabili sarà fondamentale nel coprire il continuo aumento della richiesta energetica globale da oggi al 2040 [1].

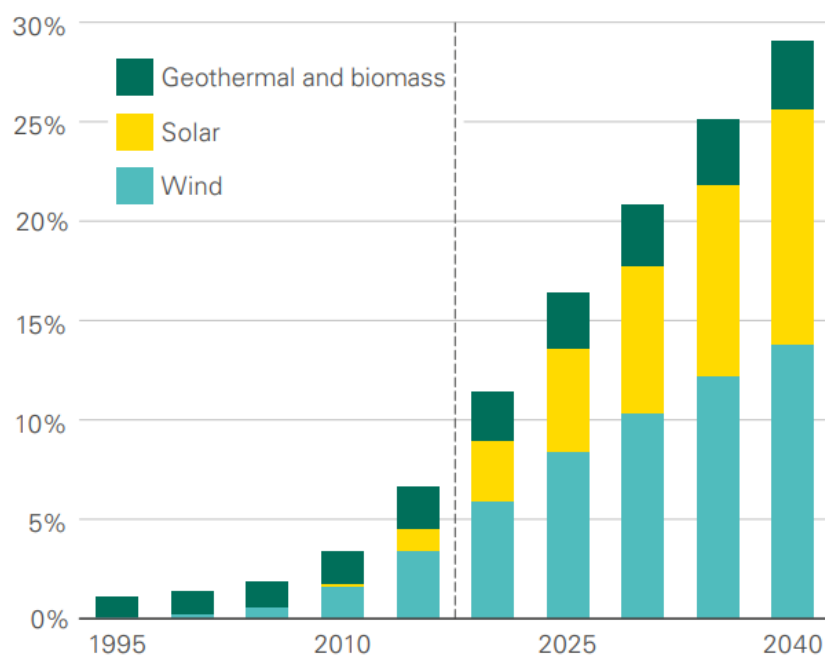


Figura 1.1: Frazione di energia rinnovabile prodotta dalle diverse fonti (geotermia e biomasse, solare, eolico). Le stime si riferiscono a uno scenario in cui le scelte politiche e il ritmo di sviluppo dei diversi settori energetici si mantengono sostanzialmente in linea con la storia recente [1].

<sup>1</sup>Si definiscono "primarie" le fonti di energia presenti in natura, non derivate dal processo di trasformazione di altre fonti.

Osservando la Figura 1.1 è possibile constatare come la produzione di energia solare sia, nel settore delle rinnovabili, quella a più rapida crescita (si stima possa decuplicare nel periodo 2015-2040) [1]. La rapida espansione di questo settore può essere associata, da un lato, al continuo miglioramento dell'efficienza delle celle solari e, dall'altro, alla forte diminuzione dei costi di produzione legata ai grandi volumi di fabbricazione [3].

La luce proveniente dal Sole è la fonte di energia primaria più abbondante sul pianeta, registrando una disponibilità media annuale di  $170 \text{ Wm}^{-2}$  che raggiungono la superficie terrestre. Tuttavia, pur risultando numericamente sufficiente a coprire da sola il fabbisogno globale, le potenzialità dell'energia fotovoltaica sono limitate da altri fattori quali la quantità di risorse necessarie per realizzare i dispositivi associati alla conversione e allo stoccaggio dell'energia, o la disponibilità di una rete globale efficiente di distribuzione [4]. Attualmente, la sfida per lo sviluppo delle celle solari risulta essere quella della maggiore efficienza di conversione, che per le celle ad oggi disponibili in commercio si assesta attorno al 20% [3].

La ricerca finalizzata a una maggiore resa energetica è concentrata, in primo luogo, sul miglioramento delle tecniche di fabbricazione delle tecnologie di cella solare già esistenti. Parallelamente, la ricerca sperimenta materiali ed approcci differenti a quelli oggi utilizzati, fornendo anche soluzioni con campi di applicabilità diversi da quelli delle tradizionali celle solari al Silicio.



## 1.2 Celle solari

### 1.2.1 Stato dell'arte delle diverse tecnologie

I primi prototipi di cella solare risalgono agli anni Cinquanta del Secolo scorso, e da allora il settore fotovoltaico si è arricchito di numerose tecnologie. Nella Figura 1.2, elaborata dai laboratori di ricerca sulle energie rinnovabili degli Stati Uniti (NREL), sono raccolti i record di efficienza registrati ogni anno per le diverse tipologie di cella solare.

L'efficienza di una cella solare (indicata con  $\eta$ ) è espressa come il rapporto

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}}$$

dove  $P_m$  è la massima potenza emessa e  $P_{in}$  è la potenza della radiazione incidente.

Di seguito sono prese in esame le tipologie principali di cella solare e alcune tra le tecnologie emergenti più promettenti.

#### Celle al Silicio cristallino

Oltre il 90% delle celle solari attualmente sul mercato sono basate sul Silicio [4]. Questo tipo di cella rappresenta la prima tecnologia fotovoltaica sviluppata. Il funzionamento è basato sostanzialmente sulla separazione di cariche in prossimità della giunzione p-n tra due strati di Silicio opportunamente drogato. Il Silicio utilizzato può essere in forma di cristallo singolo oppure policristallino, in strati con spessore dell'ordine di  $10^{-4}$ m. I record di efficienza registrati per questa tecnologia si sono assestati attorno al 25%, come osservabile nel grafico in Figura 1.2. Un particolare approccio alla tecnologia al silicio, che riguarda il lavoro svolto in questa tesi, è trattato più in dettaglio nel paragrafo 1.2.2 .

#### Celle multi-giunzione

Le celle solari a multi-giunzione (spesso indicate anche come *tandem*) non rappresentano una tecnologia alternativa di cella solare, quanto piuttosto un approccio differente. Nelle celle tandem, due o più celle solari in grado di assorbire una diversa porzione dello spettro incidente, sono sovrapposte tra loro e collegate in serie, come schematizzato in Figura 1.3. In questo modo, scegliendo in maniera opportuna i diversi tipi di cella, è possibile aumentare significativamente la capacità di assorbimento, raggiungendo efficienze record superiori al 40%[3].

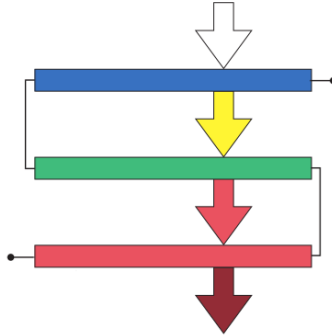


Figura 1.3: Schema di una cella solare multi-giunzione. Tre celle solari con caratteristiche di assorbimento differenti sono sovrapposte e collegate in serie. Tramite questa configurazione, una porzione sempre maggiore dello spettro incidente viene assorbita attraversando i diversi strati [3].

### Tecnologie a film sottile

Le tecnologie a film sottile presentano attualmente un'efficienza inferiore rispetto alle celle al Silicio, ma grazie alla loro struttura permettono di minimizzare il consumo di materiale. I tre tipi di cella più diffusi sono basati su silicio amorfo (a-Si), CdTe oppure CIGS (di-seleniuro di rame-indio-gallio). La fabbricazione di queste celle avviene per deposizione, su un substrato, dei materiali sotto forma di film con spessore dell'ordine di  $10^{-6}$ m, circa cento volte inferiore rispetto alle normali celle al Silicio cristallino [6].

Un limite ad oggi incontrato da questa tecnologia è dato dal calo di prestazioni con l'aumento della temperatura, fortemente penalizzante date le normali condizioni operative di una cella solare. Un'altra problematica riguarda la disponibilità dei materiali necessari per la fabbricazione. Indio, Gallio e Cadmio, come gli altri materiali solitamente necessari, sono infatti elementi più pericolosi e molto meno abbondanti rispetto al Silicio. Questi fattori limitano lo sviluppo della tecnologia a film sottile, che sta sperimentando una progressiva diminuzione della sua quota di mercato (attorno all'8% nel 2014) [4][6].

### Tecnologie emergenti

Un'altra tecnologia fotovoltaica attualmente in via di sviluppo è quella delle *Dye-Sensitized Solar Cells*. Il funzionamento di queste celle, schematizzato in Figura 1.4, è basato su uno specifico colorante disciolto in un elettrolita e racchiuso tra due lastre di vetro conduttore. Il colorante, assorbendo

i fotoni incidenti, permette il trasferimento di elettroni tra i due elettrodi con una reazione di ossido-riduzione. Grazie alla presenza di altri composti all'interno dell'elettrolita, il colorante può riacquistare l'elettrone ceduto e quindi ripetere il ciclo [4]. Questa tecnologia, potenzialmente molto versatile data la varietà di componenti utilizzabili, può trovare applicazione in contesti diversi da quelli del Silicio, ad esempio nella realizzazione di vetrate per edifici. Alcuni forti limiti alla diffusione di questo tipo di cella sono la bassa efficienza (attorno all'11%) e il ciclo di vita relativamente breve, fattori che ne hanno fino ad oggi scoraggiata la commercializzazione.

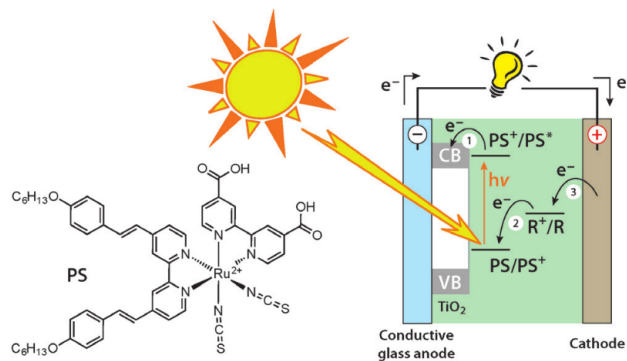


Figura 1.4: Schema della struttura delle celle DSSC. Il colorante disciolto nell'elettrolita permette, quando stimolato dalla luce incidente, il trasferimento di elettroni tra i due elettrodi seguendo i processi rappresentati [4].

Le celle solari organiche (*Organic PhotoVoltaic cells*) rappresentano un'altra tecnologia emergente. Queste celle, che ad oggi registrano record di efficienza attorno al 15%, hanno la caratteristica di essere prodotte con tecniche poco complesse, con materiali abbondantemente disponibili e facilmente riciclabili. Le celle OPV sono basate su semiconduttori organici, ovvero materiali contenenti atomi di carbonio legati fra loro. La forma del legame porta a una delocalizzazione degli elettroni lungo la catena di atomi di carbonio, determinando la caratteristica di semiconduttore donatore o accettore [7]. Il materiale così ottenuto può essere utilizzato, come schematizzato in Figura 1.5, per formare una cella solare. Questa tecnologia si presta per l'utilizzo in campi differenti da quelli delle celle al Silicio, potendo essere impiegato come cella solare flessibile e sottile, oppure come rivestimento semitrasparente per finestre e vetrate. Una problematica che caratterizza le celle OPV è la loro stabilità. Le molecole del materiale organico, sensibili alle temperature elevate e al forte irraggiamento luminoso, incorrono infatti in una rapida degradazione[4].

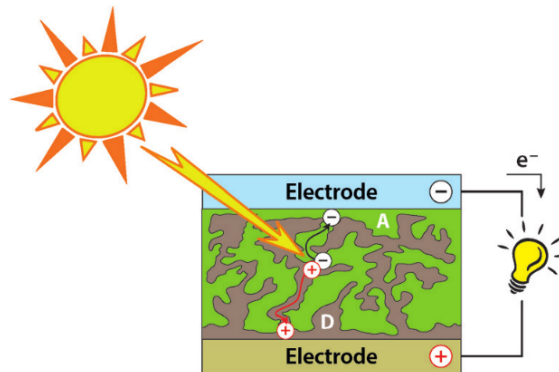


Figura 1.5: Schema della struttura di una cella OPV. Le coppie elettrone-lacuna, separate grazie alla luce incidente, viaggiano attraverso il materiale verso i rispettivi elettrodi [4].

Di più recente sviluppo sono le celle solari basate su Perovskiti. I primi utilizzi di questo materiale risalgono al 2009 e in dieci anni hanno vissuto uno sviluppo estremamente rapido, registrando ad oggi un'efficienza attorno al 24%. Nella loro applicazione in tandem con il Silicio, l'efficienza raggiunge il 28%, risultando pertanto confrontabile con le migliori celle al Silicio.

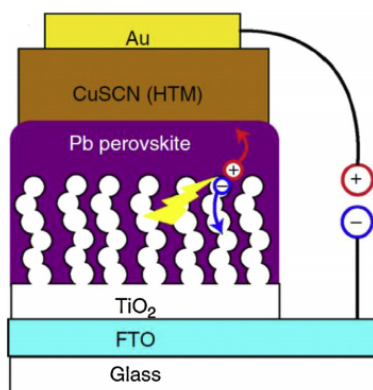


Figura 1.6: Schema della struttura delle celle basate su Perovskiti. La luce incidente provoca la separazione di elettroni e lacune sulla giunzione, che viaggiano verso i rispettivi elettrodi [8].

Con Perovskite si indica una grande varietà di composti del tipo  $ABX_3$ , con A e B cationi e X un anione che lega i primi due. Nelle applicazioni fotovoltaiche è utilizzata nello specifico quella con formula  $CH_3NH_3PbX_3$ , con  $X = I, Br, Cl$  [4]. Nelle prime fasi dello sviluppo di questa tecnologia, la Perovskite



era utilizzata come componente nelle celle del tipo DSSC. Al fine di evitare il deterioramento della Perovskite a contatto con l'elettrolita, la struttura della cella ha subito varie evoluzioni fino a raggiungere quella rappresentata in Figura 1.6. In questa configurazione, Perovskite e  $\text{TiO}_2$  sono utilizzati come semiconduttori in una giunzione p-n analoga a quella delle celle al Silicio [8]. Tra i pregi di questo materiale vi è quello di poter selezionare un qualsiasi valore di band-gap nell'intervallo 1.6-3.2 eV (variando le concentrazioni degli elementi che lo costituiscono). Inoltre, i materiali utilizzati sono a basso costo e facilmente lavorabili. I principali svantaggi sono legati a assorbimenti parassiti all'interno della cella, all'instabilità della cella stessa (in particolare in condizioni di alta umidità) e alla tossicità del Piombo. Ad oggi, l'applicazione più promettente è l'uso in tandem con una cella al Silicio [6].

Come si è cercato di presentare fin qui, il campo delle celle solari è estremamente vasto e la ricerca è rivolta su vari approcci. La tecnologia al Silicio domina il mercato e presenta numerosi vantaggi. Queste celle hanno infatti una buona efficienza, sono basate su materiali estremamente disponibili, stabili e non tossici, e la produzione su vasta scala ne permette ad oggi una realizzazione a basso costo. Affinché una nuova tecnologia possa entrare sul mercato, deve pertanto superare varie difficoltà. Innanzitutto, gli enormi investimenti richiesti per adattare gli attuali impianti produttivi devono essere giustificati da un'efficienza notevolmente superiore, da costi di produzione inferiori e da una maggiore durata rispetto a una cella al Silicio, condizioni fin ora mai verificatesi [3].

Le prospettive di sviluppo per le celle solari future richiedono, ancora più che una riduzione dei costi di produzione, un forte incremento dell'efficienza di conversione. Questo obiettivo può essere raggiunto per mezzo delle celle multi-giunzione. L'approccio delle celle *tandem* consente di utilizzare l'infrastruttura industriale già esistente e permette una grande varietà di configurazioni possibili, combinando i pregi delle diverse tecnologie. Le prestazioni raggiunte ad oggi sono molto promettenti, e i futuri sviluppi delle diverse tipologie di cella solare ne potranno determinare un ulteriore miglioramento [3].

### 1.2.2 Celle al Silicio con *Fired Passivating Contacts*

L'attività svolta in questa tesi ha come scopo quello di contribuire a determinare le condizioni ottimali per la realizzazione di celle con *Fired Passivating Contacts* (FPC). I contatti passivanti, discussi in dettaglio nel paragrafo 1.3, sono fondamentali per ottenere efficienze di conversione elevate nelle celle solari al Silicio cristallino. I FPC sono ottenuti tramite una tecnica che prevede un *firing*, ovvero un processo di riscaldamento rapido ( $< 10s$ ) e

ad alta temperatura ( $> 750^\circ C$ ), in grado di modificare la struttura cristallina o la composizione chimica di un materiale [2].

La procedura di realizzazione del materiale per una cella con FPC è schematizzata in Figura 1.7. Inizialmente, su un substrato di Silicio cristallino ( $c-Si$ ) opportunamente pulito viene cresciuto un film di Ossido di Silicio non stechiometrico ( $SiO_x$ ). La crescita si realizza tramite un bagno in Acido Nitrico ( $HNO_3$ ) o con luce UV e Ozono ( $O_3$ ). Successivamente, sopra il film di ossido viene depositato, tramite tecnica PECVD (presentata in seguito), uno strato amorfo di Carburo di Silicio non stechiometrico ( $a-SiC_x$ ). Il Carbonio contenuto nel composto ( $\sim 2.5\%$ ) rafforza i legami con l'Idrogeno presente, impedendone la liberazione durante il riscaldamento e prevenendo così la formazione di bolle tra gli strati depositati [2].

In seguito si verifica il processo di *firing*, durante il quale si ha la formazione di una struttura nano-cristallina all'interno dello strato di  $SiC_x$ . Questa caratteristica induce un forte accumulo di lacune vicino all'interfaccia tra  $c-Si$  e  $SiO_x$ , favorendo l'effetto tunnel attraverso la barriera di ossido e riducendo gli effetti di ricombinazione [2].

In un secondo tempo, tramite l'impiego di Nitruro di Silicio ( $SiN$ ) e un secondo *firing*, si introducono atomi di Idrogeno negli strati depositati ( processo di idrogenazione). Durante questa fase, gli atomi di Idrogeno penetrano in maniera controllata nel materiale e si combinano con i difetti superficiali presenti nella struttura cristallina. Il Nitruro di Silicio è infine rimosso con Acido Fluoridrico ( $HF$ ) [2].

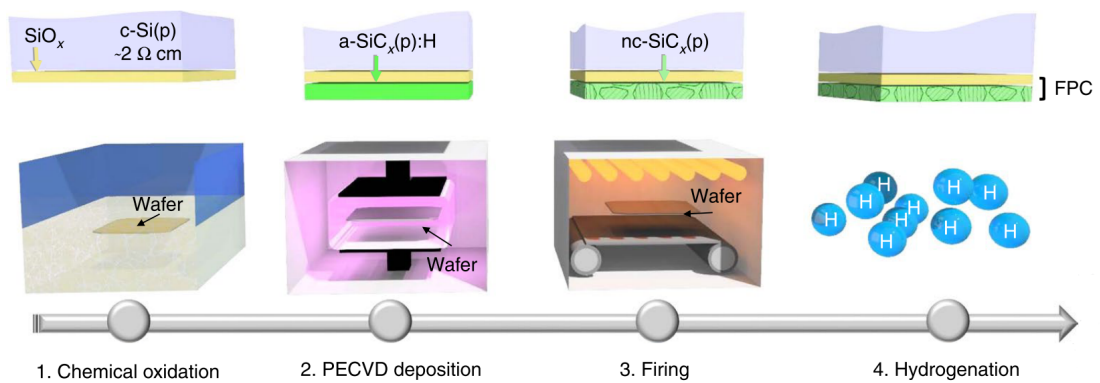


Figura 1.7: Processo di realizzazione del materiale per una cella con FPC. Nella parte inferiore sono rappresentate le diverse fasi di produzione, mentre nella parte superiore sono schematizzati i diversi strati depositati mediante il processo indicato [2].

La cella solare completa, rappresentata in Figura 1.8, si ottiene per mezzo di ulteriori fasi produttive. Alcune di esse prevedono la deposizione di strati che forniscono selettività dei portatori di carica, e l'introduzione dei contatti elettrici.

Le analisi di laboratorio svolte in questa tesi, volte a ottimizzare il processo qui presentato, sono state effettuate su campioni ottenuti come descritto nel paragrafo 2.1.

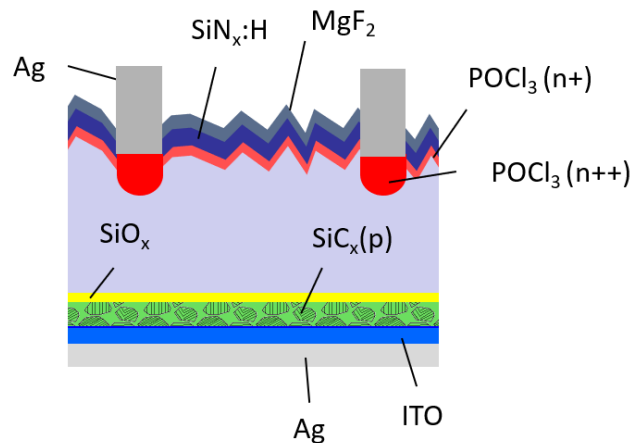


Figura 1.8: Schema della cella solare FPC completa [9]. Sono presenti i contatti elettrici e alcuni composti che forniscono selettività dei portatori di carica e riducono gli effetti di ricombinazione. La parte superiore presenta caratteristiche anti-riflettenti grazie a un film di  $MgF_2$  e alla struttura (qui molto enfatizzata) della superficie.

### ***Chemical Vapour Deposition (CVD) e Plasma-Enhanced CVD***

La deposizione chimica da vapore (*Chemical Vapour Deposition*, CVD) è una tecnica utilizzata per vari scopi tra cui la deposizione di film sottili su un substrato. Inizialmente, in una camera contenente il substrato da rivestire vengono iniettati dei reagenti in fase vapore. A seconda della tecnica CVD in uso, varia il metodo con il quale è innescata la reazione chimica che si verifica tra i reagenti e la superficie riscaldata dei substrati. Terminata la deposizione, i sottoprodotti indesiderati che si sono formati durante la reazione vengono opportunamente neutralizzati ed eliminati dalla camera. Il risultato finale del processo è la deposizione di uno strato solido sulla superficie del substrato.

Un processo alternativo è rappresentato dalla *Plasma-enhanced Che-*

*mical Vapour Deposition* (PECVD), nella quale l'attivazione dei reagenti avviene mediante una scarica in radiofrequenza o in corrente continua tra due elettrodi. Tra i vantaggi di questa variante vi sono la maggiore velocità di deposizione e la possibilità di eseguire il rivestimento del substrato a bassa temperatura [10].

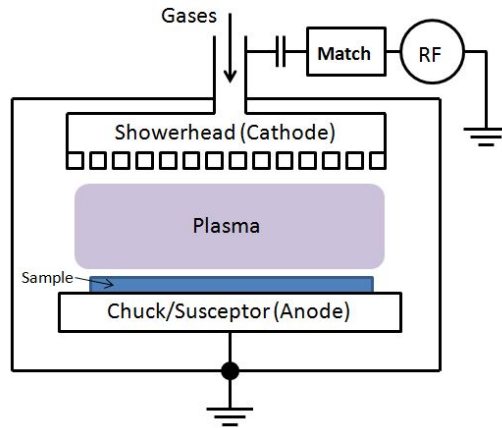


Figura 1.9: Rappresentazione schematica dell'apparato per PECVD. La deposizione sul campione (blu) è attivata per mezzo di una scarica in radiofrequenza o in corrente continua [11].

### 1.3 Contatti passivanti

I notevoli progressi in termini di efficienza delle celle al Silicio sono legati alla tecnica dei contatti passivanti [12]. Infatti, al fine di ridurre la perdita delle cariche foto-generate, è di grande importanza la rimozione degli effetti di ricombinazione che si verificano sulle superfici libere e le interfacce.

Le superfici di contatto tra il semiconduttore e gli elettrodi, come in qualsiasi altra interfaccia tra materiali, presentano imperfezioni dovute all'interruzione della struttura cristallina. Tali imperfezioni rappresentano degli importanti centri di ricombinazione, determinando una notevole perdita di efficienza. Per mezzo delle tecniche di passivazione, caratterizzate sostanzialmente dalla deposizione su superfici e interfacce di strati di materiale opportuno, è possibile correggere le imperfezioni del reticolo, inattivando questi processi di ricombinazione.

Un contatto elettrico ideale è ottenuto interponendo tra l'elettrodo e il materiale semiconduttore un *buffer layer* dello spessore di pochi nm [12]. Viene così a formarsi un contatto passivante, nel quale il *buffer* aggiunto svolge il duplice ruolo di minimizzare la perdita di portatori di carica per ricombinazione e, contemporaneamente, di mantenere una buona capacità di estrazione della carica da parte di un circuito esterno.[13]

Caratteristica di un contatto passivante è anche quella di presentare una selettività rispetto al portatore di carica, facilitando ad esempio l'estrazione degli elettroni e aumentando la barriera di potenziale per le lacune. Ne deriva così una riduzione ulteriore degli effetti di ricombinazione. Tale selettività è ottenuta massimizzando la conduttività dei portatori maggioritari e, allo stesso tempo, minimizzando quella dei portatori minoritari. Questi effetti possono essere ottenuti con diverse tecniche, che variano dalla realizzazione di un forte drogaggio (in grado allo stesso tempo di ridurre concentrazione e mobilità dei portatori minoritari), alla realizzazione di etero-giunzioni per mezzo della deposizione di materiali opportuni [13].

Lo studio nell'ambito dei contatti passivanti ha portato a notevoli progressi in termini di efficienza delle celle solari. Gli obiettivi futuri sono rappresentati dall'individuazione di nuovi materiali che migliorino l'efficienza e la stabilità delle celle, riducendo anche i costi e semplificando i processi di fabbricazione.

## 1.4 Metodo SPV

La tecnica di misura della foto-tensione di superficie (*Surface Photo Voltage*, SPV) è utilizzata per ottenere informazioni quantitative sulle caratteristiche di un materiale semiconduttore. Le misure prevedono la rilevazione di cambiamenti della tensione (voltage) sulla superficie del campione, indotti dall'esposizione a una sorgente luminosa. Nello specifico, quando si analizza la variazione di tensione superficiale in funzione dell'energia dei fotoni incidenti, il metodo sperimentale prende il nome di spettroscopia di foto-tensione superficiale (*Surface Photovoltage Spectroscopy*, SPS) [14].

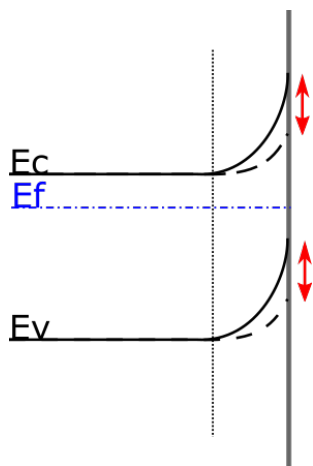


Figura 1.10: La tecnica SPS permette di studiare la variazione del piegamento delle bande energetiche (freccie rosse) che si verifica, in seguito all'illuminazione del campione, per una variazione del potenziale di superficie.

### 1.4.1 Principi fisici di funzionamento

#### Struttura a bande e superfici

Si definisce *superficie* il confine tra mezzi con proprietà fisiche diverse. Nel caso in cui la superficie sia tra un solido e un gas (o il vuoto) è definita *libera*, mentre la superficie di contatto tra due solidi è detta *interfaccia* [14].

I modelli teorici descrivono la struttura cristallina dei materiali con potenziali periodici, determinando per gli elettroni nel reticolo cristallino la presenza di bande di energia permessa alternate a bande di energia proibita. Le bande occupate dagli elettroni di valenza sono quelle in grado di determinare la caratteristica di isolante-semiconduttore-conduttore di un materiale.

Infatti, per temperature al di sopra dello zero assoluto, può accadere che alcuni elettroni acquisiscano sufficiente energia per raggiungere una banda permessa superiore, lasciando nella banda inferiore una lacuna. La banda semi-piena (inferiore) è definita *di valenza*, mentre la banda semi-vuota (superiore) è detta *di conduzione*. Per i semiconduttori, la separazione tra le due bande è inferiore a  $2eV$ , e questo determina la loro caratteristica di essere materiali con caratteristiche intermedie tra isolanti e conduttori [15].

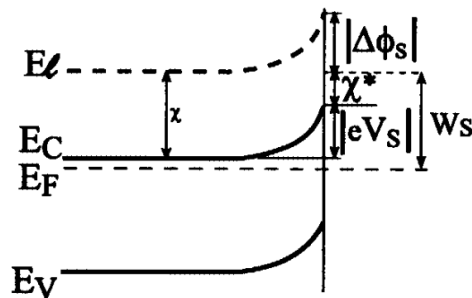


Figura 1.11: Schematizzazione dei livelli energetici in un semiconduttore di tipo n all'equilibrio. I tratti pieni ( $E_V$  ed  $E_C$ ) rappresentano, rispettivamente, l'energia delle bande di valenza e di conduzione, mentre la linea tratteggiata ( $E_F$ ) è l'energia di Fermi. In prossimità della superficie è possibile osservare il piegamento delle bande (indicato come  $|eV_s|$ ), oltre che il valore di affinità elettronica  $\chi^*$  è inferiore a quello di  $\chi$  all'interno del materiale [14].

Questa rappresentazione ideale perde di precisione in prossimità della superficie, dove viene interrotta la struttura periodica del cristallo. Questo può portare alla formazione di stati superficiali (con energie anche all'interno dei gap proibiti) ed altri fenomeni complessi legati, ad esempio, al riarrangiamento dei legami tra atomi. Tali stati localizzati sulla superficie producono un trasferimento di carica tra la superficie e l'interno del materiale, al fine di ristabilire l'equilibrio tra i due. Come conseguenza di ciò si ha la formazione di una regione carica superficiale (definita *surface Space-Charge Region*, SCR) che determina a sua volta la presenza di un campo elettrico. Ne consegue che, anche in condizioni di equilibrio, il potenziale di superficie  $V_s$  è diverso da quello periodico presente all'interno del materiale. Ne deriva, come visibile in Figura 1.11, una variazione locale delle energie dei livelli di valenza e conduzione.

Per definizione, ad un potenziale maggiore corrisponde un livello energetico inferiore. Pertanto, come rappresentato ad esempio nella Figura 1.12,  $V_s > 0$  determina un piegamento verso il basso delle bande [14].

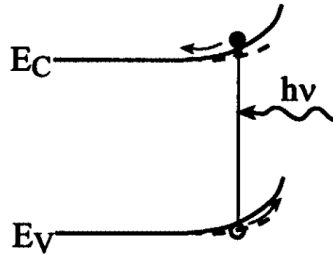


Figura 1.12: All'equilibrio, le bande di conduzione e valenza in un semiconduttore tipo n sono rappresentate dalle linee continue che si piegano in prossimità della superficie. A seguito dell'illuminazione con energia sufficiente, la coppia elettrone-lacuna viene separata da un campo elettrico, con le lacune che migrano verso la superficie. Risultando  $V_s > 0$ , si verifica il piegamento delle bande verso il basso (linee tratteggiate) [14].

### Effetto di foto-tensione superficiale

In generale, l'effetto fotovoltaico consiste in un cambiamento del potenziale all'equilibrio in seguito all'illuminazione della superficie di un materiale semiconduttore. Tale variazione può essere indotta da un trasferimento o da una redistribuzione di carica. Una variante specifica di questo effetto è l'effetto foto-tensione di superficie (*Surface Photo Voltage*, SPV), che si verifica solo quando la foto-generazione di carica è seguita da una sua redistribuzione (solitamente determinata da una SCR in superficie).

La luce incidente sul materiale può avere un'energia superiore o inferiore al gap di energia tra le bande, e in entrambi i casi si possono osservare molteplici meccanismi di generazione di una SPV [14]. I fotoni che incidono sul materiale possono determinare la creazione di coppie elettrone-lacuna o la liberazione di portatori (intrappolati dai difetti presenti sulla superficie) collocati in livelli energetici posti nel gap di energia proibita. Le cariche così ottenute si redistribuiscono sotto l'effetto del campo elettrico nella SCR, andando a modificare anche la tensione superficiale  $V_s$ . La variazione di  $V_s$  che viene a determinarsi può essere misurata con un apparato sperimentale apposito [14].

### 1.4.2 Approccio e setup sperimentale

La difficoltà di una misura SPV risiede nel fatto che la foto-tensione superficiale rappresenta un potenziale interno al materiale, non misurabile per mezzo di alcun tipo di voltmetro. Inoltre, il contatto con qualsiasi strumen-



to di misura determinerebbe un'alterazione delle proprietà della superficie, e quindi anche della grandezza che si intende misurare. Requisito fondamentale di qualsiasi misura SPV è pertanto quello di poter essere eseguito senza contatto diretto con il campione [14].

Di seguito sono descritti la tecnica di misura SPV utilizzata in laboratorio e gli elementi chiave che costituiscono l'apparato sperimentale.

### **Approccio Metallo-Isolante-Semiconduttore (MIS)**

Questo approccio è basato sulla realizzazione di un condensatore ottenuto per accostamento di un metallo, di un isolante e di un semiconduttore (campione da analizzare). In seguito all'illuminazione del condensatore, per effetto di foto-tensione superficiale viene modificato il potenziale  $V_s$  del semiconduttore. Questa variazione si riflette sull'interfaccia semiconduttore-isolante e, di conseguenza, sull'intero condensatore. La variazione di tensione misurabile sui terminali del condensatore rappresenta pertanto il segnale SPV stesso. Poiché il potenziale misurato è esterno al materiale, la strumentazione non entra in contatto con il campione e perturba la grandezza in esame. Per la realizzazione del condensatore con approccio MIS possono essere utilizzati come isolanti l'aria o il vuoto, mentre il contatto metallico può essere costituito, ad esempio, da una griglia metallica [14].

### **Setup sperimentale**

In Figura 1.13 sono rappresentati i componenti principali che costituiscono un sistema di misura SPS.

Solitamente, il campione da analizzare e la sonda sono posti all'interno di un contenitore metallico che svolge la funzione di oscurante e di gabbia di Faraday. La combinazione di una sorgente luminosa e di un monocromatore permette di ottenere un controllo fine sull'energia dei fotoni che incidono sul campione. Nota l'energia incidente, è possibile ricostruire lo spettro SPV del materiale da studiare.

Al fine di poter separare il rumore di fondo dal segnale SPV vero e proprio, è necessario l'utilizzo di un chopper associato a un amplificatore lock-in. Il chopper rende la luce incidente impulsata con una frequenza fissa. L'amplificatore lock-in, facendo riferimento alla stessa frequenza, può così separare gli effetti SPV derivanti dalla sorgente da quelli ambientali (che non manifestano ovviamente la stessa periodicità). Tramite opportune interfacce, il computer agisce sulle elettroniche di controllo e di misura dell'esperimento, permettendo anche la memorizzazione dei dati acquisiti.

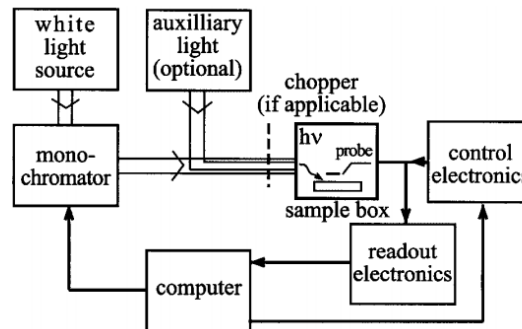


Figura 1.13: Schema dei componenti che costituiscono un sistema di misura SPV [14].

### 1.4.3 Applicazioni

La tecnica SPS permette di ottenere informazioni sulle caratteristiche di un semiconduttore, in maniera non distruttiva, senza contatto, e non influenzata dall'ambiente circostante [14]. Di seguito sono presentate alcune applicazioni che mostrano le potenzialità di questa metodologia nel produrre risultati di interesse fisico, chimico e ingegneristico.

#### Interfacce non superficiali

Nelle applicazioni pratiche non si ha mai a che fare con campioni semi-infiniti di materiale uniforme. Spesso si analizzano semiconduttori molto sottili, come anche etero-strutture (strutture stratificate di diversi materiali). In quest'ultimo caso, il fenomeno alla base della tecnica SPS influenza non solo le superfici esterne ma anche le interfacce interne tra i diversi strati. Di fatto, l'assorbimento di fotoni in una qualsiasi regione non neutra all'interno del materiale contribuisce al segnale SPV misurabile. Infatti, poiché le bande risultano tra loro collegate in serie, il potenziale su un'interfaccia è correlato a quello di tutte le altre, indipendentemente dalla loro posizione nel materiale [14]. Ne consegue che la metodologia di misura SPV permette di studiare anche le proprietà interne di una eventuale struttura composta. L'unica limitazione a questa tecnica è data dalla lunghezza di penetrazione dei fotoni all'interno del materiale, ovvero dalla possibilità di introdurre un eccesso di portatori liberi di carica nella regione di interesse [14].

## Determinazione del *bandgap* e del tipo di semiconduttore

Una delle applicazioni della tecnica SPS è la determinazione approssimata dell'ampiezza dell'intervallo di energia proibita (*bandgap*) di un semiconduttore. Similmente a un'analisi dello spettro di assorbimento, si determina per quale valore dell'energia della luce incidente si registra una notevole variazione del segnale SPV. In corrispondenza e al di sopra dell'energia del *bandgap* ( $E_g$ ), infatti, vi è un aumento dell'assorbimento della radiazione incidente, legato alla formazione di coppie elettrone-lacuna. Ciò determina, nella rappresentazione del segnale SPV in funzione dell'energia incidente, un andamento a gradino proprio in corrispondenza dell'energia del gap.

A differenza delle normali tecniche di spettroscopia da assorbimento, questa metodologia presenta il vantaggio di non richiedere la misura dell'intensità luminosa uscente dal campione, ed è quindi utilizzabile su campioni di spessore arbitrario e senza alcuna ulteriore lavorazione (rimozione, deposizione, ecc.).

Il valore di  $E_g$  ottenuto è però solo approssimativo, in quanto l'ampiezza del gradino rende difficile la determinazione del valore esatto (a volte comparabile con l'ampiezza del gradino stesso) [14].

La tecnica SPS permette anche di determinare il tipo di semiconduttore (p oppure n), qualora non fosse noto a priori. La determinazione è eseguita analizzando il segno del gradino presente nel segnale SPV citato in precedenza. Solitamente, la superficie di un semiconduttore è in condizione di svuotamento, ovvero si ha che il numero di portatori maggioritari sulla superficie è inferiore a quello che si ha all'interno del materiale (in condizione di equilibrio). Questa condizione determina, come già accennato in precedenza, un piegamento delle bande energetiche verso il basso (l'alto) per i semiconduttori di tipo p (tipo n). In seguito all'illuminazione del semiconduttore, e alla conseguente redistribuzione delle cariche foto-generate, tipicamente si verifica una diminuzione del piegamento delle bande. Ciò si traduce in una pendenza positiva per il segnale SPV di un semiconduttore tipo n, o in una pendenza negativa per il segnale di un semiconduttore tipo p [14].

## Analisi dei difetti nella struttura cristallina

Infine, la metodologia SPS ha come applicazione lo studio di stati difettivi superficiali o legati a difetti del reticolo cristallino. I fotoni incidenti sul semiconduttore possono determinare la transizione di portatori di carica da uno stato superficiale a una banda (o viceversa). Questo porta alla formazione di gradini nel segnale SPV in funzione dell'energia incidente, associati ad energie diverse da quella di gap. Nel caso della transizione di elettroni

dallo stato superficiale alla banda di conduzione, si verifica un aumento della carica superficiale (più positiva) e dunque un aumento del segnale SPV. Al contrario, nel caso della transizione di una lacuna dallo stato superficiale alla banda di valenza, la carica superficiale diventa più negativa e il segnale SPV diminuisce (più negativo). Pertanto, lo studio della pendenza dei gradini (e l'energia alla quale essi si presentano), permette di ottenere informazioni riguardo agli stati difettivi superficiali [14].



## Capitolo 2

# Misure di spettri di Surface Photovoltage (SPV)

### 2.1 Materiale

Nella Figura 2.1 è schematizzato il processo di produzione dei campioni realizzati presso il laboratorio PV-LAB dell' EPFL di Losanna mediante la tecnica presentata nel paragrafo 1.2.2.

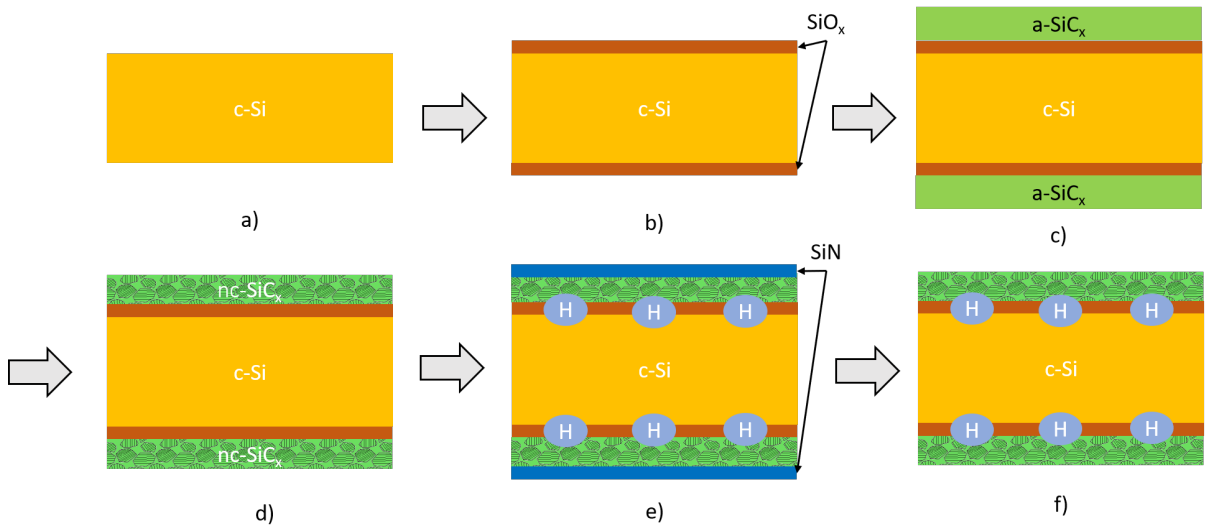


Figura 2.1: Schema del processo di fabbricazione dei campioni [9]. a) Pulizia del substrato, b) Ossidazione, c) Deposizione di  $\text{SiC}_x$  con PE-CVD, d) Cristallizzazione di  $\text{SiC}_x$  tramite primo *firing*, e) Idrogenazione con  $\text{SiN}$  tramite secondo *firing*, f) Rimozione di  $\text{SiN}$ , campione finale.

Questi campioni non erano destinati ad una cella solare, quanto piuttosto ad analisi di laboratorio volte ad ottimizzare il processo di produzione dei FPC. Durante le fasi di *firing*, è infatti fondamentale monitorare la temperatura raggiunta dal campione e la durata del processo. Variando questi due parametri, oltre alla tecnica di deposizione dell'ossido, sono stati realizzati otto diversi campioni da analizzare tramite il metodo presentato in seguito nel paragrafo 2.2.

Le caratteristiche di ciascun campione sperimentale sono riassunte nella Figura 2.2.

ID	Oxide	Stack	Pre-firing	Pre-Firing Jet	Firing
			CAMINI	first	CAMINI
P2 3316	HNO3	SiC(p)	770		800
P2 3315	HNO3	SiC(p)	770		830
P2 3328	HNO3	SiC(p)		770	800
P2 3181	HNO3	SiC(p)		800	800
P2 3304	HNO3	SiC(p)		800	830
P2 3290	UV-O3	SiC(p)		770	800
P2 3303	UV-O3	SiC(p)		770	830
P2 3293	UV-O3	SiC(p)		800	800

Figura 2.2: Elenco dei campioni analizzati. Sono indicati il metodo di deposizione dell'ossido, il tipo di substrato e le temperature (in °C) delle operazioni di *firing* nel forno "CAMiNI" [9].

Le misure di SPS svolte su questi campioni erano finalizzate, in primo luogo, alla determinazione del diagramma a bande degli strati depositati per realizzare un FPC. In secondo luogo, il confronto tra i diversi campioni ha permesso di studiare come il *firing* iniziale (definito *pre-firing*) influenzasse il meccanismo di trasporto elettronico tra gli strati<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Con "trasporto" si fa riferimento al processo che porta le cariche foto-generate a migrare attraverso gli strati che compongono la cella.

## 2.2 Metodo SPV sperimentale

L'apparato sperimentale utilizzato per le misure di SPV è rappresentato schematicamente nella Figura 2.3. La radiazione proveniente dalla lampada, dopo aver attraversato il chopper, viene diffratta all'interno del monocromatore. La componente selezionata tramite il monocromatore, dopo aver attraversato il diaframma (completamente aperto), viene focalizzata tramite la lente. Nel fuoco della lente è posto il campione di materiale semiconduttore da analizzare, fissato tramite pasta conduttiva all'Argento ad un supporto metallico collegato a terra. Un vetrino rivestito di ITO (*Indium Tin Oxide*, composto trasparente e conduttore) è posto di fronte al campione e collegato elettricamente (tramite pasta conduttiva e un cavetto) al pre-amplificatore. L'aria costituisce l'isolante tra le due facce del condensatore così formato, come previsto nell'approccio MIS.

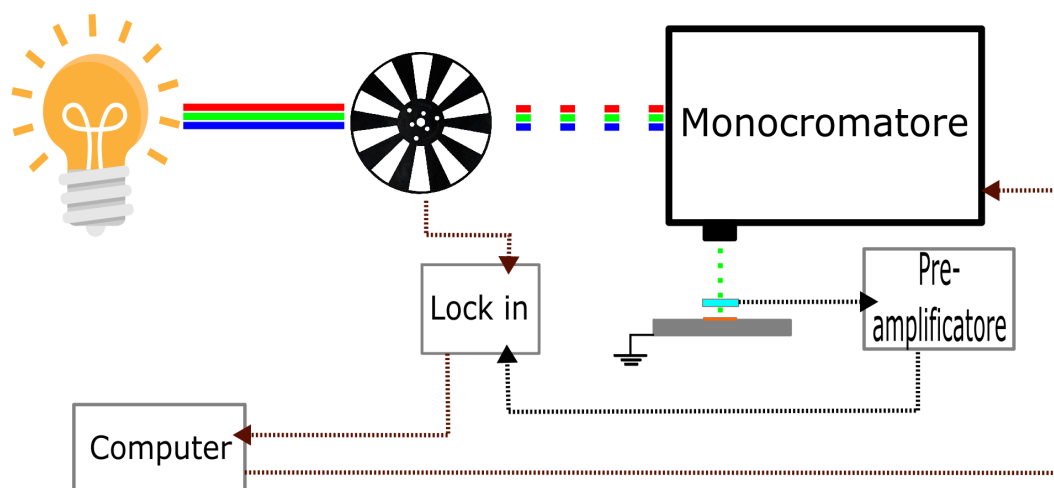


Figura 2.3: Schema dell'apparato sperimentale utilizzato per le misure di SPV. Le frecce in nero indicano l'acquisizione del segnale, mentre quelle in marrone rappresentano i controlli della strumentazione. Il supporto metallico (grigio) su cui è fissato il campione (arancione) collegato a terra, mentre l'elettrodo trasparente (azzurro) è collegato al pre-amplificatore.

Al variare della componente selezionata dal monocromatore, il segnale di tensione pre-amplificato viene successivamente trasferito all'amplificatore lock-in. Quest'ultimo dispositivo, servendosi della frequenza di riferimento proveniente dal chopper, rende possibile l'estrazione del segnale del campione dal rumore di fondo. Il segnale acquisito dal lock-in viene trasferito al computer. Su di esso, un programma scritto in LabVIEW si occupa, oltre che



dell'acquisizione dei dati, del controllo del monocromatore e dei parametri del lock-in, automatizzando il processo di misura.

## Monocromatore

Una sorgente di luce bianca emette radiazione secondo uno spettro caratteristico. Poter estrarre una specifica lunghezza d'onda significa poter selezionare l'energia della radiazione da inviare su un campione. All'interno dell'apparato sperimentale utilizzato, la selezione della lunghezza d'onda avviene per mezzo di un monocromatore HORIBA 500M Spex, schematizzato in Figura 2.4.

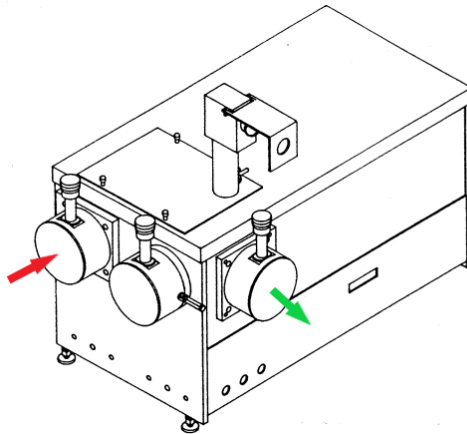


Figura 2.4: Rappresentazione del monocromatore utilizzato [16]. Le frecce rossa e verde rappresentano, rispettivamente, l'ingresso e l'uscita laterale del monocromatore. L'uscita frontale non è utilizzata.

Un monocromatore è un dispositivo che riceve in ingresso luce bianca e, per mezzo di un reticolo di diffrazione orientabile, fornisce in uscita la lunghezza d'onda richiesta dal software di controllo. Il reticolo di diffrazione è formato da una lastra di materiale riflettente sulla quale sono praticate scanalature molto ravvicinate ( $\sim 10^2 - 10^3 nm$ ). La radiazione che incide sul reticolo viene scomposta nelle sue diverse componenti secondo la relazione

$$\frac{n\lambda}{d} = \sin(\alpha) - \sin(\beta)$$

dove  $n$  è l'ordine di diffrazione,  $d$  il passo del reticolo e  $\lambda$  una specifica componente incidente.  $\alpha$  e  $\beta$  sono rispettivamente l'angolo di incidenza e l'angolo di riflessione rispetto alla normale al reticolo (Figura 2.5) [17]. La distanza  $d$  tra le scanalature del reticolo ne influenza l'efficienza, che risulta proporzionale a quanta luce è possibile concentrare in un certo ordine  $n$  [17]. La scelta

di  $d$  è quindi direttamente correlata alla lunghezza d'onda  $\lambda$  che si desidera estrarre.

Il monocromatore 500M Spex permette di selezionare un reticolo di diffrazione con efficienza massima a  $300nm$  oppure a  $1500nm$ . Il dispositivo presenta inoltre due uscite: una frontale, non utilizzata, e una laterale, sulla quale è presente un diaframma regolabile ( $3\mu m - 3mm$ ) per controllare l'intensità della radiazione e una lente biconvessa (per focalizzare il fascio luminoso).

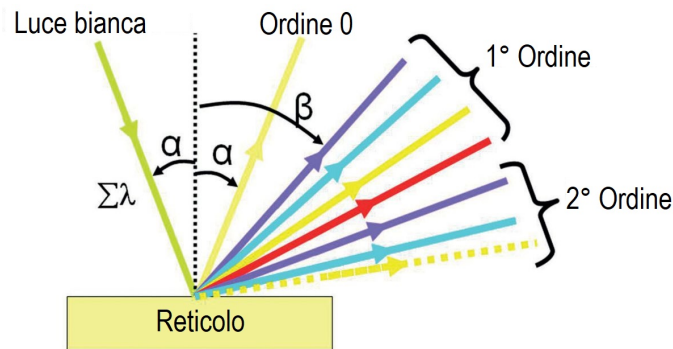


Figura 2.5: Rappresentazione schematica del fenomeno di diffrazione prodotto da un reticolo riflettente [17].

### Lampada QTH

Come sorgente luminosa è stata utilizzata una lampada alogena al Quarzo e Tungsteno (*Quartz Tungsten Halogen*, QTH). Lo spettro di emissione è stato misurato nell'intervallo di lunghezze d'onda  $1100 - 1500nm$  ( $\sim 0.8 - 1.1eV$ ), ed è rappresentato in Figura 2.6. La conoscenza dello spettro caratteristico è fondamentale per poter calcolare il flusso di fotoni, con una specifica energia, che investe il campione.

Per la misura dello spettro di emissione è stato utilizzato un sensore piroelettrico che, collegato direttamente al lock-in, andava a sostituire la porzione di apparato collegata al pre-amplificatore. La luce in uscita dal monocromatore andava a colpire la parte sensibile dello strumento, determinando un aumento di temperatura proporzionale all'intensità della radiazione stessa. Il particolare materiale rispondeva alle variazioni di temperatura con una polarizzazione, misurabile tramite lo stesso apparato utilizzato per le misure SPV come un segnale di tensione.

Lo spettro presenta un picco di emissione attorno a  $0.9eV$ , e decresce rapidamente per energie superiori. Poichè la radiazione veniva selezio-

nata nel monocromatore con il reticolo a efficienza massima su  $1500nm$ , il comportamento osservato è sostanzialmente in linea con quanto atteso.

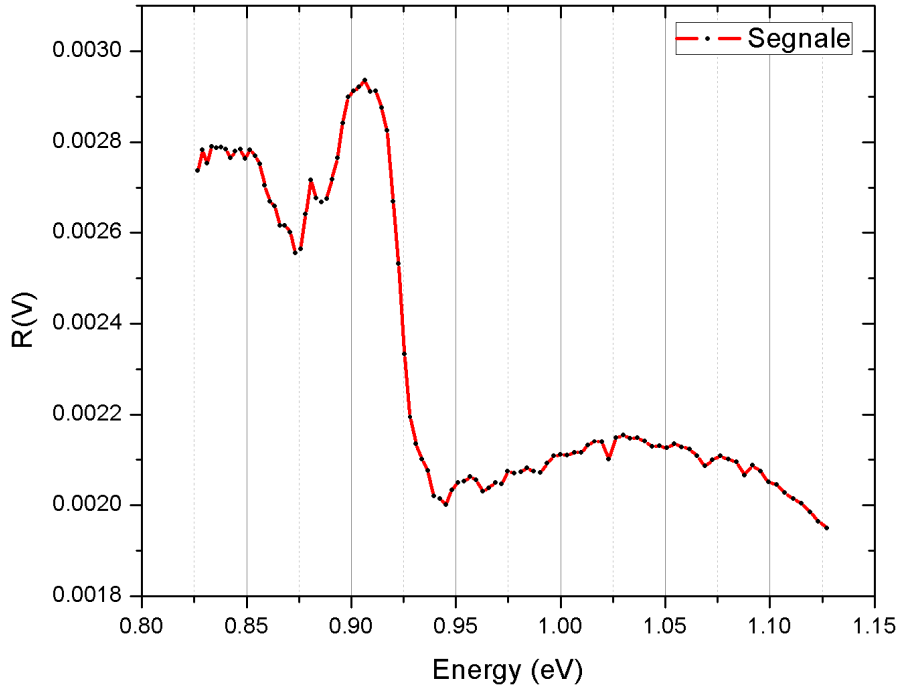


Figura 2.6: Spettro di emissione della lampada QTH per lunghezze d'onda nell'intervallo 1100-1500nm. R è il segnale, in volt, misurato per mezzo del piroelettrico.

### Chopper e lock-in

Tramite l'amplificatore lock-in Stanford Research Systems SR830 è stato acquisito il segnale proveniente dal pre-amplificatore. L'impiego di questo tipo di amplificatore è risultato necessario in quanto i valori di tensione da misurare erano molto bassi, a volte confrontabili con il rumore sul segnale stesso. Per il suo funzionamento, un amplificatore lock-in richiede l'impiego di un chopper. Quest'ultimo è rappresentato da un disco con alcune aperture che, ruotando, trasforma il fascio luminoso della lampada in un segnale impulsato con frequenza selezionabile. Per mezzo di un foto-rilevatore, la frequenza degli impulsi viene misurata e fornita come riferimento al lock-in. La tecnica utilizzata per estrarre il segnale è detta *phase-sensitive detection*. Il dispositivo, dopo aver amplificato il segnale (proveniente dal campione), lo moltiplica per un secondo segnale sinusoidale di riferimento (fornito dal

chopper). Tramite i filtri implementati nell'elettronica del lock-in, i contributi di eventuali segnali di rumore non in fase con il riferimento risultano azzerati, mentre viene mantenuto un segnale proporzionale all'effettiva grandezza oggetto di misura [18]. Questo effetto trova anche una giustificazione analitica, legata al fatto che l'integrale (su un intervallo di tempo opportuno) del prodotto due funzioni sinusoidali con frequenze  $\nu_1$  e  $\nu_2$  è nullo. Soltanto la componente del segnale con  $\nu_1 = \nu_2$ , ovvero quella ottenuta per effetto del chopper, fornisce un contributo non nullo.



Figura 2.7: A sinistra è raffigurato l'amplificatore lock-in utilizzato per l'acquisizione del segnale [18]. A destra è raffigurato un dispositivo chopper Horiba.



# Capitolo 3

## Risultati sperimentali

### 3.1 Misure di SPV

Dopo aver predisposto l'apparato sperimentale come descritto nel paragrafo 2.2, si procede con la misurazione del segnale SPV per ciascuno dei campioni. In Figura 3.1 è rappresentato il risultato della misura sul campione 3304 (preso come esempio), in corrispondenza con l'intensità della radiazione proveniente dalla lampada (valutata precedentemente per mezzo del sensore piroelettrico).

La diversa emissività della lampada influenza inevitabilmente il segnale SPV. Pertanto risulta necessario eseguire una normalizzazione secondo l'equazione:

$$SPV(a.u.) = \frac{R(V)}{\phi} = \frac{R(V)}{R(V)_{piro}} \cdot E(eV)$$

dove

$$\phi = \frac{R(V)_{piro}}{E(eV)} = \frac{R(V)_{piro} \cdot \lambda}{h \cdot c}$$

esprime il flusso di fotoni proveniente dalla lampada.  $E(eV)$  rappresenta l'energia di un fotone incidente,  $R(V)$  il segnale SPV non normalizzato e  $R(V)_{piro}$  il segnale acquisito con il piroelettrico.

Il valore normalizzato così ottenuto è espresso in unità arbitrarie (*a.u.*), in quanto risulta di interesse la forma del segnale (presenza di gradini per specifiche energie) piuttosto che il valore numerico in sé.

Di nuovo in Figura 3.1 è possibile osservare, per il campione 3304, il segnale SPV normalizzato secondo l'equazione indicata.

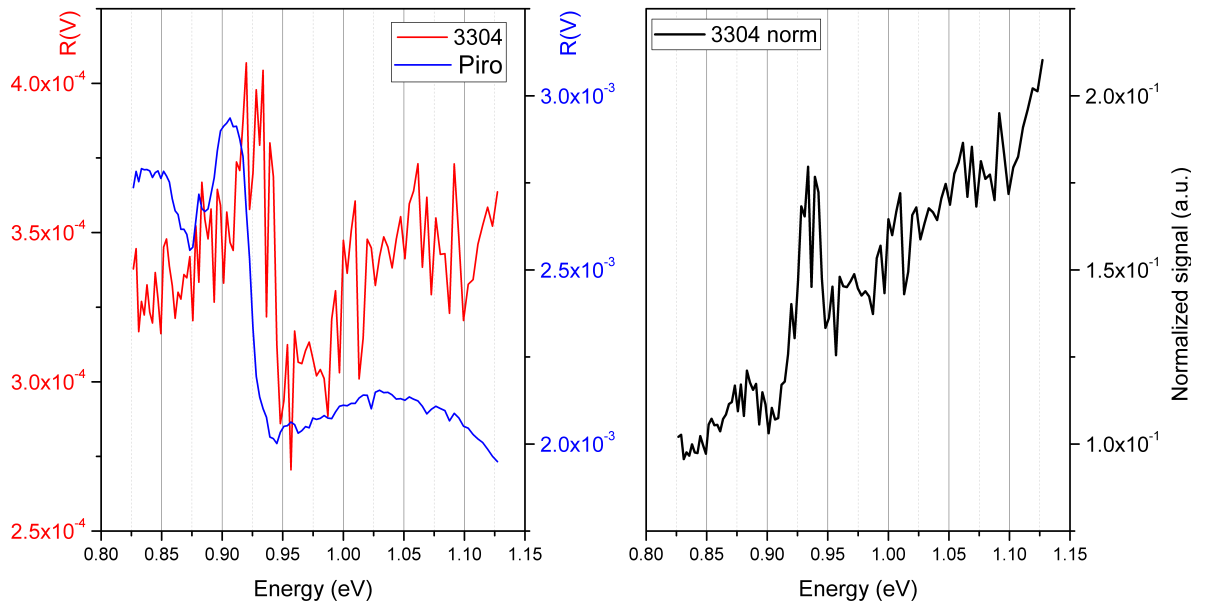


Figura 3.1: Nel grafico a sinistra sono rappresentati il segnale SPV del campione 3304 (preso come esempio) e il segnale del piroelettrico. Il grafico a destra mostra il segnale del campione 3304 a seguito della normalizzazione.

In Figura 3.3 sono raccolti i grafici di ogni campione analizzato. Per tutti i campioni, come evidenziato, è possibile individuare un gradino nel segnale SPV poco al di sopra di  $0.9eV$ . Questo gradino non è presente nel caso del campione di Silicio cristallino ( $c-Si$ ) presentato in Figura 3.2, mentre se ne osserva uno attorno a  $1.0eV$  (associato al *bandgap* del Silicio).

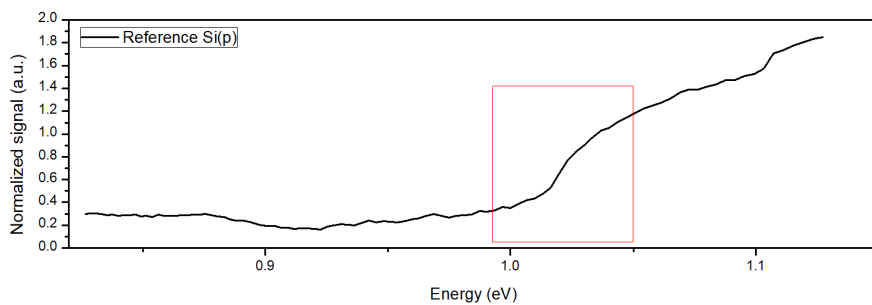


Figura 3.2: Segnale SPV acquisito su un campione costituito solamente da  $c-Si$ . Con un rettangolo è evidenziata la regione in cui è osservabile una transizione attraverso il *bandgap*.

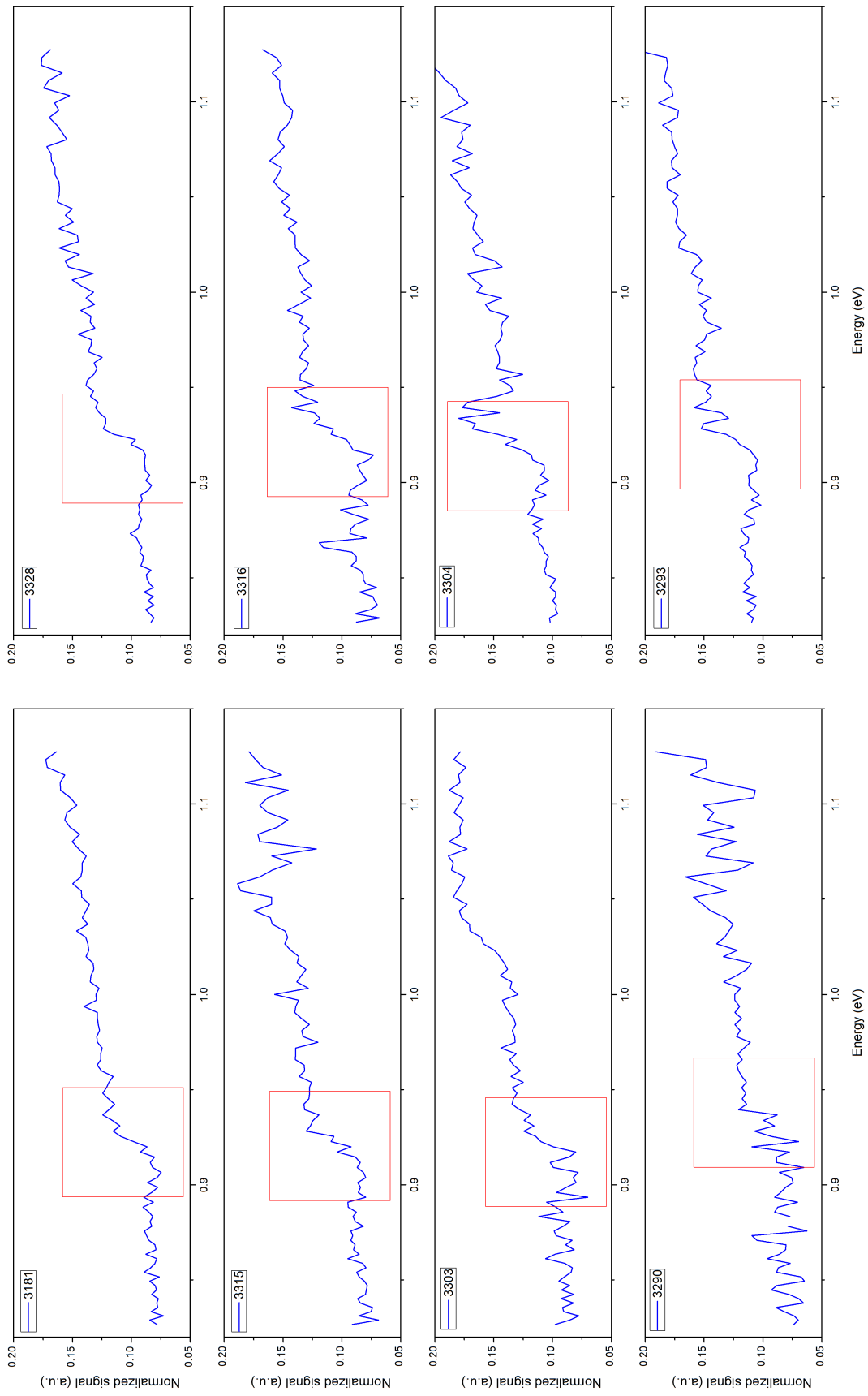


Figura 3.3: Grafico cumulativo dei segnali SPV. Sono evidenziate con un rettangolo le regioni attorno a  $0.9\text{eV}$  in cui è possibile osservare una transizione energetica attraverso il *bandgap*.



Essendo il segnale SPV piuttosto debole e affetto da rumore, per renderne più evidenti le caratteristiche è possibile eseguire un'operazione di *smoothing* tramite *adjacent averaging*. Questa procedura consiste nella sostituzione di ogni dato sperimentale con la media ottenuta da un certo numero (opportunamente scelto) di punti adiacenti ad esso.

In Figura 3.4 è mostrato il risultato del processo di *smoothing* sul campione 3304. La procedura è stata eseguita considerando separatamente tre intervalli di energie: due attorno alla caratteristica osservabile, e uno centrato su di essa. Questo accorgimento è risultato necessario al fine di mantenere il dettaglio sul segnale da studiare.

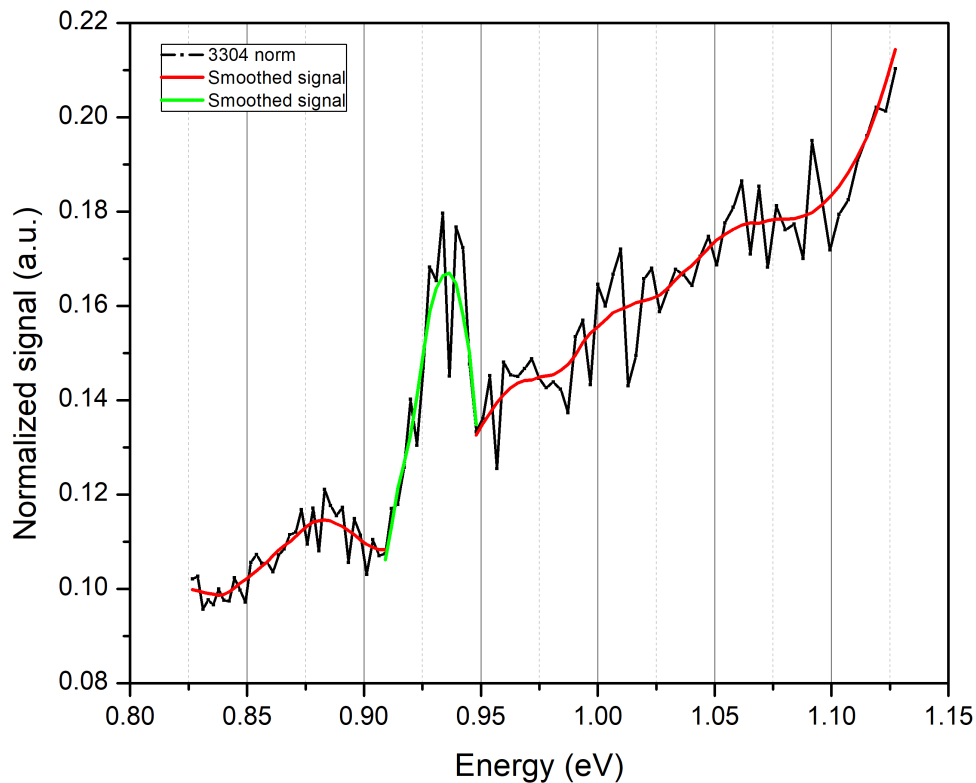


Figura 3.4: Esempio di *smoothing* sul segnale SPV del campione 3304. Lo *smoothing* è stato eseguito a tratti per evitare che tale procedura riducesse la visibilità delle caratteristiche del segnale.

In Figura 3.5 sono raccolti i segnali SPV, misurati su tutti i campioni, a seguito della normalizzazione e dello *smoothing*. Essendo rilevante solo l'andamento (e non il valore assoluto) del segnale, è stato introdotto uno sfasamento verticale per una migliore leggibilità.

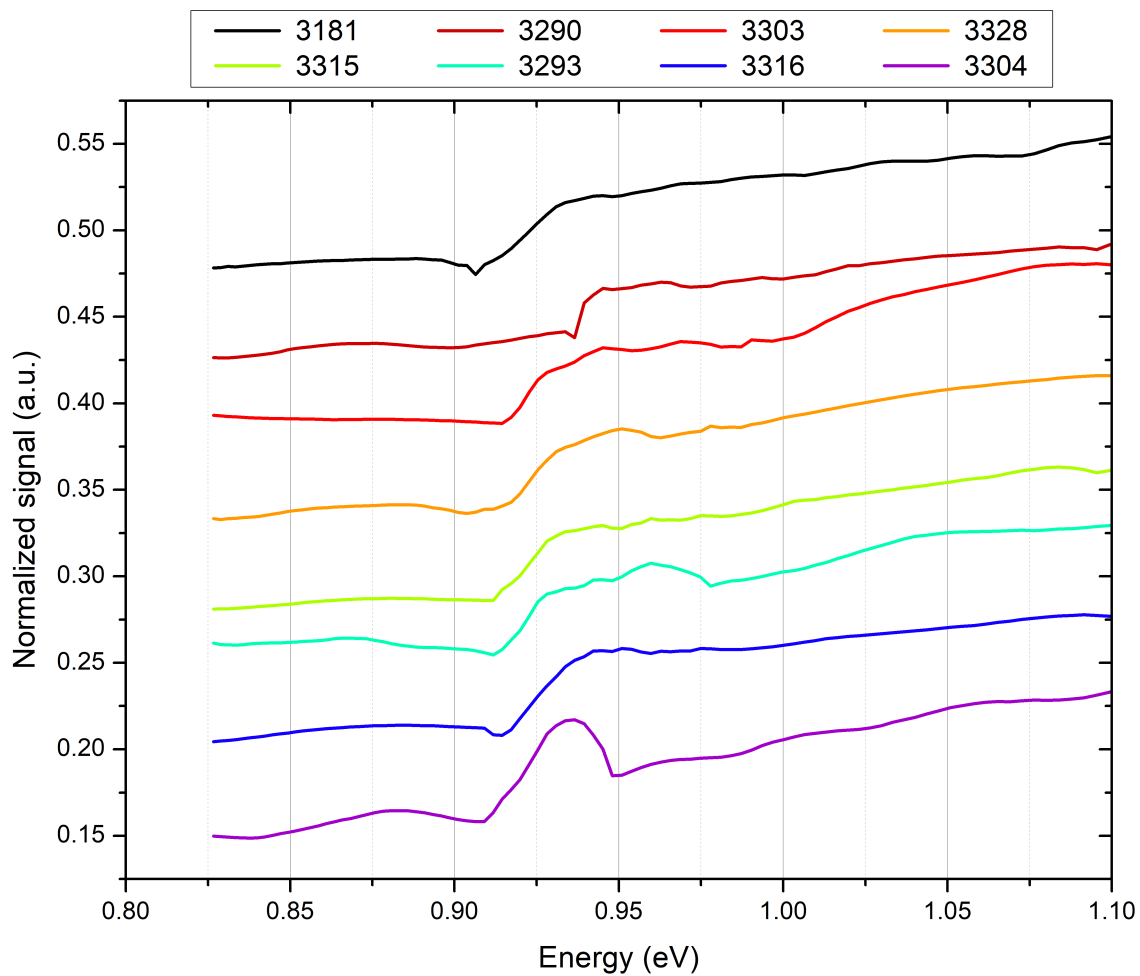


Figura 3.5: Grafico cumulativo dei segnali SPV normalizzati, a seguito dello *smoothing*. Non sono mostrate le energie superiori a  $1.1\text{eV}$  poiché in tale regione lo spettro di emissione della lampada presenta una forte diminuzione, riducendo l'accuratezza della misura SPV.

## 3.2 Determinazione delle caratteristiche degli spettri SPV

Gli spettri SPV dei campioni studiati mostrano nell'intervallo  $0.90 - 0.95eV$  alcune caratteristiche che verranno discusse nel paragrafo 3.3.

In Figura 3.6 è rappresentato il diagramma a bande che caratterizza i campioni sperimentali [2] [9]. Anche se la conformazione delle bande è nota, non si conoscono con precisione i valori che corrispondono alle diverse transizioni energetiche possibili.

Le bande associate al Silicio cristallino drogato p ( $c - Si$ ) hanno una separazione approssimabile a  $1.01eV$ , come emerso dal segnale SPV del campione senza FPC. Queste bande subiscono un piegamento verso l'alto all'interfaccia con lo strato di Ossido di Silicio ( $SiO_x$ ), a causa della presenza di un accumulo localizzato di lacune introdotto grazie al trattamento FPC [2]. Visto che lo strato di  $SiO_x$  è uno strato isolante, il suo *bandgap* è molto ampio, approssimativamente  $4.8eV$  [9]. Tuttavia, il suo ridotto spessore e l'accumulo di lacune permettono l'attraversamento della barriera di potenziale tramite effetto tunnel.

Le bande di  $SiC_x$  si trovano ad un'energia superiore a quella di  $c - Si$ , poiché il Carburo di Silicio ha ricevuto un forte drogaggio di tipo p durante la deposizione PECVD [2]. Da misurazioni precedenti svolte su campioni analoghi, il *bandgap* del  $SiC_x$  è risultato essere di circa  $1.2eV$  [9]. In prossimità della superficie, il  $SiC_x$  presenta un piegamento delle bande verso il basso (caratteristico dei semiconduttori di tipo p).

La *feature* osservata nel segnale SPV misurato in laboratorio è a un'energia compatibile con una transizione tra la banda di valenza di  $SiC_x$  e la banda di conduzione di  $c - Si$ . Le analisi sui campioni hanno dunque permesso di determinare che tale gap energetico è dell'ordine di  $0.92eV$ .

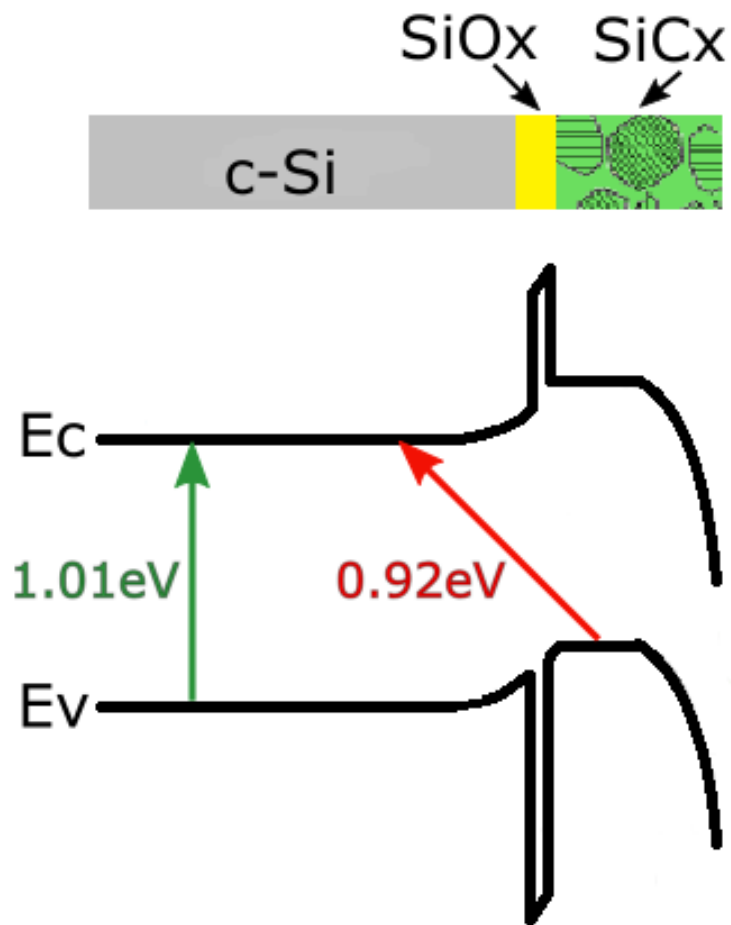


Figura 3.6: Diagramma a bande dei campioni sperimentali. Sono indicate le energie dei diversi *bandgap* e, con delle frecce, alcune delle transizioni possibili. La transizione osservata, indicata dalla freccia rossa, corrispondente a un'energia di  $0.92\text{eV}$ .

### 3.3 Analisi degli spettri SPV acquisiti

Studiando il segnale SPV acquisito in laboratorio (Figura 3.5) è possibile osservare come ciascun campione presenti caratteristiche che lo differenziano dagli altri. Queste ultime possono essere correlate ai risultati ottenibili da altri metodi di indagine, come analisi del grado di cristallinità del materiale depositato, o misure della resistività con contatti elettrici esterni ai campioni. È così possibile comprendere la relazione tra la qualità dei contatti passivanti realizzati e i parametri di *firing*, permettendo di ottimizzare il metodo di produzione dei FPC.

Considerando singolarmente i campioni, è possibile osservare che il 3290 presenta un comportamento anomalo, in quanto il gradino associato alla transizione da  $SiC_x$  a  $c-Si$  si presenta a un'energia di  $0.94eV$ , superiore rispetto a quella osservata negli altri. Una giustificazione a questa caratteristica richiederebbe la ripetizione di ulteriori misurazioni SPV.

Il FPC sul campione 3304, prodotto mediante *firing* alle temperature più alte della serie ( $800^\circ C$  e  $830^\circ C$ ), presenta un segnale SPV con un picco nell'intervallo  $0.92-0.95eV$ . La diminuzione del segnale per energie superiori a quella del *bandgap* da  $SiC_x$  a  $c-Si$  suggerisce una buona riuscita della passivazione. Risulta infatti un ridotto numero di transizioni che coinvolgono livelli energetici all'interno del gap proibito, legato al fatto che il processo di passivazione ha ridotto la presenza di quegli stati superficiali che determinano la presenza di tali livelli.

Una caratteristica simile è osservabile anche sui campioni 3303, 3328 e 3293. In questi casi, però, la larghezza del picco risulta maggiore, indicando quindi la presenza di un numero maggiore di stati superficiali.

È da notare inoltre come solo alcuni campioni (3303 e, in misura inferiore, 3304 e 3328) presentano, intorno a  $1.0eV$ , una *feature* legata che può essere associata alla transizione energetica interna a  $c-Si$ . Questo comportamento può essere approfondito ripetendo le analisi dei campioni con una sorgente luminosa differente dalla lampada QTH, in modo da ottenere misure più accurate anche nell'intervallo più alte di energie.

In conclusione, le misure di SPV possono fornire informazioni utili sia per studiare la struttura delle bande energetiche di un campione, sia per analizzare l'efficacia dei contatti passivanti presenti sul campione stesso.

# Capitolo 4

## Conclusioni

Il settore dell'energia fotovoltaica sta osservando una rapida espansione, trainata sia dallo sviluppo di nuove tecnologie, sia dal miglioramento di quelle attualmente in uso. I contatti passivanti, permettendo di ridurre notevolmente la perdita di cariche per ricombinazione, rappresentano una tecnica essenziale al fine di aumentare l'efficienza delle celle solari [2].

In questo lavoro di tesi è stata eseguita l'analisi di campioni su cui era stata applicata, variando le condizioni del processo di produzione, la tecnica dei *firing passivated contacts* (FPC). Tali prototipi presentavano un substrato di Silicio cristallino ( $c-Si$ ), rivestito da un sottile film isolante di  $SiO_x$  e da uno strato passivante di  $SiC_x$ .

Lo studio dei campioni era finalizzato ad ottenere informazioni riguardo ai FPC presenti su di essi, quali la struttura delle bande e le energie necessarie per effettuare le diverse transizioni energetiche possibili (Figura 3.6).

Durante l'attività di laboratorio è stata utilizzata la tecnica di misura della foto-tensione di superficie (*Surface PhotoVoltage*, SPV), in uno spettro di energie nell'intervallo  $\sim 0.8-1.1eV$ . Tale tecnica, descritta in dettaglio nel paragrafo 1.4, consisteva nella rilevazione di cambiamenti di tensione sulla superficie del campione, indotti da un flusso incidente di fotoni con energia opportuna.

Analizzando gli spettri SPV ottenuti, è stato possibile determinare quanto segue:

- Gli spettri SPV presentano un segnale che varia in funzione dell'energia dei fotoni incidenti. Le variazioni corrispondono a specifiche transizioni elettroniche che coincidono con cambiamenti della concentrazione di portatori foto-generati. Chiameremo caratteristiche (*feature*) degli spettri queste specifiche variazioni del segnale [19].

- Si osserva una *feature* del segnale SPV attorno a  $1.01eV$ , corrispondente alla transizione dalla banda di valenza alla banda di conduzione nel Silicio cristallino. Come indicatore approssimativo della qualità della passivazione, questa transizione è marcatamente visibile nel campione senza FPC, mentre risulta meno marcata in tutti gli altri campioni. Una passivazione efficace riduce infatti la presenza di livelli energetici associati a difetti superficiali, che provocano un piegamento delle bande osservabile nel segnale SPV.
- Una seconda *feature* del segnale SPV, osservata a un'energia di  $0.92eV$ , è associabile a una transizione da  $SiC_x$  a  $c - Si$ . Ogni campione, ad eccezione del 3303 (Figura 3.5), presenta distintamente tale caratteristica. È da notare come in alcuni campioni (3304 e, in misura inferiore 3303, 3328 e 3293) il segnale SPV presenta un picco, al posto di un semplice andamento a gradino, attorno all'energia della transizione. Questo comportamento indica una presenza ridotta di livelli energetici associati a difetti, ed è pertanto correlabile a una maggiore efficacia della passivazione.

I dati sperimentali hanno fornito informazioni utili per una migliore comprensione della struttura delle bande energetiche (Figura 3.6) nei contatti passivanti studiati.

Tramite ulteriori analisi, svolte dal PV-LAB dell'EPFL, sarà possibile ottenere una descrizione approfondita di molte altre caratteristiche questi campioni (come il grado di cristallinità dei materiali depositati, o la loro resistività superficiale). Tali informazioni risultano fondamentali per ottimizzare la tecnica di produzione dei *firing passivated contacts*, e consentiranno di ottenere una maggiore efficienza delle celle solari prodotte in futuro con questa metodologia.

# Bibliografia

- [1] BP, “Energy outlook 2019.” <https://www.bp.com/>, 2019.
- [2] A. Ingenito, S. Eswara, G. Nogay, Q. Jeangros, E. Rucavado, C. Allebé, N. Valle, T. Wirtz, M. Morales-Masis, M. Despeisse, C. Ballif, J. Horzel, T. Koida, F.-J. Haug, and P. Löper, “A passivating contact for silicon solar cells formed during a single firing thermal annealing,” *Nature Energy*, 2018.
- [3] M. A. Green, “Commercial progress and challenges for photovoltaics,” *Nature Energy*, 2016.
- [4] N. Armaroli and V. Balzani, “Solar electricity and solar fuels: status and perspectives in the context of the energy transition,” *Chem. Eur. J.*, no. 22, pp. 32–57, 2016.
- [5] NREL. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, Apr. 2019.
- [6] T. D. Lee and A. U. Ebong, “A review of thin film solar cell technologies and challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 1286–1297, 2017.
- [7] G. Li, R. Zhu, and Y. Yang, “Polymer solar cells,” *Nature Photonics*, 2012.
- [8] N. Park, “Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology,” *Materials Today*, 2015.
- [9] S. Libraro, 2019. Presentazione dei risultati ottenuti durante le attività presso i laboratori EPFL (École Polytechnique Fédérale de Lausanne). Attività svolta in occasione della preparazione della Tesi di Laurea Magistrale in Fisica.



- [10] B. Dudda, “Surface and interface states investigated in si based thin films for photovoltaic applications,” Master’s thesis, Università di Bologna, 2016/2017.
- [11] [http://lnf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Plasma\\_enhanced\\_chemical\\_vapor\\_deposition](http://lnf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Plasma_enhanced_chemical_vapor_deposition).
- [12] R. V. K. Chavali, S. D. Wolf, and M. A. Alam, “Device physics underlying silicon heterojunction and passivating-contact solar cells: A topical review,” *Prog Photovolt Res Appl.*, no. 26, pp. 241–260, 2018.
- [13] J. Melskens, B. W. H. van de Loo, B. Macco, L. E. Black, S. Smit, and W. M. M. Kessels, “Passivating contacts for crystalline silicon solar cells: From concepts and materials to prospects,” *IEEE Journal Of Photovoltaics*, pp. 373–388, 2018.
- [14] L. Kronik and Y. Shapira, “Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures: at the crossroads of physics, chemistry and electrical engineering,” *Surf. Interface Anal.*, p. 954–965, 2001.
- [15] R. Eisberg and R. Resnick, *Quantum Physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles*. John Wiley & Sons, 1985.
- [16] Horiba, “User manual.” <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/OSD/MSeries.pdf>.
- [17] Horiba, “Diffraction gratings.” [https://www.horiba.com/en\\_en/diffraction-gratings-ruled-holographic/](https://www.horiba.com/en_en/diffraction-gratings-ruled-holographic/).
- [18] thinkSRS, “About lock-in amplifiers.” <https://www.thinksrs.com/downloads/pdfs/applicationnotes/AboutLIAs.pdf>.
- [19] V. Donchev, K. Kirilov, T. Ivanov, and K. Germanova, “Surface photovoltage phase spectroscopy – an advanced method for characterization of semiconductor nanostructures,” *Trends in Applied Spectroscopy*, 2010.