

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Proprietà ottiche di film sottili a base di silicio per applicazioni fotovoltaiche

Relatore:
Prof.ssa Daniela Cavalcoli

Correlatore:
Dott.ssa Martina Perani

Presentata da:
Matteo Giangolini

Sessione II
Anno Accademico 2013/2014

Alla mia famiglia,
per avermi sempre sostenuto
durante questo cammino.

Abstract

Questa tesi ha come obiettivo quello di misurare la dipendenza spettrale di alcune proprietà ottiche, come trasmittanza e riflettanza, al fine di ricavare l'*energy gap* di film sottili costituiti da *nanocrystalline silicon oxynitride* ($nc - SiO_xN_y$) per applicazioni in celle solari HIT (*Heterojunction Intrinsic Thin layer*). Questi campioni sono stati depositati presso l'Università di Konstanz (Germania) tramite tecnica PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*).

Questo materiale risulta ancora poco conosciuto per quanto riguarda le proprietà optoelettroniche e potrebbe presentare una valida alternativa a silicio amorfo ($a - Si$) e ossido di silicio idrogenato amorfo ($a - SiO_x : H$) che sono attualmente utilizzati in questo campo.

Le misure sono state effettuate presso i laboratori del Dipartimento di Fisica e Astronomia, settore di Fisica della Materia, dell'Università di Bologna.

I risultati ottenuti mostrano che i campioni che non hanno subito alcun trattamento termico (*annealing*) presentano un *energy gap* che cresce linearmente rispetto alla diluizione di protossido di azoto in percentuale. Nei campioni analizzati sottoposto ad *annealing* a 800°C si è osservato un aumento dell' E_g dopo il trattamento.

Un risultato ottimale consiste in un *gap energetico* maggiore di quello del silicio amorfo ($a-Si$) e del silicio amorfo idrogenato ($a-Si:H$), attualmente utilizzati in questa tipologia di celle, per evitare che questo *layer* assorba la luce solare che deve invece essere trasmessa al silicio sottostante.

Per questo motivo i valori ottenuti risultano molto promettenti per future applicazioni fotovoltaiche.

Indice

Introduzione	15
1 Celle solari	17
1.1 Semiconduttori	18
1.2 Effetto fotovoltaico	19
1.3 Celle fotovoltaiche	20
1.3.1 Celle a film sottile	22
1.3.2 Celle HIT	23
2 Proprietà ottiche di Si e a-Si	25
2.1 Cristalli e amorfi	25
2.2 Silicio amorfo idrogenato	26
2.3 Trasmissione, riflettanza e assorbimento	27
2.3.1 Trasmissione spettrale	28
2.3.2 Riflettanza spettrale	28
2.3.3 Assorbimento ottico	28
2.4 <i>Energy gap</i>	31
2.4.1 <i>Tauc plot</i>	31
2.5 Interferenza da film sottile	32
3 Materiali e metodi	35
3.1 Processo PECVD	35
3.2 Caratteristiche dei campioni	36
3.3 Apparato sperimentale	39
3.3.1 Lampada xenon	39

3.3.2	Chopper	40
3.3.3	Monocromatore	41
3.3.4	Piroelettrico	43
3.3.5	Amplificatore <i>lock-in</i>	43
3.3.6	Software	44
3.3.7	Misure in riflessione	45
4	Risultati sperimentali	47
4.1	Misure in trasmissione	47
4.2	Misure in riflessione	52
4.3	Discussione dei risultati	57
	Conclusioni	61
	Appendice	63
	Bibliografia	67

Elenco delle figure

1.1	La figura mostra la differenza in termini di energy gap tra conduttori, semiconduttori e isolanti.	18
1.2	La figura mostra il circuito equivalente di una cella solare.	20
1.3	La figura mostra il IV quadrante della curva caratteristica $i(V)$ di una cella solare.	21
1.4	La figura mostra una cella solare.	21
1.5	La figura mostra l'efficienza delle varie tipologia di celle fotovoltaiche che vengono utilizzate.	22
1.6	La figura mostra una cella solare HIT.	24
2.1	Il grafico mostra la variazione del volume specifico con la temperatura per un materiale amorfo, semicristallino e cristallino. T_m , $T_{m'}$ e T_g indicano rispettivamente le temperature di fusione e la temperatura di transizione vetrosa.	26
2.2	Il grafico mostra un esempio di transizione indiretta. Qui è rappresentata solo la transizione di soglia, in generale sono presenti transizioni tra ogni punto delle due bande per cui il vettore d'onda e l'energia può essere conservata. Ω indica la frequenza del fonone mentre ω quella del fotone.	29
2.3	Il grafico riporta in ascissa l'energia del fotone incidente ed in ordinata il coefficiente di assorbimento α . La zona interessante per il <i>Tauc plot</i> è quella ad alto assorbimento, ovvero la C. . . .	32

2.4	Il grafico riporta in ascissa l'energia del fotone incidente ed in ordinata la grandezza $(\alpha h\nu)^{1/2}$. L'intercetta del <i>fit lineare</i> con l'ascissa ci permette di ricavare il valore dell' <i>energy gap</i> . In questo grafico sono riportate le misure del campione 27-2-14 D 6h.	33
2.5	Lo schema mostra un esempio di interferenza da film sottile.	34
3.1	La figura mostro schematicamente un reattore PECVD a elettrodi piani paralleli.	36
3.2	Sono rappresentate le mappe dei campioni 27-2-14 D 3h (a) e 27-2-14 D 6h (b). É importante lo studio della topografia della superficie del film in quanto questa influenza le proprietà di riflessione e trasmissione. Grazie a questi studi sappiamo che la rugosità dei campioni è dell'ordine di qualche nm. In particolare è di circa 2.46 nm per (a) e di circa 1.14 nm per (b).	38
3.3	Set-up sperimentale per le prove in trasmissione.	39
3.4	Set-up sperimentale per le prove in riflessione.	40
3.5	Schema di un monocromatore in configurazione <i>Czerny-Turner</i>	41
3.6	Schema di un reticolo di diffrazione.	42
4.1	Il disegno mostra lo schema di un campione e del vetro di riferimento. Visto che il vetro ha una riflettanza $R(h\nu) \approx 0$ e una trasmittanza $T(h\nu) \neq 0$ ma calcolabile, possiamo ricavare la trasmittanza del campione come $T(h\nu) = I_T(h\nu)/I_0(h\nu)$	48
4.2	Il grafico mostra in ascissa la lunghezza d'onda dei fotoni incidenti ed in ordinata la trasmittanza del campione 27-2-14 D con 0, 3 e 6 ore di <i>annealing</i> . Nel caso del campione che non ha subito trattamento termico la presa dati è iniziata a 470 nm in quanto per lunghezze d'onda inferiori la trasmittanza è pari a 0; per lo stesso motivo la presa dati del campione che ha subito 3h di <i>annealing</i> inizia a 390 nm. Nei campioni con 3 e 6 ore di <i>annealing</i> è visibile intorno ai 570 nm un picco verso il basso che è dovuto alla frequenza del <i>chopper</i>	50

- 4.3 Il grafico mostra in ascissa l'energia dei fotoni incidenti ed in ordinata la grandezza $\sqrt{\alpha h\nu}$, dove il coefficiente di assorbimento α è stato calcolato utilizzando solo le misure in trasmissione, del campione 27-2-14 D con 0, 3 e 6 ore di *annealing*. É facilmente identificabile il tratto lineare che verrà utilizzato per calcolare l'*energy gap*. 51
- 4.4 Il disegno mostra lo schema di un campione e dello specchio di riferimento. essendo lo specchio totalmente riflettente ($R = 1$) avremo che $I^{TOT}(h\nu) = I_0(h\nu)$. Possiamo quindi calcolare la riflettanza del campione come $T(h\nu) = I_T(h\nu)/I_0(h\nu)$ 52
- 4.5 Il grafico mostra in ascissa la lunghezza d'onda dei fotoni incidenti ed in ordinata la riflettanza del campione 27-2-14 D con 0, 3 e 6 ore di *annealing*. In queste misure si nota molto bene l'interferenza da film sottile, soprattutto sopra i 400 nm. Fortunatamente questo non ci causa problemi in quanto la regione che interessa questo studio è quella a lunghezze d'onda minori. 53
- 4.6 Il disegno mostra come la radiazione I_0 che penetra nel materiale sia $1 - R$ mentre quella trasmessa I sia pari a T . Grazie a queste considerazioni è ricavata la formula per il coefficiente di assorbimento α 54
- 4.7 Il grafico mostra in ascissa la lunghezza d'onda dei fotoni incidenti ed in ordinata, in unità arbitrarie, sono presenti i valori T , R e $T/(1-R)$ del campione 27-2-14 D 3h. Si nota che considerando quest'ultima grandezza si abbia una compensazione dei picchi di massimo e minimo dei valori di trasmittanza e riflettanza. Visto che tutti gli errori riguardanti la lunghezza d'onda sono uguali, pari a 4.8 nm, si è deciso di rappresentarne solo il primo, in modo da avere una più facile lettura del grafico. 55
- 4.8 Il grafico mostra in ascissa l'energia dei fotoni incidenti ed in ordinata la grandezza $\sqrt{\alpha h\nu}$, dove il coefficiente di assorbimento α è stato calcolato utilizzando sia le misure in trasmissione che in riflessione, del campione 27-2-14 D con 0, 3 e 6 ore di *annealing*. 56

-
- 4.9 Il grafico mostra l'*energy gap* dei campioni e in ascissa le ore di *annealing* subite. Si nota come, a parte una piccola discrepanza per il campione non trattato termicamente, i dati siano compatibili tra loro. 58
- 4.10 Il grafico mostra in ascissa la diluizione di N_2O e in ascissa l'*energy gap* dei campioni. 59
- 4.11 Il grafico mostra in ordinata la diluizione di N_2O e in ascissa l'*energy gap* dei campioni senza *annealing*. In rosso è rappresentato il *fit lineare* dei dati. 60

Elenco delle tabelle

3.1	Campioni analizzati.	37
4.1	<i>Energy gap</i> dei campioni analizzati in trasmissione.	49
4.2	<i>Energy gap</i> dei campioni analizzati in riflessione.	54

Introduzione

Questo studio ha lo scopo di studiare alcune caratteristiche di film sottili in ossinitruro di silicio nanocristallino ($nc-SiO_xN_y$) depositati su un substrato di silicio attraverso la tecnica PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*) provenienti dall'Università di Konstanz (Germania).

Inoltre, osservando l'andamento delle proprietà ottiche al variare delle condizioni di crescita, si intendono studiare alcune variazioni delle proprietà fisiche dei materiali, ad esempio l'*energy gap*.

Questi film potrebbero avere applicazioni in campo fotovoltaico, più precisamente all'interno di celle a eterogiunzione con film sottile intrinseco (HIT, *Heterojunction with Intrinsic Thin layer*). Per questo motivo in questo lavoro di tesi verranno proposti i risultati delle misure ottiche effettuate al fine di ricavare l'*energy gap* di questi materiali.

Ciò è stato effettuato mediante delle misure della trasmittanza e riflettanza dei campioni così da poter ricavare il coefficiente di assorbimento e, attraverso il metodo proposto da *Tauc*, l'*energy gap*.

Nel primo capitolo vengono esposti l'effetto fotoelettrico e le celle solari. In particolare verranno approfondite le celle HIT che, in caso di buoni risultati dagli studi su questi materiali, potrebbero venire implementati con questi film sottili.

Nel secondo capitolo sono descritte le proprietà ottiche del silicio, sia amorfo che cristallino, che sono risultate fondamentali per l'esperienza svolta e per comprendere a fondo il problema analizzato.

Nel terzo capitolo sono stati presentati i campioni e le loro caratteristiche. Inoltre sono stati descritti tutti gli strumenti utilizzati per la misura della trasmittanza e riflettanza in un determinato range di lunghezze d'onda.

Nel quarto capitolo, infine, sono illustrati e discussi i risultati ottenuti dalle nostre misure. Sono anche discusse le approssimazioni fatte per verificare che queste non abbiano reso i nostri dati inattendibili.

Capitolo 1

Celle solari

Nel mondo in cui viviamo si manifesta ogni giorno di più la necessità di trovare nuove fonti energetiche. Infatti i combustibili fossili producono ingenti quantità di CO₂, principale responsabile dell'effetto serra. Per cercare di porre un rimedio a questo problema si cercano di sfruttare nel miglior modo possibile le energie rinnovabili, ovvero quelle forme di energia derivanti da particolari risorse naturali che per loro caratteristica intrinseca si rigenerano almeno alla stessa velocità con cui vengono consumate.

Tra queste, una delle più diffuse è l'energia solare. Al centro del sole avvengono reazioni di fusione nucleare che irradiano energia sotto forma di onde elettromagnetiche che arrivano fino alla Terra. La luce è risultata fondamentale per la nascita e lo sviluppo della vita in quanto viene utilizzata dagli organismi autotrofi che producono ossigeno tramite la fotosintesi clorofilliana e che stanno alla base della catena alimentare.

L'energia che arriva fino al nostro pianeta è ampiamente sufficiente a sostenerci: basti pensare che il Sole offre più energia in un quarto d'ora di quanta l'uomo ne usi in un intero anno. Per questo è necessario riuscire a sfruttarne il più possibile, cosa che al momento si fa principalmente attraverso l'utilizzo di celle fotovoltaiche.

In questo capitolo verranno analizzate le celle a film sottile, in particolare le *Heterojunction with Intrinsic Thin layer cells* (celle HIT).

1.1 Semiconduttori

Per poter parlare delle celle solari è necessario spendere alcune parole sui materiali che le compongono. Parliamo quindi dei semiconduttori e per farlo introduciamo i termini *banda di valenza* e *banda di conduzione*.

Sappiamo dalla meccanica quantistica che esistono solo livelli discreti di energia accessibili agli elettroni di un atomo. Questi livelli, dovuti alle funzioni di occupazione fermioniche, tendono ad occupare prima gli stati con energia minore, a causa del *principio di esclusione di Pauli*, e poi quelli sempre più energetici. In un solido a causa della grande densità di questi livelli è possibile parlare di bande continue di energia, da qui la distinzione introdotta in precedenza: la banda di valenza è popolata dagli elettroni che occupano la *shell* più esterna di un atomo isolato e sarà sempre almeno parzialmente occupata. La banda più alta in energia di quella di valenza è invece detta banda di conduzione.

Tra queste due bande solitamente è presente una zona in cui gli elettroni non possono esistere: viene chiamata banda proibita o *energy gap* e, come mostrato in Figura 1.1, è questa che caratterizza la distinzione tra materiali conduttori, semiconduttori o isolanti.

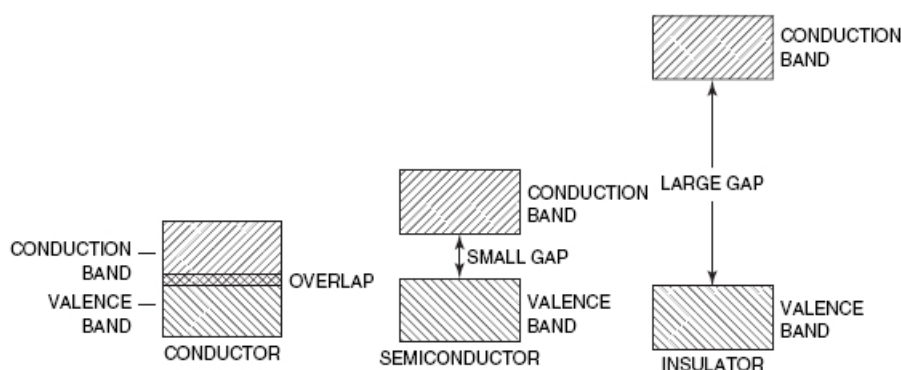


Figura 1.1: La figura mostra la differenza in termini di energy gap tra conduttori, semiconduttori e isolanti.

Per i primi banda di conduzione e di valenza sono semipiene e si sovrappongono, i semiconduttori presentano anch'essi una banda di conduzione non interamente riempita ma le bande sono separate da un'energy gap solitamente

te ≤ 2 eV. Infine, negli isolanti la banda di valenza è riempita completamente e hanno una banda proibita dell'ordine di $2 \div 20$ eV.

Una delle applicazioni più importanti per i semiconduttori è il loro utilizzo nella costruzione di *giunzioni p-n*. Queste sono composte da due semiconduttori drogati in maniera complementare, tali cioè da formare una giunzione metallurgica. Un materiale si definisce drogato quando al suo interno sono state inserite delle impurità.

Per il silicio, ad esempio, se queste consistono in atomi pentavalenti (es. Fosforo) si parla di atomi donori e quindi semiconduttori drogati di tipo n. In questo caso gli elettroni in più potranno essere promossi nella banda di conduzione. Al contrario, se vengono inseriti atomi trivalenti (es. Boro) si parlerà di atomi accettori e quindi semiconduttori drogati di tipo p che otterranno elettroni dalla banda di valenza, creandovi delle lacune. Queste giunzioni svolgono un ruolo fondamentale nelle celle solari, come vedremo più avanti.

1.2 Effetto fotovoltaico

Storicamente l'effetto fotovoltaico venne scoperto nel 1839 da Becquerel durante uno dei suoi esperimenti e successivamente Righi effettuò altri studi. Solo nel 1905 Einstein redasse una teoria per il fenomeno introducendo la quantizzazione della luce in pacchetti di energia, chiamati fotoni. Ogni fotone, infatti, interagisce con un singolo elettrone cedendogli la sua energia. Affinché l'effetto fotoelettrico si verifichi è necessario che il fotone incidente su un metallo abbia un'energia minima: si ha infatti che l'energia cinetica K dell'elettrone varrà

$$K_{max} = h\nu - w_0 \quad (1.1)$$

dove $h\nu$ è l'energia del fotone e w_0 è la funzione di estrazione del metallo, ovvero l'energia minima necessaria ad un elettrone per superare le forze attrattive che lo legano. L'effetto che interessa questo lavoro di tesi è l'effetto fotoelettrico interno. Con questo termine si intende quel fenomeno in

cui gli elettroni liberati da una radiazione elettromagnetica rimangono all'interno del materiale, disponibili alla conduzione. In questo caso l'energia dell'elettrone liberato seguirà il bilancio energetico:

$$K_{max} = h\nu - E_g \quad (1.2)$$

dove $h\nu$ l'energia del fotone e E_g è l'energy gap del materiale. Si avrà così una corrente con intensità proporzionale al numero di fotoni.

1.3 Celle fotovoltaiche

La giunzione p-n di una cella solare, in presenza di un campo elettrico esterno \vec{E} che è abbastanza elevato da essere in grado di separare le coppie elettrone-lacuna, permette la raccolta di carica dei portatori minoritari verso la zona in cui sono maggioritari, generando così un campo interno. In questa ottica una cella solare può essere schematizzata come in Figura 1.2,

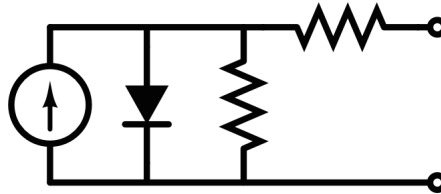


Figura 1.2: La figura mostra il circuito equivalente di una cella solare.

dove si ha che la corrente che scorre sul carico può essere modellizzata seguendo l'equazione del diodo ideale di Shockley:

$$I = I_{ph} - I_0(e^{\frac{V}{nV_T}} - 1) \quad (1.3)$$

in cui I_{ph} indica la *corrente fotoindotta*, ovvero la corrente erogata quando i terminali sono circuitati, la quale è proporzionale al numero di fotoni incidenti.

Sempre seguendo questa modellizzazione è possibile disegnarne il grafico I-V, mostrato in Figura 1.3. Questo può essere suddiviso in tre tratti:

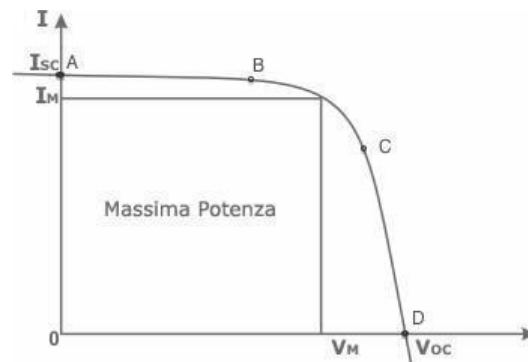


Figura 1.3: La figura mostra il IV quadrante della curva caratteristica $i(V)$ di una cella solare.

- AB: la cella si comporta in maniera simile ad un generatore ideale di corrente;
- BC: tipica zona di funzionamento della cella;
- CD: la cella si comporta in maniera simile ad un generatore ideale di tensione.

In conclusione, quindi, una cella solare è formata da una giunzione p-n inserita tra due elettrodi e posto al di sotto di rivestimento antiriflesso (ad esempio vetro) e su di un substrato, come mostrato in Figura 1.4.

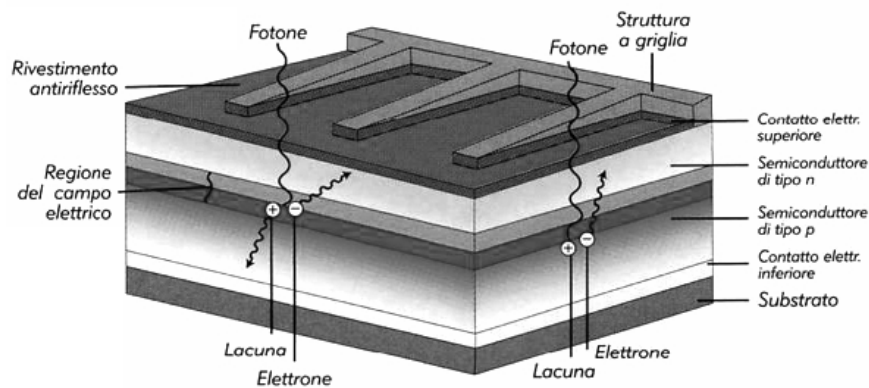


Figura 1.4: La figura mostra una cella solare.

A seconda dei materiali e delle tecniche utilizzate sono presenti sul mercato diverse tipologie di celle fotovoltaiche, con diverse efficienze, come visto nella Figura 1.5[2].

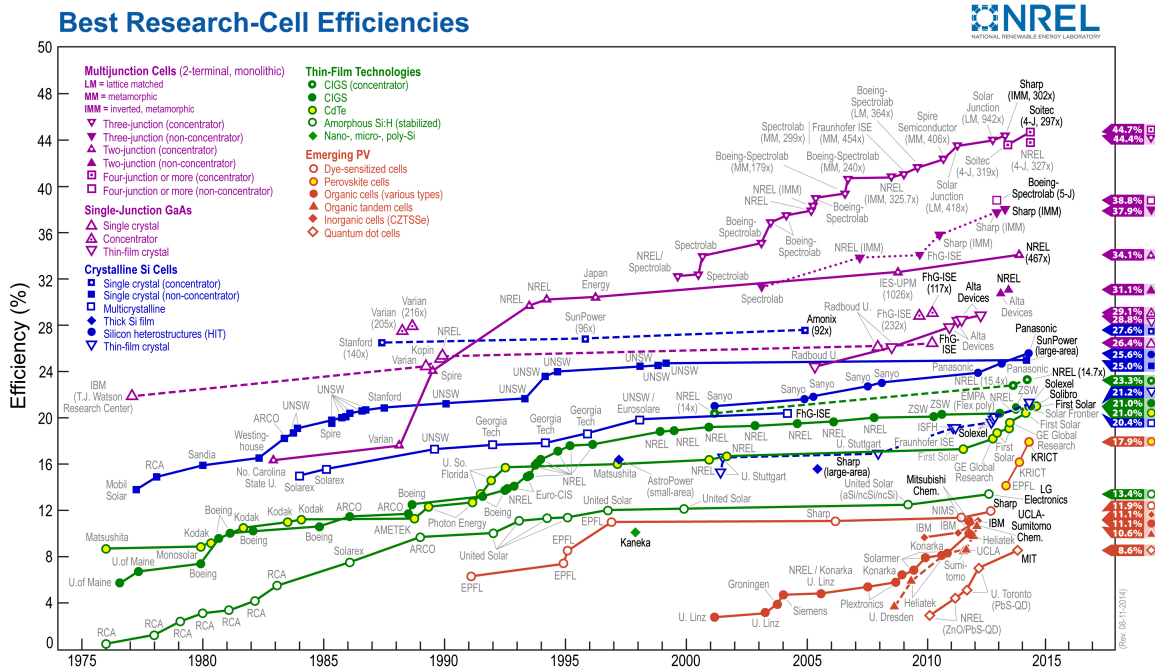


Figura 1.5: La figura mostra l'efficienza delle varie tipologia di celle fotovoltaiche che vengono utilizzate.

Qui tratteremo le sole celle a film sottile e le HIT, in quanto il materiale che viene studiato nel presente lavoro di tesi potrebbe avere applicazioni proprio in queste tipologie.

1.3.1 Celle a film sottile

Per quanto riguarda le celle a film sottile, queste sono formate da strati sottili di semiconduttori applicati ad un substrato di altro materiale (spesso vetro o ceramica). La deposizione dello strato sottile può avvenire tramite un processo di vaporizzazione, di *sputtering* catodico o tramite un bagno elettrolitico.

I semiconduttori più utilizzati sono silicio amorfo, diseleniuro di rame e di indio (CIS) e telluri di cadmio (CdTe). A causa dell'elevata capacità di assorbire la radiazione solare da parte di queste sostanze, per le celle a film sottile è richiesto un impiego di materiale fotosensibile molto ridotto, il quale comporta anche un risparmio di energia e di costi. Usando il silicio amorfo,

che consiste nella deposizione di uno strato sottile di silicio cristallino ($1-2\mu\text{m}$) su superfici di altro materiale, ad esempio il vetro o supporti di plastica, non si parla più di celle in quanto possono essere ricoperte di superfici anche molto ampie in modo continuo. L'efficienza di questa tecnologia è sensibilmente più bassa ed è soggetta a un decadimento consistente che impone quindi un sovradimensionamento della superficie installata.

Anche il tempo di vita delle celle fotovoltaiche in silicio amorfo è sensibilmente ridotto rispetto al silicio cristallino, a causa dell' *effetto di Staebler e Wronski* che verrà esaminato nel capitolo seguente, ma vi sono diversi elementi di interesse e stimolo per la ricerca:

- risparmio di materiale pregiato: lo spessore di silicio necessario nella tecnologia amorfa è decisamente concorrenziale. Il procedimento di deposizione consente inoltre di riciclare il materiale di scarto della tecnologia cristallina;
- costi finali sensibilmente ridotti: risparmiare materiale significa avere un prodotto finale economicamente competitivo;
- soluzioni non ottenibili con la tecnologia cristallina: la deposizione del silicio può essere realizzata su materiali di diversa natura allo scopo di ottenere prodotti particolari, come superfici traslucide (deposizione su vetro), o moduli flessibili (deposizione su superfici polimeriche flessibili).

Una prima soluzione alle problematiche dovute alla natura amorfa del silicio è stata quella di inserire atomi di idrogeno nella struttura, ottenendo così il *silicio amorfo idrogenato* (a-Si:H). Questi, comportandosi come centri di ricombinazione, permettono di eliminare i difetti, estesi o puntuali, dell'amorfo e inoltre ne aumenta il band gap.

1.3.2 Celle HIT

Una recente tecnologia che permette di aumentare l'efficienza delle celle solari è basata sul concetto di eterogiunzione. A questo proposito le celle ibride cristallino-amorfo a eterogiunzione o HIT (*Heterojunction with Intrinsic Thin layer*), schematizzate in Figura 1.6, sono un esempio.

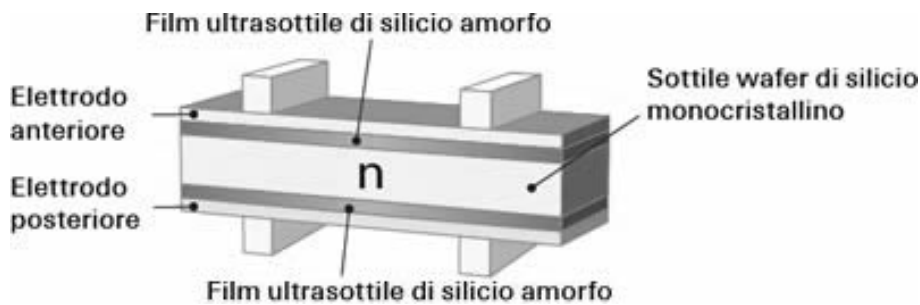


Figura 1.6: La figura mostra una cella solare HIT.

L'eterogiunzione è dovuta alla presenza di una interfaccia metallurgica fra due semiconduttori differenti drogati in modo diverso ottenibile esclusivamente tramite le tecniche di crescita epitassiale. Nel nostro caso questi consistono in un semiconduttore in silicio amorfo (a-Si) ed uno cristallino (c-Si). L'utilizzo di un'eterogiunzione con un materiale finestra dall'energy gap alto e un materiale assorbitore con un energy gap inferiore permette di minimizzare ulteriormente la perdita per ricombinazione superficiale. Per ottenere questo risultato vengono utilizzati wafer di silicio monocristallino drogati n e rivestiti da un sottile strato di a-Si su entrambi i lati. Al di sopra di questo viene depositato un ulteriore strato di a-Si, questa volta con drogaggio p, a formare una giunzione con il silicio cristallino. Al momento sono stati effettuati molti studi per quanto riguarda una possibile sostituzione del silicio amorfo con la sua versione idrogenata e sono stati effettuati degli studi anche su film sottili in *amorphous Hydrogenated Silicon Oxynitride* (a-SiO_xN_y:H). Un esempio è il lavoro dove viene analizzata la dipendenza delle proprietà di questi campioni rispetto ai parametri di deposizione PECVD[1], una tecnica che verrà spiegata nel terzo capitolo.

In questa tesi, invece, verrà proposto lo studio di un materiale ancora più innovativo, il *nanocrystal silycon oxynitride* (nc-SiO_xN_y).

Capitolo 2

Proprietà ottiche di Si e a-Si

In questo capitolo si illustreranno alcune proprietà ottiche del silicio cristallino e amorfo, tra cui la trasmittanza e riflettanza spettrale, assorbimento, l'*energy gap* e il *Tauc plot* utilizzato per studiarlo.

Si parlerà inoltre dell'interferenza da film sottile.

2.1 Cristalli e amorfi

In generale i solidi possono essere classificati in base alla regolarità con cui gli atomi o gli ioni si dispongono gli uni rispetto agli altri.

Quando si ha una periodicità in questa distribuzione si parla di ordine a lungo raggio, ovvero gli atomi si dispongono secondo uno schema tridimensionale ripetitivo, chiamato reticolo; in questo caso si parla di cristallo. Quando questa viene a mancare, invece, si ha solo un ordine a corto raggio e si parla di materiali amorfi.

Questo tipo di ordine si può manifestare con la presenza di *cluster*, ovvero aggregati di dimensioni nanoscopiche con elevata organizzazione locale.

Nel caso dei cristalli è possibile distinguere due fasi: quella monocristallina e quella policristallina.

I primi possiedono un reticolo continuo ed ininterrotto mentre i secondi sono costituiti da aggregati di piccoli cristalli e presentano un tipo di disordine causato dall'orientazione casuale di quest'ultimi.

Alcuni materiali, come silicio e germanio, possono avere sia una fase cristallina che una amorfa: il verificarsi di una o dell'altra, nel caso delle transizioni liquido-solido, dipende dalla velocità di estrazione del calore di fusione e, quindi, dalla velocità di crescita, come visibile in Figura 2.1.

Nel caso delle trasformazioni da vapore a solido, o di transizioni più complesse, è la temperatura di deposizione su un determinato substrato che determina la formazione di una fase monocristallina, policristallina o amorfa: più è alta maggiore probabilità si ha di ottenere un monocristallo.

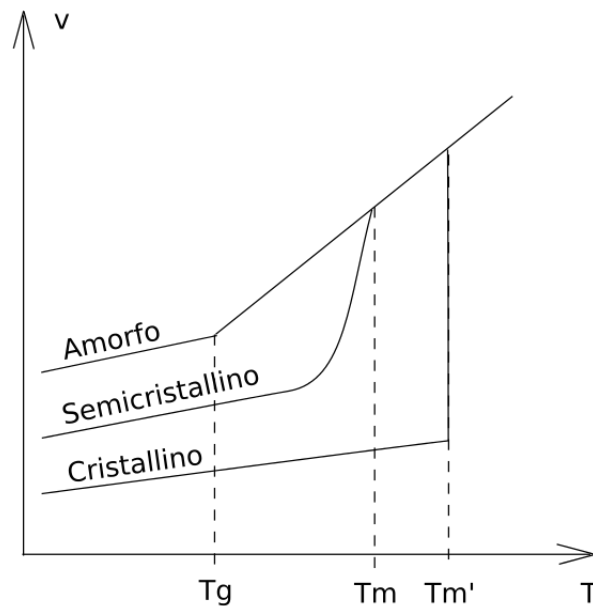


Figura 2.1: Il grafico mostra la variazione del volume specifico con la temperatura per un materiale amorfo, semicristallino e cristallino. T_m , $T_{m'}$ e T_g indicano rispettivamente le temperature di fusione e la temperatura di transizione vetrosa.

2.2 Silicio amorfo idrogenato

Il silicio amorfo può contenere molti difetti reticolari e impurezze. Le deformazioni dei legami non permettono il mantenimento di legami stabili,

generando così dei *dangling bonds*, dei legami non saturati, che rovinano la qualità elettronica del materiale[3].

Per questo motivo nelle celle fotovoltaiche infatti si usa silicio amorfo idrogenato: l'inserimento di idrogeno permette la saturazione di alcuni di questi legami.

La stabilità di questa passivazione risulta però limitata. Infatti quando il a-Si:H è esposto ad una luce di grande intensità, come quella solare, si ha un aumento della densità dei *dangling bonds* e quindi una diminuzione della fotoconducibilità e della conducibilità di buio (*effetto di Staebler-Wronski*).

Applicare al materiale un trattamento termico post-crescita, o *annealing*, permette di minimizzare questo problema ma non di risolverlo. Per questo motivo si stanno studiando nuovi materiali, tra cui il *nc-SiON* proposto in questa tesi.

2.3 Trasmittanza, riflettanza e assorbimento

Quando la luce passa da un mezzo ad un altro succedono diversi effetti: parte della radiazione luminosa viene trasmessa attraverso il solido, parte viene assorbita e parte riflessa all'interfaccia tra i due mezzi. Per cui l'intensità I_0 del raggio incidente alla superficie del solido deve essere uguale alla somma delle intensità dei raggi trasmessi, assorbiti e riflessi, indicati rispettivamente con I_T , I_A e I_R

$$I_0(\lambda) = I_T(\lambda) + I_A(\lambda) + I_R(\lambda) \quad (2.1)$$

espresse in $[W/m^2]$. Questa equazione può anche essere scritta come

$$T + A + R = 1 \quad (2.2)$$

dove T, A e R rappresentano la trasmittanza, l'assorbanza e la riflettanza, definite di seguito[4].

2.3.1 Trasmittanza spettrale

In spettroscopia con questo termine si indica la frazione di luce monocromatica incidente che attraversa un campione ad una lunghezza d'onda fissata.

$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (2.3)$$

Dove I_0 e I_T indicano rispettivamente l'irradianza incidente e quella trasmessa dal campione.

2.3.2 Riflettanza spettrale

La riflettanza, invece, indica la capacità che ha una determinata superficie di riflettere la radiazione elettromagnetica.

$$R(\lambda) = \frac{I_R(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (2.4)$$

Dove I_0 e I_R indicano rispettivamente l'irradianza incidente e quella riflessa dal campione.

2.3.3 Assorbimento ottico

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

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{dL(h\nu)}{dx} \quad (2.5)$$

Nel nostro caso è molto interessante l'assorbimento di fotoni che permettono la promozione di elettroni dal limite superiore della banda di valenza a quello inferiore di quella di conduzione, in quanto ci consente di ottenere informazioni riguardanti l'*energy gap* di un materiale.

Le transizioni vicino a questo margine sono classificate come dirette (o verticali) e indirette (o non verticali)[5]. Le transizioni del silicio appartengono alla seconda categoria.

Questo significa che l'energia minima della banda di conduzione è spostata nello spazio k , dove con k si indica lo spazio del momento cristallino, rispetto al massimo della banda di valenza, come mostrato in Figura 2.2[6].

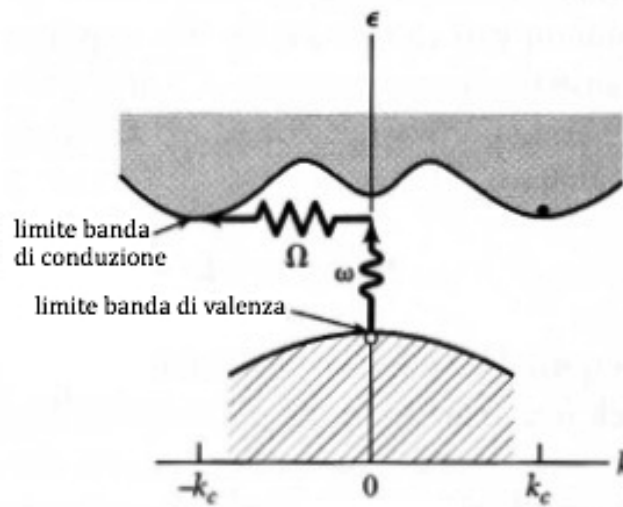


Figura 2.2: Il grafico mostra un esempio di transizione indiretta. Qui è rappresentata solo la transizione di soglia, in generale sono presenti transizioni tra ogni punto delle due bande per cui il vettore d'onda e l'energia può essere conservata. Ω indica la frequenza del fonone mentre ω quella del fotone.

Questo significa che un elettrone non può compiere una transizione diretta dal vertice della banda di valenza al fondo della banda di conduzione. Questa transizione è descrivibile dalla teoria perturbativa al secondo ordine con l'introduzione di un fonone che può essere emesso o assorbito.

Questo fornisce l'energia necessaria alla conservazione del momento. In generale la dipendenza di α da $h\nu$ è esprimibile come:

$$\alpha h\nu = \frac{C(h\nu + E_p - E_G)^2}{e^{(E_p/kT)} - 1} + \frac{C(h\nu - E_p - E_G)^2}{1 - e^{-(E_p/kT)}} \quad (2.6)$$

dove il primo e il secondo termine corrispondono rispettivamente a processi di assorbimento e di emissione di un fonone.

Un'espressione teorica[8] per il coefficiente di assorbimento di silicio amorfo e cristallino può essere ottenuta considerando la parte immaginaria della costante elettrica trasversale, sotto l'ipotesi di occupazione statistica a temperatura zero

$$\alpha h\nu = \left(\frac{2\hbar V}{nc}\right) \left(\frac{2\pi e}{m}\right)^2 |P_{fi}|^2 J(h\nu) \quad (2.7)$$

dove V è il volume del campione, n è l'indice di rifrazione, P_{fi} è l'elemento della matrice dei momenti e $J(h\nu)$ è la densità degli stati interessati nella transizione.

Per quanto riguarda questo lavoro di tesi è stata utilizzata la legge di *Lambert-Beer* sul decadimento esponenziale dell'intensità luminosa:

$$I(h\nu) = I_0(h\nu)e^{\alpha(h\nu)d} \quad (2.8)$$

dove I e I_0 sono rispettivamente l'intensità della radiazione trasmessa e quella incidente e d lo spessore del materiale.

Considerando la sola trasmissione è possibile ricavare il coefficiente di assorbimento α come:

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T(h\nu)} \right) \quad (2.9)$$

poiché $T(h\nu) = I(h\nu)/I_0(h\nu)$.

Considerando anche la riflessione avremo che $T(\nu)/(1-R(\nu)) = I(h\nu)/I_0(h\nu)$ in quanto all'intensità della radiazione incidente dovrà essere tolta la parte riflessa. Così facendo otterremo un coefficiente di assorbimento dato da:

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R(h\nu)}{T(h\nu)} \right) \quad (2.10)$$

2.4 *Energy gap*

Come descritto nel primo capitolo con il termine di banda proibita si intende la zona in cui non si possono trovare stati elettronici permessi di un materiale e permette di distinguere i conduttori dai semiconduttori e dagli isolanti.

Il silicio cristallino ha un *energy gap* di circa 1.1 eV a 300K, mentre per la fase amorfa questo può variare in un ampio range, generalmente tra 1.0 e 2.0 eV, a seconda delle impurità presenti come idrogeno, ossigeno o azoto. Questa grande flessibilità permette di ottimizzare la risposta spettrale di dispositivi optoelettronici basati su silicio idrogenato amorfo.

Per quanto riguarda il calcolo del gap in questa tesi è stato utilizzato il metodo proposto da *Tauc*.

2.4.1 *Tauc plot*

Il *Tauc plot* è un metodo empirico che viene utilizzato per determinare l'*energy gap* di solidi non cristallini.

Partendo dal grafico in Figura 2.3 si nota una coda nella zona ad alto assorbimento che, nei materiali studiati in questa tesi, equivale ad un coefficiente di assorbimento α dell'ordine di 10^5 cm^{-1} o maggiore.

Il *Tauc plot*, che prende in considerazione proprio questa zona, viene costruito ponendo in ascissa l'energia dei fotoni incidenti $h\nu$ e in ordinata la grandezza $(\alpha h\nu)^t$ dove t dipende dalla natura della transizione. Per le transizioni indirette in generale $t = \frac{1}{2}$. In alcuni lavori è stato scelto di utilizzare in ordinata diverse grandezze, ad esempio $(\alpha)^t$ o $(\alpha/h\nu)^t$ [7], o diversi valori di t [8] a seconda di quale meglio approssima un andamento lineare.

Nella tesi qui presentata è stata posta in ordinata $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$. In questa zona si avrà un coefficiente di assorbimento della forma:

$$\alpha \propto \frac{1}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_T} \quad (2.11)$$

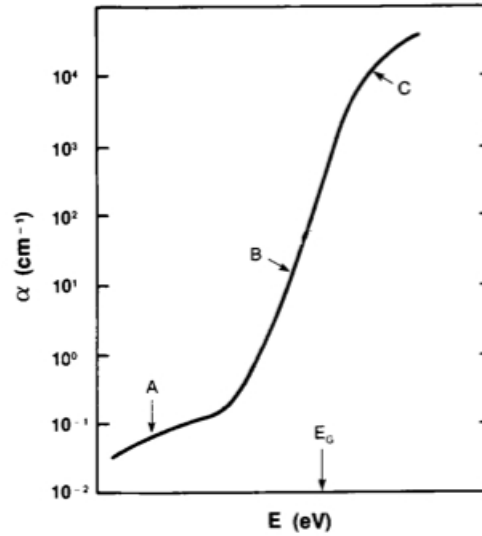


Figura 2.3: Il grafico riporta in ascissa l'energia del fotone incidente ed in ordinata il coefficiente di assorbimento α . La zona interessante per il *Tauc plot* è quella ad alto assorbimento, ovvero la C.

dove E_T è l'*Tauc gap* del materiale, che equivale all'intercetta del *fit lineare* con l'ascissa. In Figura 2.4 è mostrato un esempio con i dati ottenuti in questo lavoro di tesi.

2.5 Interferenza da film sottile

Quando un campione di un materiale ha uno spessore d nel *range* tra il nanometro ed il micron, a causa della trasmissione e riflessione, si ha un fenomeno di interferenza.

Semplificando le leggi di *Fresnel* per una luce con incidenza quasi normale rispetto al materiale ($\theta_i \approx \theta_t \approx 0$), che è il caso utilizzato in laboratorio, si ottiene:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (2.12)$$

$$T = 1 - R = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (2.13)$$

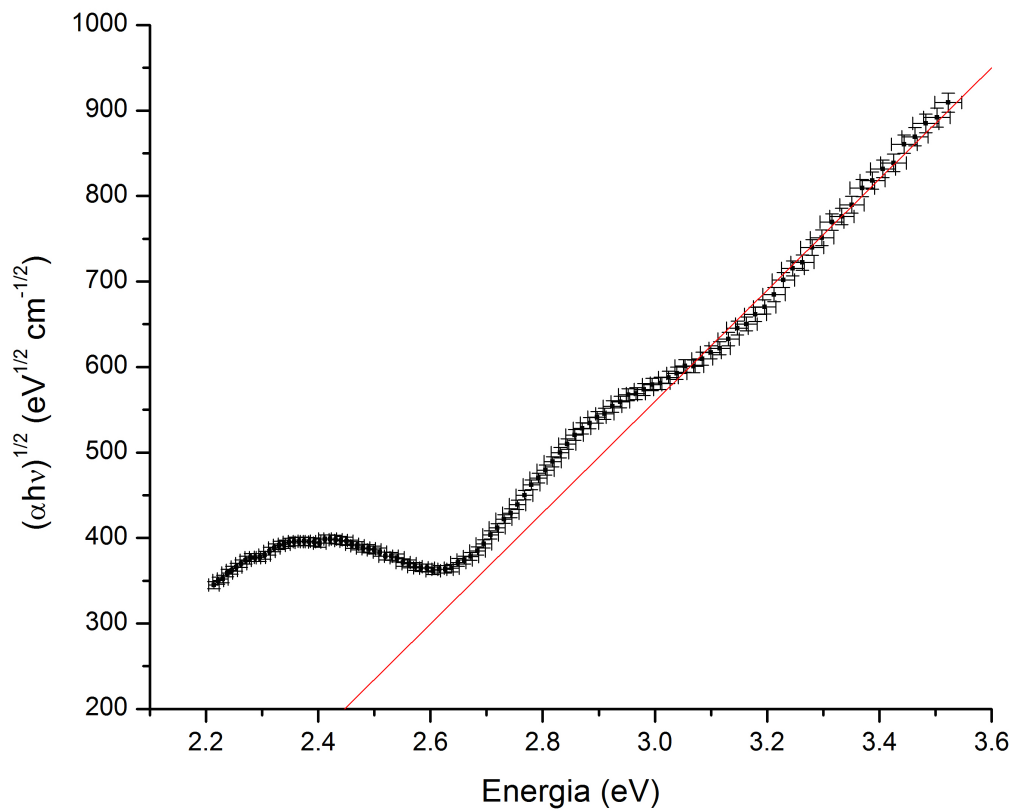


Figura 2.4: Il grafico riporta in ascissa l'energia del fotone incidente ed in ordinata la grandezza $(\alpha h\nu)^{1/2}$. L'intercetta del *fit lineare* con l'ascissa ci permette di ricavare il valore dell'*energy gap*. In questo grafico sono riportate le misure del campione 27-2-14 D 6h.

Dove R e T sono rispettivamente il coefficiente di riflessione e trasmissione ed n_1 e n_2 sono gli indici di rifrazione dell'aria e del materiale.

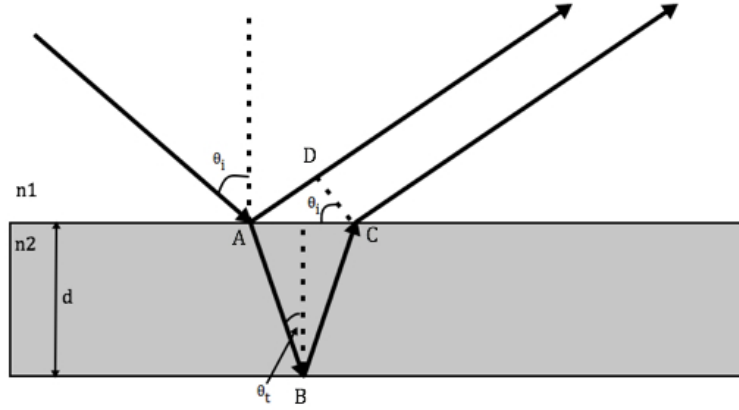


Figura 2.5: Lo schema mostra un esempio di interferenza da film sottile.

Si avrà quindi interferenza tra la luce riflessa sulla superficie del materiale e quella riflessa sul suo fondo e non ancora assorbita da esso. Seguendo la Figura 2.5, la differenza di cammino ottico δ vale:

$$\delta = n_2(\overline{AB} + \overline{BC}) - n_1(\overline{AD}) \quad (2.14)$$

dove:

$$\overline{AB} = \overline{BC} = \frac{d}{\cos \theta_t} \quad (2.15)$$

$$\overline{AD} = 2d \tan \theta_t \sin \theta_i \quad (2.16)$$

Per cui, utilizzando la *legge di Snell*:

$$\delta = 2n_2d \cos \theta_t \quad (2.17)$$

La presenza di interferenza costruttiva o distruttiva dipende dal valore di δ . Si ha interferenza costruttiva quando:

$$2n_2d \cos \theta_t = m\lambda \quad (2.18)$$

dove λ è la lunghezza d'onda della luce incidente.

Capitolo 3

Materiali e metodi

In questo capitolo verranno presentati i materiali studiati, l'apparato sperimentale e le tecniche utilizzate. Le misure sono state effettuate presso i laboratori del Dipartimento di Fisica e Astrofisica, settore di Fisica della Materia, dell'Università di Bologna.

3.1 Processo PECVD

La tecnica PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*) è stata utilizzata nella creazione dei campioni analizzati. Essa viene utilizzata per depositare film sottili da uno stato gassoso ad uno solido su di un substrato, basandosi sullo stesso concetto della CVD (*Chemical Vapor Deposition*).

Il principio di funzionamento, schematizzato in Figura 3.1, è quello secondo il quale è possibile utilizzare l'energia di un plasma per ionizzare e dissociare i vapori dei gas precursori introdotti attraverso le collisioni termiche e far sì che queste si ricombinino e si depositino su un substrato posto in precedenza.

Nonostante la temperatura sia relativamente bassa, nel nostro caso è stata di 300°C, gli elettroni prodotti riescono comunque ad acquisire un'energia cinetica sufficiente a ionizzare nuovamente le molecole di gas, producendo così notevoli quantità di materia. Visto che la superficie del film reagisce meglio

con ioni positivi e radicali, le molecole neutre non vengono incorporate nel film.

Oltre alla già citata temperatura, per la caratterizzazione del nuovo materiale è fondamentale la natura del substrato e la concentrazione dei gas precursori. I nostri campioni sono stati depositati su vetro e i gas precursori utilizzati sono stati silano (SiH_4), idrogeno (H_2), protossido di azoto (N_2O) e diborano (B_2H_6).

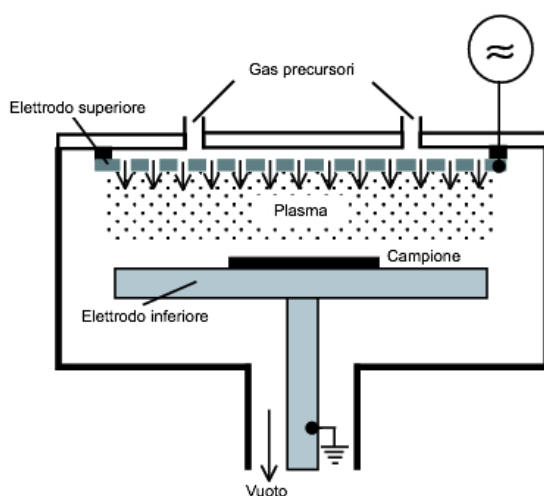


Figura 3.1: La figura mostra schematicamente un reattore PECVD a elettrodi piani paralleli.

3.2 Caratteristiche dei campioni

I campioni analizzati sono film di ossinitruro di silicio amorfi o nanocristallini (a-SiON o nc-SiON) depositati su substrati di vetro di quarzo tramite PECVD presso l'Università di Konstanz (Germania). La struttura nanocristallina è data dall'*annealing*.

In Tabella 3.1 sono presentati i campioni studiati.

Il nome è costituito dalla data di deposizione seguito da una lettera che distingue campioni con diverse caratteristiche ed infine si hanno le ore di trattamento termico (a 800°C) subite.

I parametri di deposizione sono stati forniti direttamente dall'operatore addetto alla crescita dei campioni e con i termini R_{N_2O} e $R_{B_2H_6}$ si indicano le diluizioni:

$$R_{N_2O} = \frac{[N_2O]}{[N_2O] + [SiH_4]} \quad R_{B_2H_6} = \frac{[B_2H_6]}{[B_2H_6] + [SiH_4]} \quad (3.1)$$

Nome campione	R_{N_2O} (%)	$R_{B_2H_6}$ (%)	Spessore (nm)
27-2-14 D 0h	9.09	2.34	209
27-2-14 D 3h	9.09	2.34	209
27-2-14 D 6h	9.09	2.34	209
27-2-14 A 0h	16.7	2.34	224
27-2-14 A 3h	16.7	2.34	224
27-2-14 A 6h	16.7	2.34	224
27-2-14 E 0h	23.1	2.34	270
27-2-14 E 3h	23.1	2.34	270
27-2-14 E 6h	23.1	2.34	270
28-2-14 A 0h	28.6	2.34	255
28-2-14 A 3h	28.6	2.34	255
28-2-14 A 6h	28.6	2.34	255
28-2-14 B 0h	48	2.34	283
28-2-14 B 3h	48	2.34	283
28-2-14 B 6h	48	2.34	283

Tabella 3.1: Campioni analizzati.

In Figura 3.2 sono rappresentate delle mappe della topografia di nc-SiON depositato su vetro prese attraverso il microscopio a forza atomica (*Atomic Force Microscopy, AFM*) SOLVER P47HPRO, con punte NSG10, in modalità *semi-contact* (regime repulsivo).

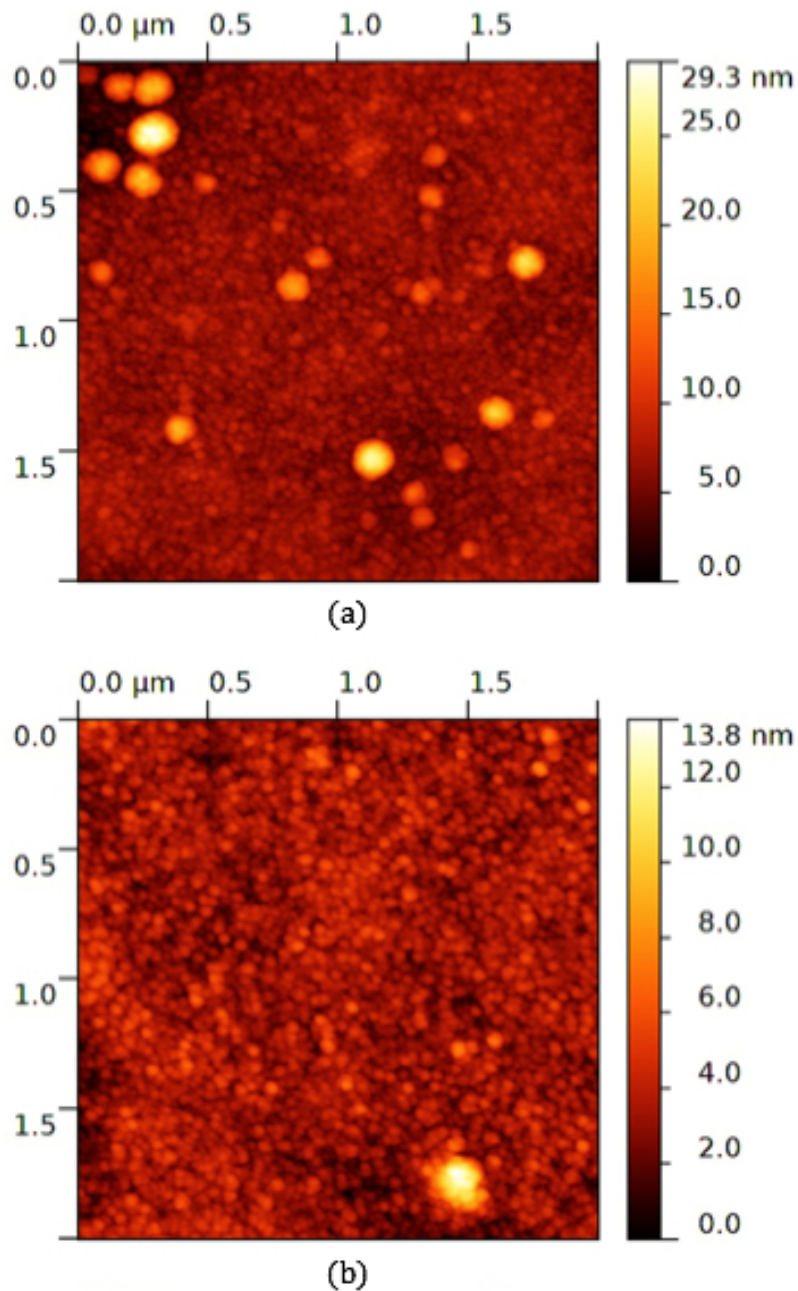


Figura 3.2: Sono rappresentate le mappe dei campioni 27-2-14 D 3h (a) e 27-2-14 D 6h (b). É importante lo studio della topografia della superficie del film in quanto questa influenza le proprietà di riflessione e trasmissione. Grazie a questi studi sappiamo che la la rugosità dei campioni è dell'ordine di qualche nm. In particolare è di circa 2.46 nm per (a) e di circa 1.14 nm per (b).

3.3 Apparato sperimentale

Il *set-up* sperimentale utilizzato, schematizzato in Figura 3.3, consiste nella misura dello spettro in trasmissione di un campione attraverso una sorgente di luce bianca, una lampada xenon, resa impulsata da un *chopper* e posta in entrata ad un monocromatore. In uscita è posto il campione a contatto con un rivelatore piroelettrico che invia un segnale in tensione ad un amplificatore *lock-in*. Questo, grazie anche alla frequenza di riferimento del *chopper*, invia infine il segnale amplificato e depurato dalle frequenze diverse da quella di *chopper* al computer, dove viene elaborato tramite il software *MyLab.py* che effettua lettura e salvataggio dei dati. Inoltre sono state effettuate anche delle misure in riflessione ponendo un *beam splitter* all'uscita del monocromatore, come mostrato in figura Figura 3.4.

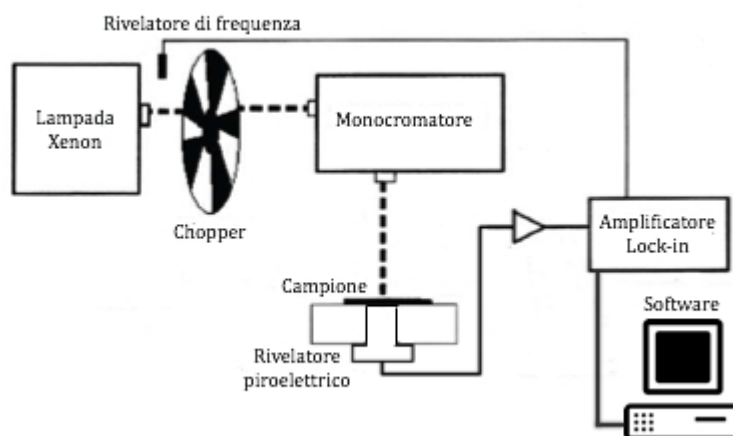


Figura 3.3: Set-up sperimentale per le prove in trasmissione.

3.3.1 Lampada xenon

Lo studio di questi campioni è stato effettuato nel range tra 350 e 600 nm, per cui si è scelto di utilizzare una lampada ad arco continuo in xenon, infatti questa presenta un picco di intensità intorno al blu (≈ 470 nm). Il gas in essa contenuto viene attraversato da correnti elevate, producendo

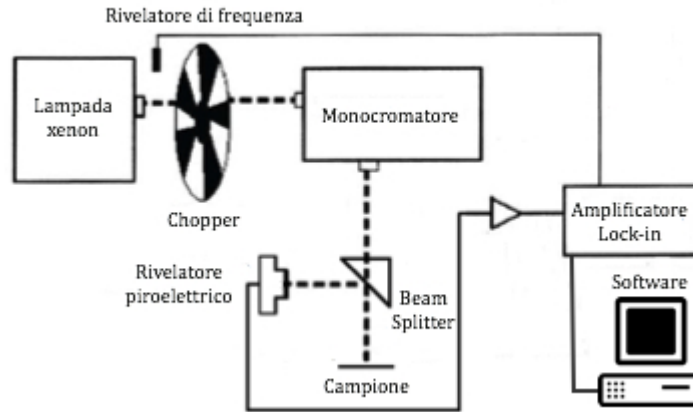


Figura 3.4: Set-up sperimentale per le prove in riflessione.

scariche elettriche che inducono emissioni a linee che si sovrappongono ad una emissione continua. Questa tipologia permette una maggiore emissione a basse lunghezze d'onda rispetto altre lampade, come ad esempio le QHT (*quartz halogen tungsten*), di potenza equivalente. Inoltre permette anche di avere un'emissione molto simile a quella del corpo nero, data dalla *legge della radiazione di Plank*:

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (3.2)$$

a cui si sommano le transizioni caratteristiche delle sostanze presenti nel tubo.

3.3.2 Chopper

Il *chopper* è posto tra l'uscita della lampada e l'ingresso del monocromatore. È un disco con fenditure radiali, piene a parti alterne, che permette di avere luce alternata in forma di onda quadra con la frequenza desiderata. Il dispositivo SCITEC 300CD utilizzato permette di selezionare un *range* di frequenze da 5Hz a 3kHz. Tenendo conto che l'amplificatore *lock-in* taglia frequenze pari o multiple a quelle di rete e della *sensibility* del sensore piroelettrico si è deciso di tenere una frequenza di (30 ± 1) Hz.

3.3.3 Monocromatore

Avendo in ingresso una luce bianca e visto è necessario l'utilizzo di un monocromatore per poter ottenere in uscita la lunghezza d'onda desiderata. Lo SPEX500M da noi utilizzato presenta una configurazione chiamata di *Czerny-Turner* ed è rappresentato in Figura 3.5. Attraverso un reticolo (*grating*) di diffrazione rotante si separano per interferenza le varie lunghezze d'onda che compongono la luce bianca in entrata. Uno specchio focalizzatore ne permette la selezione di una banda ristretta.

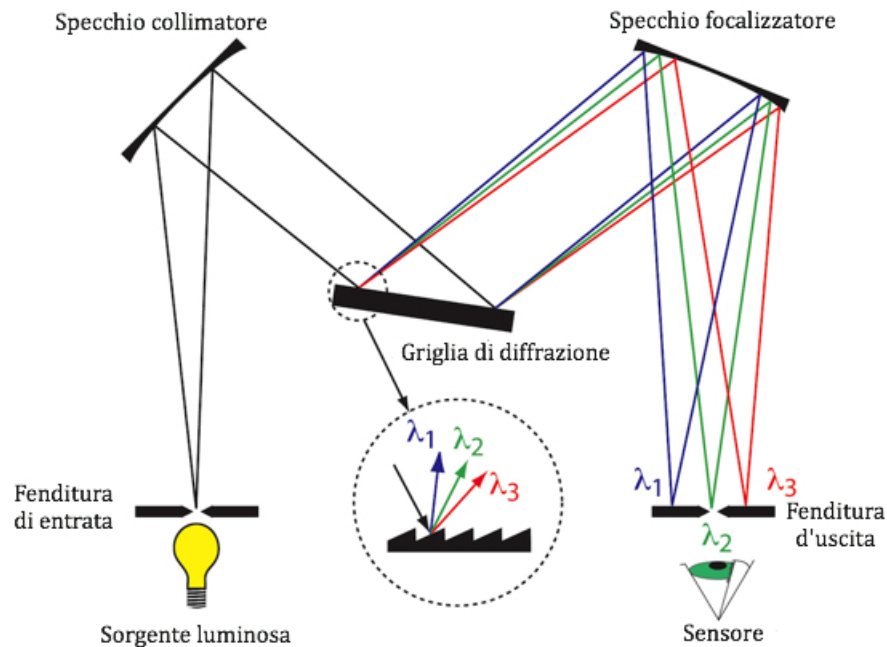


Figura 3.5: Schema di un monocromatore in configurazione *Czerny-Turner*.

Utilizzando la Figura 3.6 come riferimento, l'angolo a cui è possibile trovare una determinata lunghezza d'onda è dato da:

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = n\lambda \quad (3.3)$$

dove α e β sono gli angoli tra la normale al reticolo e, rispettivamente, il raggio incidente ed il raggio riflesso, n è un numero intero positivo e λ è la lunghezza d'onda che verrà riflessa. Quest'ultima varia ruotando il *grating* e mantenendo fisse la direzione di incidenza e quella di osservazione.

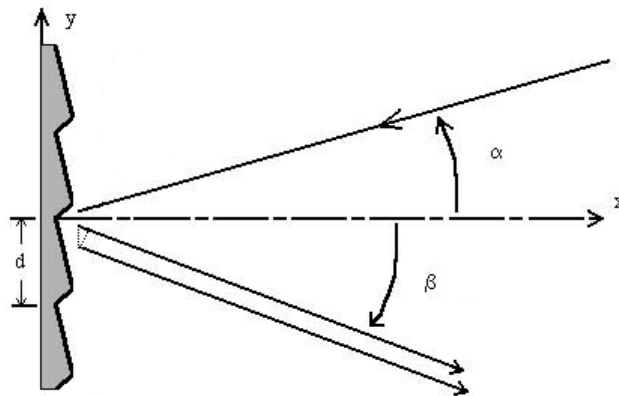


Figura 3.6: Schema di un reticolo di diffrazione.

Il reticolo vengono presenta un'alta efficienza vicino ad una determinata lunghezza d'onda, detta λ *di blaze*. Questa corrisponde al caso in cui $\alpha = \beta$. La larghezza delle fenditure di entrata ed uscita è regolabile; nel nostro *set-up* sono state fissate entrambe a $(3000 \pm 3) \mu\text{m}$ poiché questa grandezza ci permetteva un ottimo compromesso tra l'intensità e la dispersione delle lunghezze d'onda della luce in uscita.

Altre importanti caratteristiche di un monocromatore sono la *dispersione lineare*, che indica la separazione spaziale tra due lunghezze d'onda diverse ed il *potere risolutivo*, che indica la capacità di separare due linee spettrali adiacenti.

Per lo SPEX500M il produttore ci fornisce le seguenti specifiche:

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

Infine il monocromatore è collegato in remoto ad un computer, che attraverso l'utilizzo del software *MyLab.py*, ne permette il controllo.

3.3.4 Piroelettrico

La piroelettricità è un fenomeno per cui, in risposta ad un aumento di temperatura, si ha un accumulo di cariche elettriche di segno opposto sulle facce di un cristallo, simmetricamente rispetto ad un asse chiamato *asse termico*. Il sensore utilizzato è lo HAMAMATSU P2613-06, la cui finestra in zaffiro permette di non tagliare le frequenze dell'ultravioletto vicino, che permette un *range* di risposta tra i 0.15 e i 5.5 μm .

Per l'utilizzo di questo sensore è necessario avere una luce impulsata, che viene generata grazie all'utilizzo del *chopper*. Questo ci consente inoltre di eliminare il rumore di fondo generato dalla luce presente nella stanza, nonostante questo fosse già al minimo operando in condizioni di oscurità.

Il principali parametri di questo tipo di dispositivi sono la *responsivity* R e la *sensibility* V_{MAX} .

Per quanto riguarda la prima si ha:

$$R = \frac{V}{\Phi} \quad (3.4)$$

dove V è la caduta di potenziale e Φ la potenza della radiazione incidente, ovvero l'energia incidente per l'area attiva del sensore, avente 3 mm di diametro. Il piroelettrico P2613-06 presenta una *responsivity* di 1500 V/W.

Riguardo alla *sensibilità*, invece, per questo specifico modello vale che:

$$V_{MAX} = \frac{15\mu V}{\sqrt{Hz}} \quad (3.5)$$

dove sotto radice si ha la frequenza di *chopper*.

3.3.5 Amplificatore *lock-in*

Il *lock-in* è un amplificatore selettivo a banda passante molto stretta centrata attorno ad una frequenza di riferimento. Questa frequenza è data in *input* all'amplificatore *lock-in* dal *chopper*. Una caratteristica degli amplificatori *lock-in* è quella di poter amplificare piccoli segnali anche con un rumore molto alto, attraverso la scomposizione del segnale di ingresso in tutte le sue frequenze e selezionando unicamente una determinata frequenza data ap-

punto dalla frequenza di *chopper*. Questa tecnica è chiamata *phase sensitive detection* (PSD).

Il dispositivo utilizzato è il SRS SPS830.

Maggiore è il valore della costante di tempo RC del filtro passa basso maggiore è il rapporto segnale/rumore all'uscita del *lock-in*. Tuttavia quest'ultimo è limitato dalla necessità di ottenere dei tempi di risposta τ ragionevoli, infatti $\tau \approx 5RC$ è il tempo impiegato dalla tensione in uscita per raggiungere valori praticamente uguali a quelli finali.

Anche questo dispositivo è collegato in remoto attraverso il software *MyLab.py*.

3.3.6 Software

MyLab.py è un programma scritto in codice *python* che permette di controllare l'orientamento del reticolo di diffrazione del monocromatore, così da poter scegliere la lunghezza d'onda della luce in uscita, e di ricevere i dati dall'amplificatore *lock-in*. Durante la misura vengono utilizzate principalmente tre funzioni: *autoscale*, *ckScale* e *ckStable*.

La prima e la seconda servono ad impostare e verificare automaticamente il fondoscala del *lock-in*, per permettere una misura con un errore più piccolo possibile. La terza, attraverso letture dei segnali ad intervalli di un secondo, controlla la stabilità del segnale. Se questo non presenta variazioni maggiori dell'8% entro 5 secondi viene registrata la media degli ultimi cinque segnali letti; in caso per 26 secondi non si riesca ad avere un valore stabile il programma entra in *mean mode*.

In questa modalità si passa ad una scala maggiore e viene inibita la funzione *ckStable*; vengono memorizzati 10 valori ad intervalli di un secondo e ne viene registrata la media. Infine questi dati vengono graficati e salvati in un file ".txt" per poter essere elaborati.

3.3.7 Misure in riflessione

Per alcuni campioni sono state effettuate anche misure di riflessione. Per farlo è stato posto uno specchio semi-riflettente (*beam splitter*) all'uscita del monocromatore. Questo permette al fascio di luce impulsata uscente di raggiungere con un angolo di 0° rispetto alla normale il campione, ivi riflettersi e raggiungere il sensore piroelettrico. Infine essere processato attraverso il software.

Capitolo 4

Risultati sperimentali

In questo capitolo verranno presentati e discussi i risultati sperimentali ottenuti attraverso le nostre misure di trasmissione e riflessione su film sottili costituiti da ossinitruro di silicio nanocristallino ($nc - SiO_xN_y$).

4.1 Misure in trasmissione

È bene ricordare che i nostri campioni sono costituiti da film sottili depositati su vetro. Per questo motivo per poter calcolare la loro trasmittanza è necessario fare misure di trasmissione sia del campione sia di un vetro di riferimento identico a quelli utilizzati come substrato per i campioni, come illustrato in Figura 4.1, dove vengono schematizzati un campione ed il vetro di riferimento.

Per ciascun campione abbiamo effettuato due misure del vetro di riferimento e due del film, con un passo di 2 nm. Questo ci consente di avere più punti nella regione di nostro interesse e quindi una maggiore confidenza nel *fit* che andremo a fare.

Un altro motivo per cui è stato possibile effettuare questa scelta è perché, grazie alle misure preliminari effettuate, abbiamo visto che non si aveva una variazione significativa degli spettri a seconda del punto della superficie studiato.

Infine gli spettri ottenuti sono stati mediati tra loro e la trasmittanza è stata calcolata, indicando con le parentesi angolari $\langle \dots \rangle$ la media, come:

$$T(h\nu) = \frac{\langle I_T \rangle (h\nu)}{\langle I_0 \rangle (h\nu)} \quad (4.1)$$

In Figura 4.2 viene riportato un esempio.

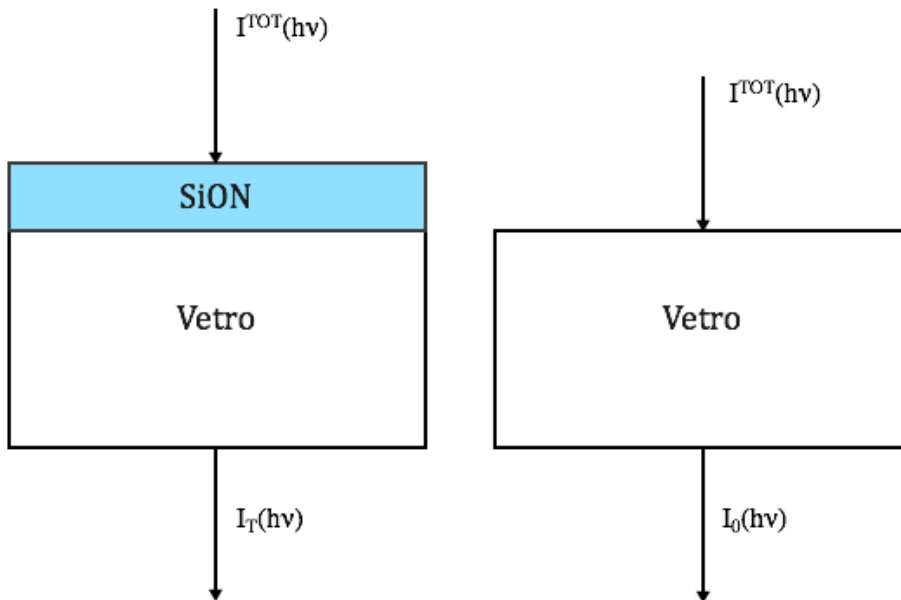


Figura 4.1: Il disegno mostra lo schema di un campione e del vetro di riferimento. Visto che il vetro ha una riflettanza $R(h\nu) \approx 0$ e una trasmittanza $T(h\nu) \neq 0$ ma calcolabile, possiamo ricavare la trasmittanza del campione come $T(h\nu) = I_T(h\nu)/I_0(h\nu)$.

Dopo aver calcolato la trasmittanza dei vari film, per poter graficare il *Tauc plot*, spiegato in 2.4.1, è necessario ricavare l'energia dei fotoni incidenti e il coefficiente di assorbimento $\alpha(\lambda)$.

L'energia E è stata calcolata attraverso le due equazioni:

$$E = h\nu \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (4.2)$$

dove ν indica la frequenza e λ la lunghezza d'onda dei fotoni in uscita dal monocromatore. Misurando l'energia in eV e la lunghezza d'onda in nm , il calcolo equivale a:

$$E = \frac{1239.839}{\lambda} \quad (4.3)$$

Conoscendo lo spessore (*thickness*) d dei film e la loro trasmittanza T è possibile ricavare α utilizzando la legge di *Lambert-Beer* descritta dall'equazione (2.8).

Grazie al calcolo del coefficiente di assorbimento α e dell'energia $h\nu$ dei fotoni è possibile creare il *Tauc plot* con in ascissa l'energia e in ordinata $\sqrt{\alpha h\nu}$, in Figura 4.3 ne è riportato un esempio.

Effettuando un *fit* nella zona ad alto assorbimento, che risulta circa lineare, è stato possibile calcolare l'*energy gap* dei film sottili con il metodo proposto da *Tauc*. I risultati sono mostrati in Tabella 4.1; il calcolo degli errori è mostrato in Appendice.

Nome campione	E_g (eV)
27-2-14 D 0h	1.56 ± 0.04
27-2-14 D 3h	2.20 ± 0.14
27-2-14 D 6h	2.13 ± 0.11
27-2-14 A 0h	1.62 ± 0.18
27-2-14 A 3h	2.05 ± 0.10
27-2-14 A 6h	1.59 ± 0.06
27-2-14 E 0h	1.71 ± 0.05
27-2-14 E 3h	1.92 ± 0.03
27-2-14 E 6h	1.95 ± 0.10
28-2-14 A 0h	1.74 ± 0.08
28-2-14 A 3h	1.94 ± 0.07
28-2-14 A 6h	1.88 ± 0.09
28-2-14 B 0h	1.86 ± 0.13
28-2-14 B 3h	2.06 ± 0.08
28-2-14 B 6h	2.11 ± 0.08

Tabella 4.1: *Energy gap* dei campioni analizzati in trasmissione.

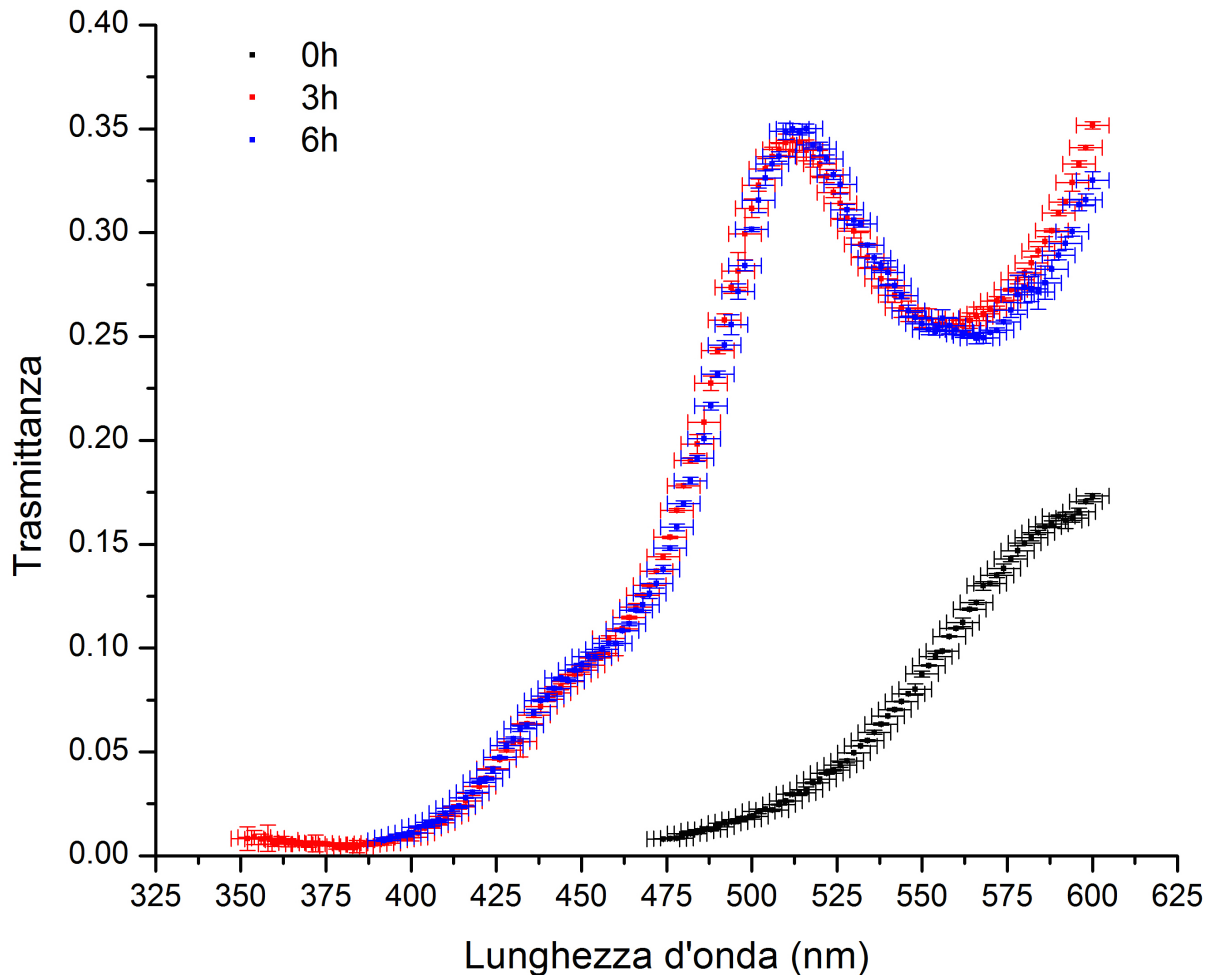


Figura 4.2: Il grafico mostra in ascissa la lunghezza d'onda dei fotoni incidenti ed in ordinata la trasmittanza del campione 27-2-14 D con 0, 3 e 6 ore di *annealing*. Nel caso del campione che non ha subito trattamento termico la presa dati è iniziata a 470 nm in quanto per lunghezze d'onda inferiori la trasmittanza è pari a 0; per lo stesso motivo la presa dati del campione che ha subito 3h di *annealing* inizia a 390 nm. Nei campioni con 3 e 6 ore di *annealing* è visibile intorno ai 570 nm un picco verso il basso che è dovuto alla frequenza del *chopper*.

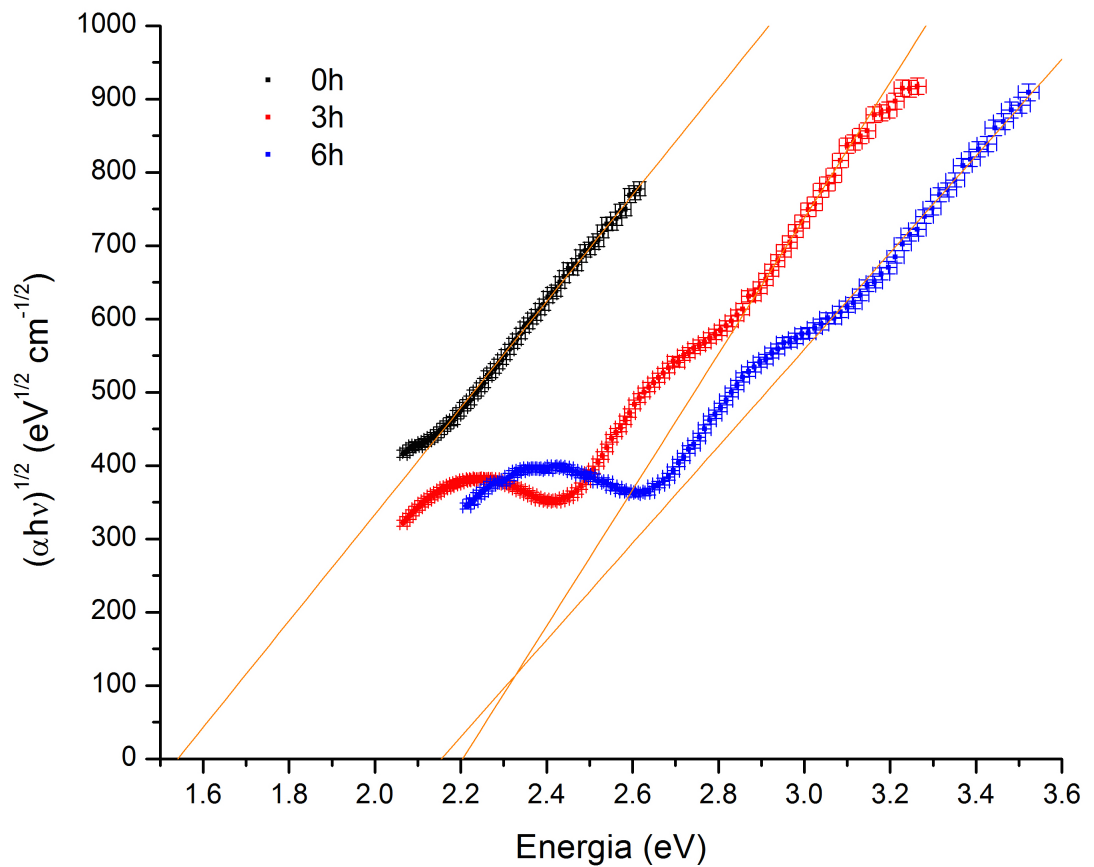


Figura 4.3: Il grafico mostra in ascissa l'energia dei fotoni incidenti ed in ordinata la grandezza $\sqrt{\alpha h\nu}$, dove il coefficiente di assorbimento α è stato calcolato utilizzando solo le misure in trasmissione, del campione 27-2-14 D con 0, 3 e 6 ore di *annealing*. È facilmente identificabile il tratto lineare che verrà utilizzato per calcolare l'*energy gap*.

4.2 Misure in riflessione

Per quanto riguarda le misure di riflessione dello spettro di riferimento è stato utilizzato uno specchio totalmente riflettente in modo da poter conoscere l'intensità dei fotoni uscenti dal monocromato.

In Figura 4.4 viene schematizzato un campione ed il vetro di riferimento.

Come per le il caso della trasmissione per ciascun campione abbiamo effettuato due misure dello specchio di riferimento e due del film, con un passo di 2 nm che poi sono state mediate in modo da poter calcolare la riflettanza come:

$$R(h\nu) = \frac{\langle I_R \rangle (h\nu)}{\langle I_0 \rangle (h\nu)} \quad (4.4)$$

dove con le parentesi angolari $\langle \dots \rangle$ si indica la media.

In Figura 4.5 viene riportato un esempio.

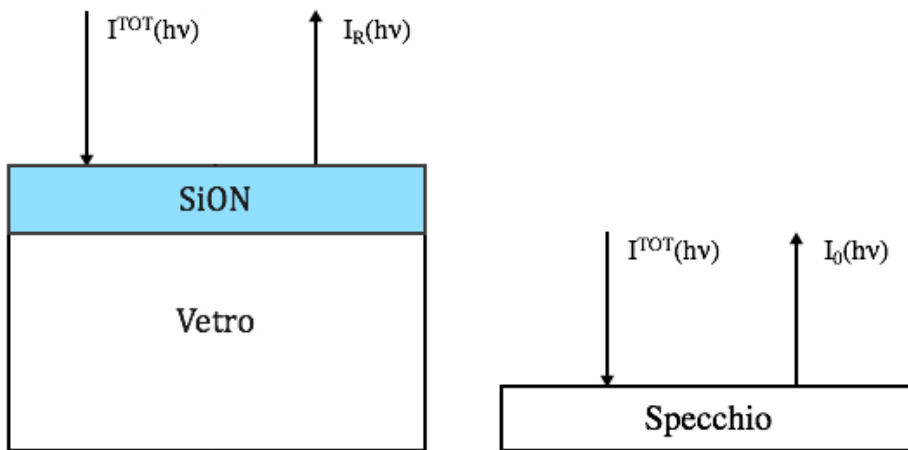


Figura 4.4: Il disegno mostra lo schema di un campione e dello specchio di riferimento. essendo lo specchio totalmente riflettente ($R = 1$) avremo che $I^{TOT}(h\nu) = I_0(h\nu)$. Possiamo quindi calcolare la riflettanza del campione come $T(h\nu) = I_T(h\nu)/I_0(h\nu)$.

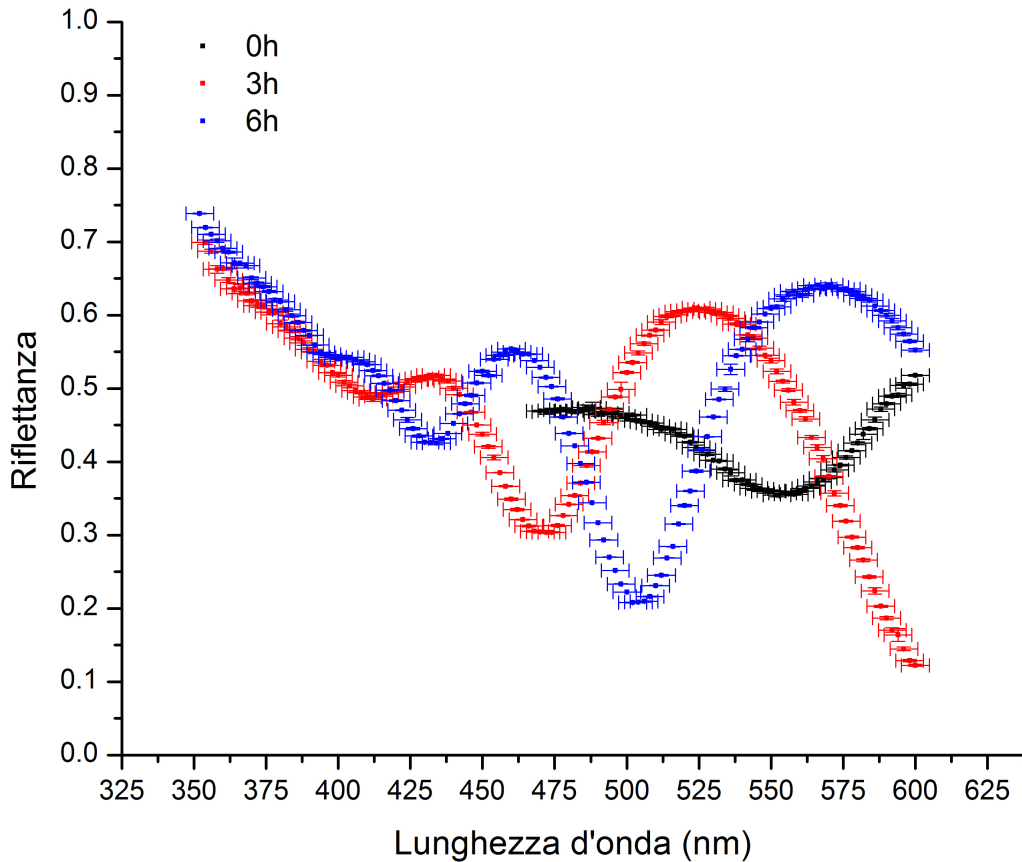


Figura 4.5: Il grafico mostra in ascissa la lunghezza d'onda dei fotoni incidenti ed in ordinata la riflettanza del campione 27-2-14 D con 0, 3 e 6 ore di *annealing*. In queste misure si nota molto bene l'interferenza da film sottile, soprattutto sopra i 400 nm. Fortunatamente questo non ci causa problemi in quanto la regione che interessa questo studio è quella a lunghezze d'onda minori.

Anche in questo caso, per quanto riguarda il calcolo del coefficiente di assorbimento α verrà usata la legge di *Lambert-Beer*.

Come facilmente osservabile in Figura 4.6, sapendo che $1 = T + R + A$, avremo un coefficiente di assorbimento α dato da:

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1 - R(h\nu)}{T(h\nu)} \right) \quad (4.5)$$

A questo proposito è interessante osservare il grafico mostrato in Figura 4.7, costruito considerando sia gli effetti di trasmissione che di riflessione.

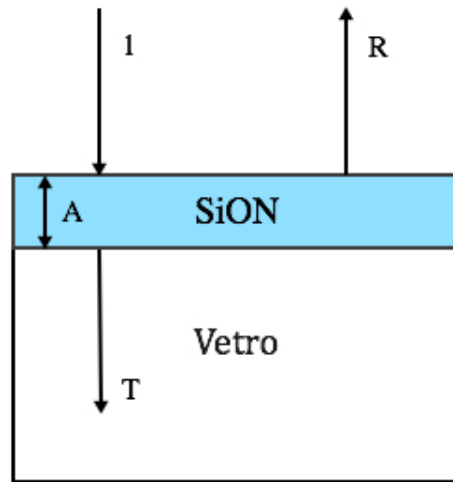


Figura 4.6: Il disegno mostra come la radiazione I_0 che penetra nel materiale sia $1 - R$ mentre quella trasmessa I sia pari a T . Grazie a queste considerazioni è ricavata la formula per il coefficiente di assorbimento α .

In questo modo è possibile graficare la grandezza $T/(1 - R)$ che ci consente di osservare ancora più chiaramente la zona ad alto assorbimento in quanto vengono annullate o comunque minimizzate le interferenze da film sottile.

Allo stesso modo del caso delle misure in cui si è considerata la sola trasmittanza, conoscendo il coefficiente di assorbimento α e l'energia $h\nu$ dei fotoni è possibile creare il *Tauc plot*, un esempio è mostrato in Figura 4.8, con in ascissa l'energia e in ordinata $\sqrt{\alpha h\nu}$.

In Tabella 4.2 sono mostrati i risultati ottenuti sui campioni utilizzati; il calcolo degli errori è mostrato in Appendice.

Nome campione	E_g (eV)
27-2-14 D 0h	1.67 ± 0.06
27-2-14 D 3h	2.14 ± 0.10
27-2-14 D 6h	2.01 ± 0.15

Tabella 4.2: *Energy gap* dei campioni analizzati in riflessione.

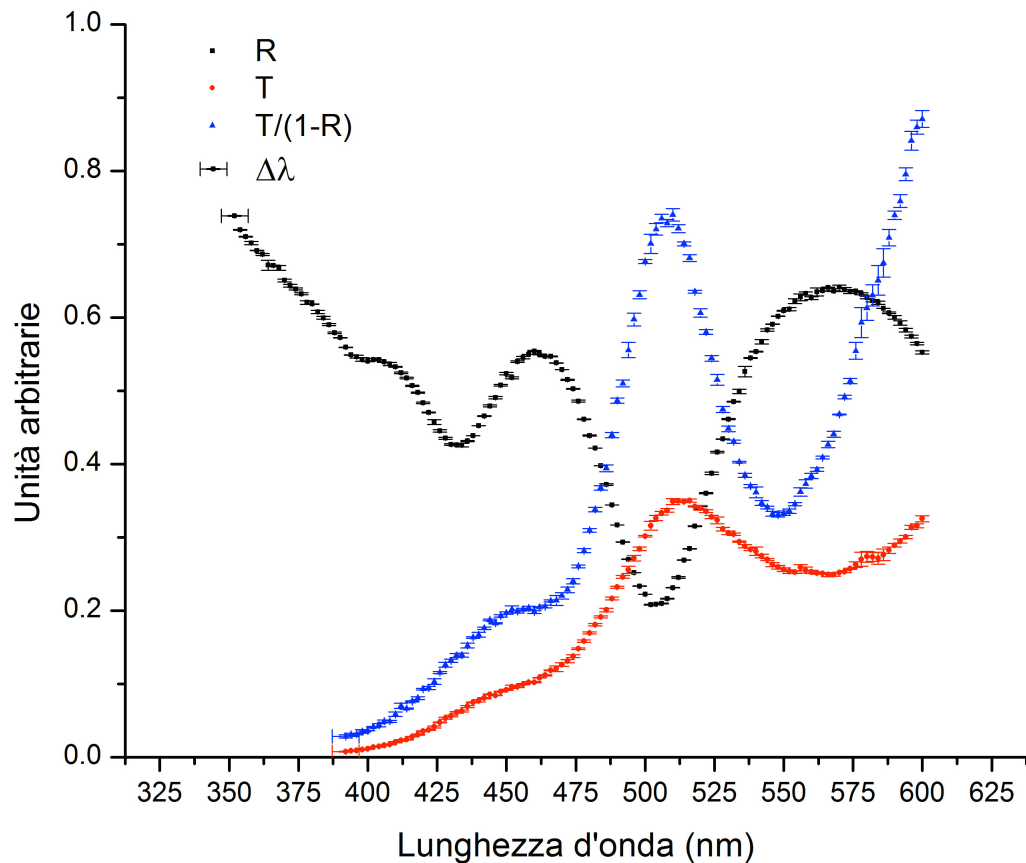


Figura 4.7: Il grafico mostra in ascissa la lunghezza d'onda dei fotoni incidenti ed in ordinata, in unità arbitrarie, sono presenti i valori T , R e $T/(1-R)$ del campione 27-2-14 D 3h. Si nota che considerando quest'ultima grandezza si abbia una compensazione dei picchi di massimo e minimo dei valori di trasmittanza e riflettanza. Visto che tutti gli errori riguardanti la lunghezza d'onda sono uguali, pari a 4.8 nm, si è deciso di rappresentarne solo il primo, in modo da avere una più facile lettura del grafico.

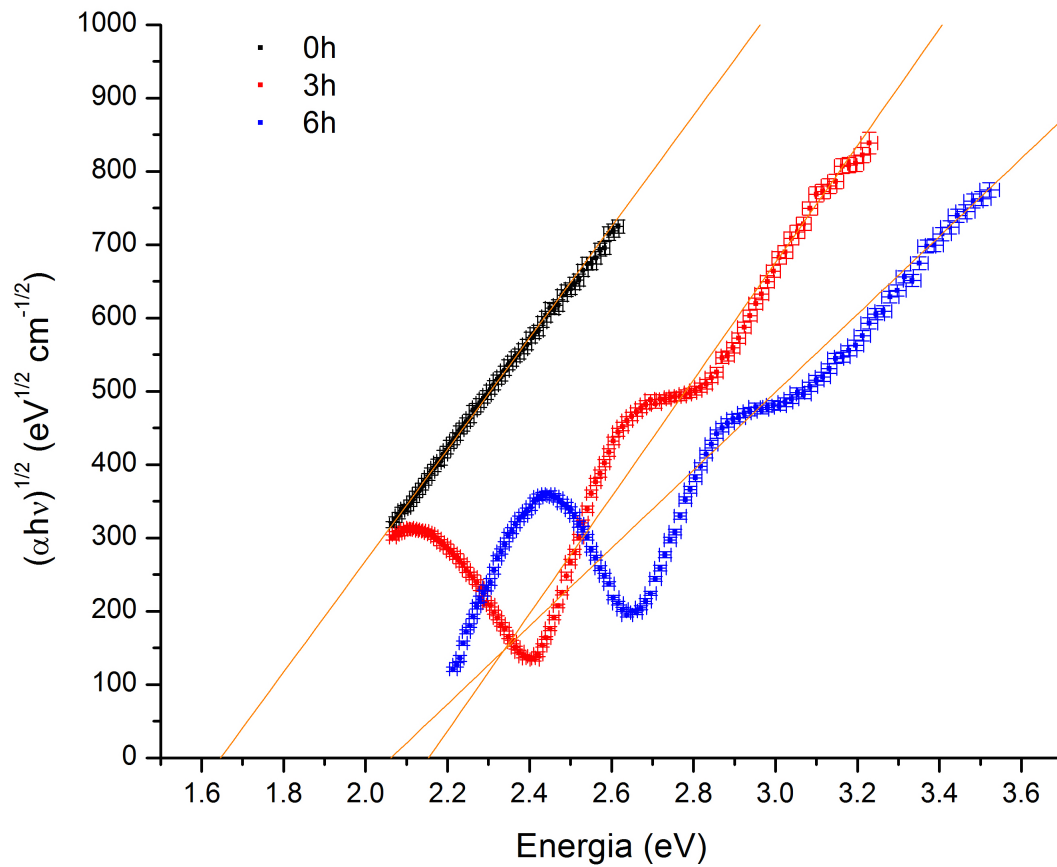


Figura 4.8: Il grafico mostra in ascissa l'energia dei fotoni incidenti ed in ordinata la grandezza $\sqrt{\alpha h\nu}$, dove il coefficiente di assorbimento α è stato calcolato utilizzando sia le misure in trasmissione che in riflessione, del campione 27-2-14 D con 0, 3 e 6 ore di *annealing*.

4.3 Discussione dei risultati

Come prima cosa possiamo subito verificare la compatibilità dei dati ottenuti utilizzando la sola trasmissione con quelli ottenuti utilizzando trasmissione e riflessione, come visibile in Figura 4.9. Questo è dovuto al fatto che, nonostante la riflettanza dei campioni sia abbastanza elevata, nella zona ad alto assorbimento presenta un andamento decrescente lineare.

Dovendo questo valore andare all'interno di un logaritmo naturale si avrà un andamento circa costante che potrebbe essere incluso nella costante C_0 della formula di *Tauc*:

$$\alpha h\nu = C_0(h\nu - E_G)^2 \quad (4.6)$$

Questo ci permette di poter parlare dei risultati ottenuti con le misure della trasmittanza spettrale sapendo di non aver effettuato troppe approssimazioni che li avrebbero resi inattendibili.

In Figura 4.10 sono messi a confronto i valori degli *energy gap* rispetto alla diluizione di protossido di azoto presente nei film sottili. Si osserva una proporzionalità lineare, visibile meglio in Figura 4.11, dell'*energy gap* dei campioni senza *annealing*.

Il *fit lineare* raffigurato, infatti, mostra che per questi campioni vale:

$$E_g = (1.49 \pm 0.02) + (0.009 \pm 0.001) \cdot (R_{N_2O} \cdot 100) \quad (4.7)$$

dove R_{N_2O} è la diluizione definita in (3.1).

Per quanto riguarda i campioni che hanno seguito un trattamento termico si nota un generale aumento del valore dell'*energy gap* ma non è presente nessun trend legato alla variazione delle caratteristiche dei film.

L'aumento del valore della banda proibita è dato da una combinazione di due effetti in contrasto tra loro: il trattamento termico aumenta la frazione cristallina del film, anche se non si ha una sostanziale differenza tra le 3 o 6 ore, che provocherebbe una diminuzione dell'*energy gap* ma al tempo stesso sappiamo da altre misure [9] che si ha una formazione di legami Si-O-

Si (SiO_2) che, avendo un *band gap* di 9 eV a 30°C, tendono ad aumentare questo valore.

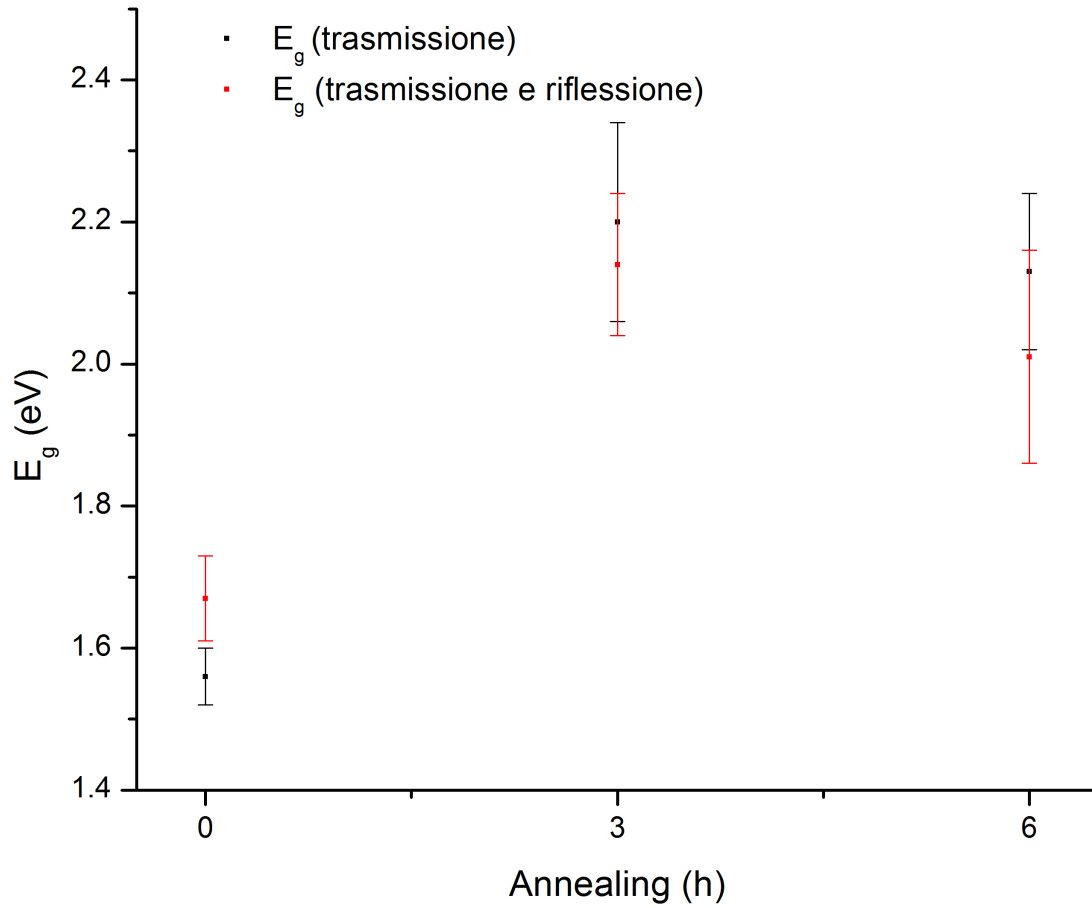


Figura 4.9: Il grafico mostra l'*energy gap* dei campioni e in ascissa le ore di *annealing* subite. Si nota come, a parte una piccola discrepanza per il campione non trattato termicamente, i dati siano compatibili tra loro.

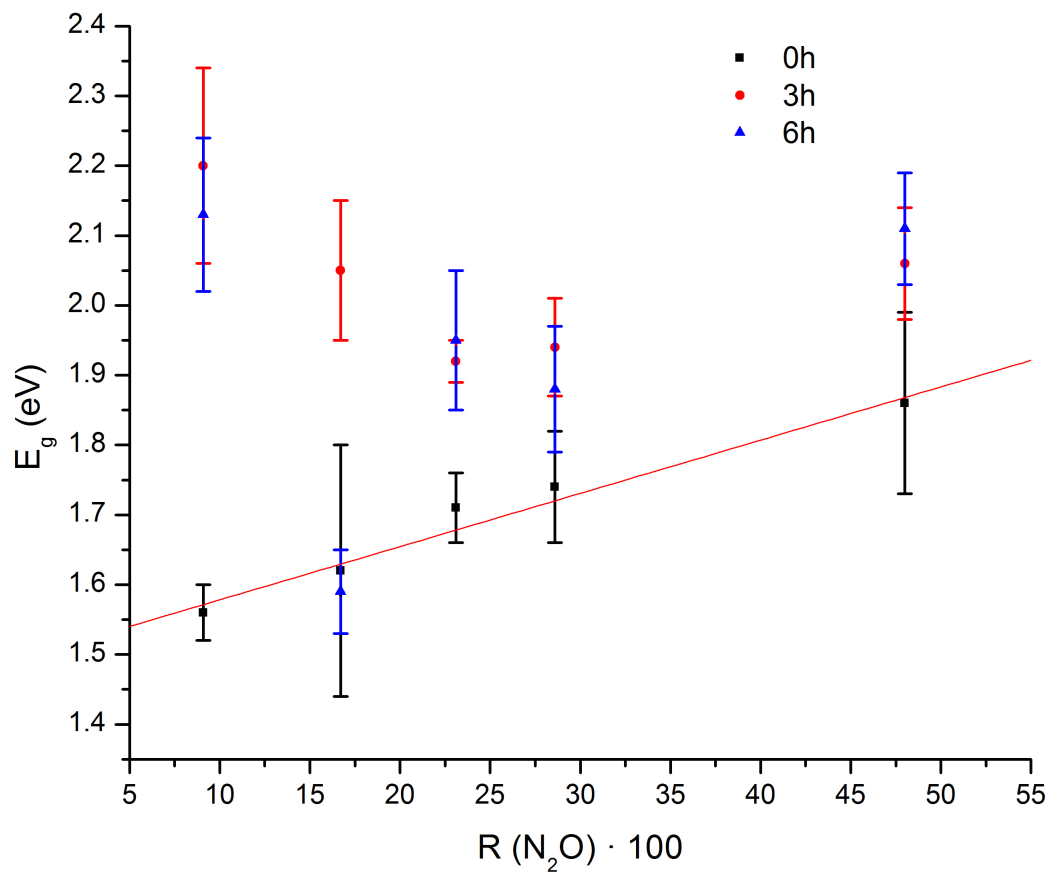


Figura 4.10: Il grafico mostra in ascissa la diluizione di N_2O e in ascissa l'*energy gap* dei campioni.

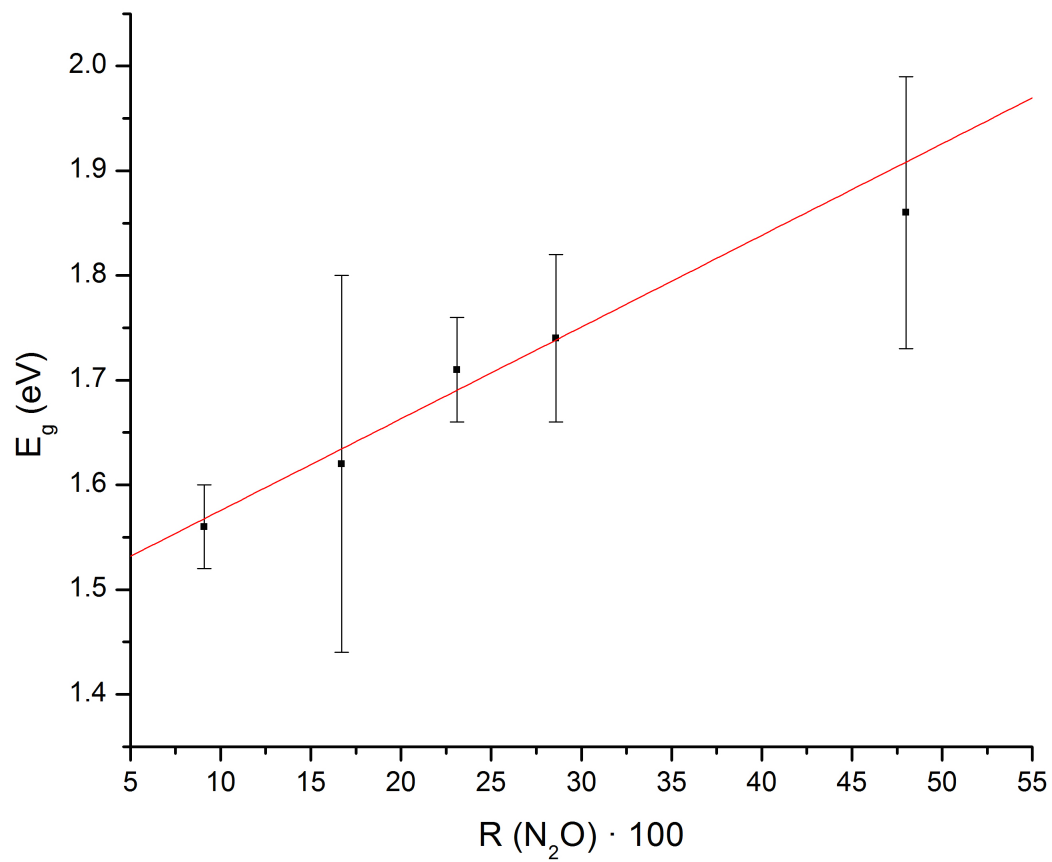


Figura 4.11: Il grafico mostra in ordinata la diluizione di N_2O e in ascissa l'energy gap dei campioni senza *annealing*. In rosso è rappresentato il *fit lineare* dei dati.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi l'obiettivo posto era quello di caratterizzare alcuni film sottili in *nanocrystal silicon oxynitride* ($nc - SiO_xN_y$), depositati su un substrato di vetro, con possibili applicazioni fotovoltaiche e di studiare possibili relazioni tra le condizioni di crescita e le proprietà ottiche di questi materiali.

Su questi film, depositati presso l'Università di Konstanz (Germania), attraverso la tecnica PECVD, sono state effettuate delle misure di alcune proprietà ottiche, in particolare trasmissione e riflessione, al fine di poter calcolare i valori di *energy gap* attraverso il metodo proposto da *Tauc*, utilizzando il *set-up sperimentale* descritto nel capitolo 3.

I nostri risultati ci hanno portato a riconoscere un legame lineare, nei campioni non trattati termicamente, tra la quantità di protossido di azoto (N_2O) e il valore del *band gap* che risulta essere:

$$E_g = (1.49 \pm 0.02) + (0.009 \pm 0.001) \cdot (R_{N_2O} \cdot 100) \quad (4.8)$$

dove R_{N_2O} è la diluizione definita in (3.1).

Per quanto riguarda i campioni che hanno subito *annealing* notiamo un aumento dell'*energy gap* ma non è presente alcun trend riconoscibile.

L'esito delle nostre misure ci rende molto fiduciosi su una possibile applicazione in campo fotovoltaico, soprattutto per quanto riguarda i campioni che hanno subito *annealing*. Questi infatti hanno una banda proibita maggiore rispetto sia al silicio cristallino (c-Si), che è di circa 1.12 eV, sia di quello amorfo (a-Si), che è di circa 1.87 eV.

Infine, anche se non trattato in questo lavoro di tesi, questi film presen-

tano una buona conducibilità, la quale è una caratteristica molto importante all'interno di una cella solare.

Appendice

Analisi degli errori

Dalle specifiche del monocromato sappiamo che l'incertezza legata alla lunghezza d'onda dei fotoni incidenti $\delta\lambda$ risulta 1.6 nm. Quindi per calcolare l'errore legato all'energia E , data da

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.9)$$

si avrà, usando le derivate parziali, che

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial \lambda} \delta \lambda = (hc) \frac{1}{\lambda^2} \delta \lambda \quad (4.10)$$

Lo stesso metodo verrà utilizzato per quanto riguarda l'incertezza della trasmissione T

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (4.11)$$

Per cui

$$\delta T = \sqrt{\left(\frac{\partial T}{\partial I_T} \delta I_T\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial I_0} \delta I_0\right)^2} = \quad (4.12)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1}{I_0} \delta I_T\right)^2 + \left(\frac{I_T}{I_0^2} \delta I_0\right)^2} = \quad (4.13)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1}{I_0} \delta I_T\right)^2 + \left(\frac{T}{I_0} \delta I_0\right)^2} \quad (4.14)$$

Per il coefficiente di assorbimento α , ricavato come

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (4.15)$$

avremo un errore dato da

$$\delta\alpha = \sqrt{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial d}\delta d\right)^2 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\delta T\right)^2} = \quad (4.16)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1}{d^2} \ln\left(\frac{1}{T}\right)\delta d\right)^2 + \left(\frac{1}{d \cdot T}\delta T\right)^2} = \quad (4.17)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{\alpha}{d}\delta d\right)^2 + \left(\frac{1}{d \cdot T}\delta T\right)^2} \quad (4.18)$$

Usando questi ultimi due risultati è possibile calcolare l'incertezza della grandezza $\sqrt{\alpha h\nu}$ come

$$\delta(\sqrt{\alpha h\nu}) = \delta(\sqrt{E\alpha}) = \sqrt{\left(\frac{\partial}{\partial E}\sqrt{E\alpha}\delta E\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial \alpha}\sqrt{E\alpha}\delta\alpha\right)^2} = \quad (4.19)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1}{2}(E\alpha)^{-\frac{1}{2}} \cdot \alpha\delta E\right)^2 + \left(\frac{1}{2}(E\alpha)^{-\frac{1}{2}} \cdot E\delta\alpha\right)^2} = \quad (4.20)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{4}\frac{\alpha}{E}(\delta E)^2 + \frac{1}{4}\frac{E}{\alpha}(\delta\alpha)^2} = \quad (4.21)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{4}\left[\frac{\alpha}{E}(\delta E)^2 + \frac{E}{\alpha}(\delta\alpha)^2\right]} = \quad (4.22)$$

$$= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\alpha}{E}(\delta E)^2 + \frac{E}{\alpha}(\delta\alpha)^2} \quad (4.23)$$

Infine l'*energy gap* E_g , ricavato dal rapporto

$$E_g = \frac{I}{S} \quad (4.24)$$

dove I ed S sono rispettivamente l'intercetta e la pendenza del fit lineare effettuato nel *Tauc plot*, calcolate tramite il metodo dei minimi quadrati,

risulta avere un'incertezza pari a

$$\delta E_g = \sqrt{\left(\frac{1}{S}\delta I\right)^2 + \left(\frac{E_g}{S}\delta S\right)^2} \quad (4.25)$$

Analogamente al procedimento seguito per le misure di trasmissione è possibile calcolare gli errori riguardanti le misure di riflessione. L'unica differenza riguarda il coefficiente di assorbimento α , che in questo caso è calcolato come

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad (4.26)$$

Il cui errore è dato da

$$\delta\alpha = \sqrt{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial d}\delta d\right)^2 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial R}\delta R\right)^2 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\delta T\right)^2} = \quad (4.27)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1}{d^2} \ln \left(\frac{1-R}{T}\right) \delta d\right)^2 + \left(\frac{1}{d(R-1)}\delta R\right)^2 + \left(\frac{1}{d \cdot T}\delta T\right)^2} = \quad (4.28)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{\alpha}{d}\delta d\right)^2 + \left(\frac{1}{d(R-1)}\delta R\right)^2 + \left(\frac{1}{d \cdot T}\delta T\right)^2} \quad (4.29)$$

Bibliografia

- [1] Nils Brinkmann, Daniel Sommer, Gabriel Micard, Giso Hahn e Barbara Terheiden. "*Electrical, optical and structural investigation of plasma-enhanced chemical-vapor-deposited amorphous silicon oxynitride films for solar cell applications*"
in *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, pp.180-188.
- [2] National Center for Photovoltaics. *Research cell efficiency records*
<http://www.nrel.gov/ncpv> , 2013.
- [3] Jacques I. Pankove. *Semiconductors and semimetals*,
volume 21 parte B:*Hydrogenated amorphous silicon - Optical properties*
Academic Press Inc., 1984.
- [4] William D. Callister e David G. Rethwisch. *Scienza e ingegneria dei materiali*
Terza Edizione, EdiSES, Napoli, 2012.
- [5] Paul M. Amirtharaj e David G. Seiler. *Optical properties of semiconductors*
in *Handbook of optics*, McGraw Hill, 1995.
- [6] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*.
ottava edizione, Wiley, 2005.
- [7] Wei-ya Zhou, Si-shen Xie, Sheng-fa Qian, Tang Zhou, Ri-an Zhao, Gang, Wang, Lu-xi Qian e Wen-zhi Li. *Optical absorption spectra of C₇₀ thin films*
in *Journal of physics*, volume 80, numero 1, 1996, pp. 459-463.

- [8] R. V. Kruzelecky, C. Ukah, D. Racansky, S. Zukotynski e J. M. Perz.
Interband optical absorption in amorphous silicon
in *Journal of non-crystalline solids* numero 103, 1988, pp. 234-249.
- [9] M. Perani ed altri, "*About the crystallization of silicon oxynitride layers for photovoltaic applications*"
Sottomesso alla rivista *Solar energy materials and solar cells*.

Ringraziamenti

Per prima cosa non posso che ringraziare i miei genitori e mio fratello, a loro è dedicato questo lavoro di tesi, poiché mi sono sempre stati vicini durante questo percorso. Grazie per aver avuto fiducia delle mie decisioni e avermi sempre sostenuto.

Ringrazio la professoressa D. Cavalcoli per avermi dato la possibilità di entrare in contatto con una vera esperienza di laboratorio in fisica. In particolare un ringraziamento a E. Di Russo per l'enorme pazienza avuta e il tanto tempo speso per me durante la scrittura di questo lavoro.

Grazie a tutti i miei amici, sempre pronti a spendere un po' del loro tempo per me, e soprattutto ai miei coinquilini Enrico, Matteo e Mattia per avermi supportato, ma soprattutto sopportato, durante questi tre anni.

Un ringraziamento anche ai miei compagni di facoltà ed in particolare a Cecilia, Danica, Nico, Sara e Silvia per aver condiviso con me sia i successi che gli insuccessi durante questo percorso di studi.

Infine un grazie speciale a Laura e Arianna, due ragazze che, in modi differenti, sono riuscite a trasmettermi la forza per andare avanti anche nei miei momenti più bui.