



Unione Europea



Ministero dell'Istruzione
dell'Università e della Ricerca



Università degli Studi
di Palermo

Tesi Di Dottorato

**CARATTERIZZAZIONE DELL'INTERFACCIA TRA
OSSIDO CONDUTTIVO TRASPARENTE E SILICIO
AMORFO IDROGENATO PER APPLICAZIONI IN CELLE
SOLARI A FILM SOTTILE**

Dottorando

Giuseppe CANNELLA

Tutor

Dott. Ing. Fabio PRINCIPATO

Coordinatore

Prof. Bernardo SPAGNOLO

Co-Tutor

Dott. Salvatore LOMBARDO

SSD: Fis03

Università degli Studi di Palermo
Dipartimento di Fisica

Corso di DOTTORATO INTERNAZIONALE DI RICERCA
in FISICA APPLICATA (XXII CICLO) – 2011

*Ai miei genitori
con profonda gratitudine*

INDICE DEI CONTENUTI

	<i>Pag.</i>
INDICE DEI CONTENUTI	I
INDICE DELLE FIGURE	VI
INDICE DELLE TABELLE	XIV
RINGRAZIAMENTI	XV
SOMMARIO	XVII
ABSTRACT	XXIII
CAPITOLO 1	
INTRODUZIONE ALLE CELLE SOLARI A FILM SOTTILE IN SILICIO AMORFO	1
1.1 IL FOTOVOLTAICO	1
1.2 I COSTI DI UN SISTEMA FOTOVOLTAICO	4
1.3 PARAMETRI PRINCIPALI DI UNA CELLA SOLARE	5
1.4 LE GENERAZIONI DI CELLE SOLARI	6
1.5 LA TECNOLOGIA A FILM SOTTILE IN SILICIO AMORFO	7
1.7 OUTLINE DELLA TESI	11
1.7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	14
CAPITOLO 2	
PROPRIETÀ FISICHE ED ELETTRICHE DEL SILICIO AMORFO IDROGENATO E DEGLI OSSIDI TRASPARENTI CONDUTTIVI	15
2.1 IL SILICIO AMORFO	16

2.2	TECNICHE DI CRESCITA	17
2.3	PROPRIETÀ OTTICHE ED ELETTRICHE DELL'a-Si:H	18
2.4	I DIFETTI NELL'a-Si	19
2.5	I PROBLEMI DELL'a-Si:H: L'INEFFICIENZA DEL DROGAGGIO E L'EFFETTO <i>STAEBLER WRONSKY</i>	23
2.6	IL TRASPORTO NEL SILICIO AMORFO IDROGENATO	24
2.7	IL TCO: <i>TRANSPARENT CONDUCTIVE OXIDE</i>	27
2.8	PROPRIETÀ OTTICHE ED ELETTRICHE DEI TCO	28
2.9	SnO ₂ : PROPRIETÀ ELETTRICHE ED OTTICHE	29
2.10	ZnO: PROPRIETÀ ELETTRICHE ED OTTICHE	30
2.11	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	32
CAPITOLO 3		
	CELLE SOLARI A DIODO P-I-N E A FILM SOTTILE IN SILICIO AMORFO IDROGENATO	37
3.1	CENNI SUL FUNZIONAMENTO DELLE CELLE SOLARI A DIODO <i>P-I-N</i>	37
3.2	MODELLO A DIODO DI UNA CELLA SOLARE <i>P-I-N</i>	40
3.3	CAPACITÀ A PICCOLO SEGNALE DI UNA CELLA SOLARE <i>P-I-N</i> IN SILICIO AMORFO IDROGENATO	42
3.4	MATERIALI	46
3.5	MISURE ELETTRICHE	47
3.6	RISULTATI E DISCUSSIONE	49
3.6.1	Misure di corrente - tensione	49
3.6.2	Misure di ammettenza	51
3.7	CONFRONTO I-V CELLE SOLARI CON SPESSORI DIFFERENTI	56
3.8	CONCLUSIONI	57
3.9	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	58

CAPITOLO 4	
EFFETTI DELL'OSSIDO CONDUTTIVO TRASPARENTE SUI PARAMETRI ELETTRICI DI UNA CELLA SOLARE	61
4.1 L'IMPEDENZA DI STRATO DELL'OSSIDO CONDUTTIVO TRASPARENTE	62
4.2 MODELLI A LINEA DI TRASMISSIONE	63
4.2.1 Modello a <i>strip</i>	63
4.2.2 Modello circolare	66
4.3 EFFETTI DELL'OSSIDO CONDUTTIVO TRASPARENTE SULL'AMMETTENZA	69
4.4 ESTRAZIONE DELLA RESISTENZA PARASSITA SERIE DELLE CELLE SOLARI	71
4.4.1 Misure IV sotto illuminazione	71
4.4.2 Metodi per determinare la resistenza serie al buio e sotto illuminazione	73
4.4.3 Risultati e confronto con il modello a linea	76
4.5 CONCLUSIONI	78
4.6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	80
CAPITOLO 5	
SIMULAZIONI TCAD (TECHNOLOGY COMPUTER AIDED DESIGN) DI CELLE SOLARI A FILM SOTTILE IN SILICIO AMORFO IDROGENATO	81
5.1 SOFTWARE PER LA SIMULAZIONE NUMERICA DI CELLE SOLARI A FILM SOTTILE	82
5.2 I PARAMETRI E I MODELLI FISICI USATI IN ATLAS™	84
5.3 OBIETTIVI E CRITERI DI SIMULAZIONE	91
5.4 LA CELLA SOLARE DI RIFERIMENTO	93
5.5 ANALISI DI SENSIBILITÀ DEI <i>DANGLING BOND</i>	94
5.5.1 Analisi di sensibilità della densità dei <i>dangling bond</i>	94
5.5.2 Analisi di sensibilità della <i>deviazione standard</i> e posizione energetica dei <i>dangling bond</i>	97

5.6 ANALISI DI SENSIBILITÀ DELLA DENSITÀ E LARGHEZZA DEI <i>BANDTAIL</i>	99
5.7 ANALISI DI SENSIBILITÀ DEL DROGAGGIO DEI STRATI <i>P</i> ED <i>N</i> (N_A E N_D)	100
5.8 ANALISI DI SENSIBILITÀ DELL' <i>ENERGY GAP</i> DELL'a-Si:H	101
5.9 ANALISI DI SENSIBILITÀ DELLA TEMPERATURA CON UNA DENSITÀ DEI <i>DANGLING BOND</i> DI 10^{17} cm^{-3}	102
5.10 CONFRONTO CURVE SIMULATE E MISURATE E CONCLUSIONI ANALISI DI SENSIBILITÀ	103
5.11 EFFETTO DELLO SPESSORE DELLO STRATO INTRINSECO	105
5.11.1 La struttura <i>p-i-n</i> senza e con <i>bandtail</i>	106
5.11.2 La struttura <i>p-i-n</i> con <i>dangling bond</i> e spettro AM1.5G	110
5.11.3 La struttura <i>p-i-n</i> nel caso di illuminazione dal lato <i>p</i> o <i>n</i> .	112
5.12 ANALISI DELL'EFFETTO DELL'ALTEZZA DI BARRIERA AL CONTATTO TCO/P	114
5.13 CONCLUSIONI	117
5.14 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	120
CAPITOLO 6	
CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA DELL'INTERFACCIA TRA OSSIDO CONDUTTIVO E SILICIO AMORFO	123
6.1 MATERIALI	124
6.2 MISURE ELETTRICHE	125
6.2.1 Misure di resistività	125
6.2.2 Misure di corrente	127
6.2.3 Misure di impedenza	128
6.3 RIPRODUCIBILITÀ DELLE STRUTTURE TCO/a-Si:H	128
6.4 ANALISI I-V DELLE STRUTTURE SnO ₂ :F / p-type a-Si:H / Mo	134
6.4.1 Analisi preliminare sui meccanismi di trasporto	134

6.4.2 Misure I-V al variare della temperatura su strutture SnO ₂ :F/ p-type a-Si:H / Mo (P20)	136
6.4.3 Misure di impedenza su strutture SnO ₂ :F/ p-type a-Si:H / Mo	137
6.4.4 Analisi C-V: metodo dell'intercetta	139
6.4.5 Studio del meccanismo di trasporto per le strutture Mo / p-type a-Si:H/ SnO ₂ :F	142
6.4.6 Passaggio dalla configurazione a un diodo a quello a due diodi in opposizione	145
6.4.7 Il <i>trap assisted tunneling</i> (TAT) in SCAPS	146
6.4.8 Simulazioni dell'eterogiunzione SnO ₂ :F/p-type a-Si:H	147
6.4.9 Capacità di svuotamento di due giunzioni <i>p-n</i> connesse in opposizione	152
6.4.10 Risultati	155
6.5 ANALISI TEM DELLE STRUTTURE Mo / p-type a-Si:H / SnO ₂ :F	160
6.6 ANALISI I-V DELLE STRUTTURE Mo / n-type a-Si:H / ZnO:Al	162
6.7 CONCLUSIONI	164
6.8 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	168
CONCLUSIONI	171

INDICE DELLE FIGURE

Fig. 1.1	Tipologie di spettro di radiazione a seconda della presenza (AM 1) o meno (AM 0) dell'atmosfera e l'irraggiamento standard usato nel campo fotovoltaico (AM 1.5)	2
Fig. 1.2	Confronto tra lo spettro di radiazione di un corpo nero, uno spettro AM0 e AM1.5g	3
Fig. 1.3	Distribuzione dei costi di un sistema fotovoltaico	4
Fig. 1.4	Corrente al buio (<i>dark</i>) e sotto illuminazione tipiche di una cella solare	6
Fig. 1.5	Configurazione <i>superstrate</i> e <i>substrate</i> di celle solari a film sottile in a-Si:H	9
Fig. 1.6	Esempio di cella solare multigiunzione in a-Si:H	10
Fig. 1.7	Curve di efficienza quantica di una cella a multigiunzione	10
Fig. 2.1	Modello di legami chimici nell'a-Si:H. Le sfere grigie sono gli atomi di silicio, le sfere più piccole e bianche sono atomi di idrogeno	18
Fig. 2.2	Confronto tra il coefficiente di assorbimento α dell'a-Si:H e del c-Si e irradianza solare per energia di fotoni maggiore o uguale ad $h\nu$	19
Fig. 2.3	Densità degli stati in a-Si:H. Le aree tratteggiate individuano gli stati delocalizzati (banda di conduzione e di valenza). Gli stati localizzati sono all'interno della <i>bandgap</i> : le linee esponenziali vicino gli <i>edge</i> delle bande rappresentano i <i>bandtail</i> e nei pressi dell'energia di Fermi E_F le linee Gaussiane individuano le due possibili transizioni (+/0 e 0/-) dei <i>dangling bond</i>	20
Fig. 2.4	A sinistra la configurazione dei <i>dangling bond</i> nel caso di energia di correlazione (U) positiva e a destra nel caso di U negativa. Le frecce individuano gli elettroni e il loro orientamento	22
Fig. 2.5	Schema tipico dell'esperimento di tempo di volo e fotocorrente ottenuta nel caso di trasporto normale (1) e dispersivo (2)	25
Fig. 2.6	Esempio di corrente da misure di tempo di volo per un campione di a-Si:H a 160K	26

Fig. 2.7	Misura XPS su campioni di a-SiC:H spesso 3 nm cresciuto su substrati di SnO ₂ :F e di ZnO:Al coated SnO ₂ :F	30
Fig. 3.1	Assorbimento di un fotone con energia $E_2-E_1>E_G$ in semiconduttori a gap diretta	38
Fig. 3.2	Processi di ricombinazione in un semiconduttore	39
Fig. 3.3	Modello a diodo di una cella solare <i>p-i-n</i> con le resistenze parassite	41
Fig. 3.4	Effetto della resistenza serie sulle curve I-V sotto illuminazione di una cella solare	42
Fig. 3.5	Schema equivalente a piccolo segnale di una cella solare <i>p-i-n</i> in polarizzazione inversa	43
Fig. 3.6	Struttura della cella solare <i>p-i-n</i> in a-Si:H prodotta dalla <i>STM</i> icroelectronics	47
Fig. 3.7	<i>Die</i> di celle solari <i>p-i-n</i> in a-Si:H contenenti strutture circolari e a <i>strip</i> confrontato con una moneta da 1€.	47
Fig. 3.8	Setup per le misure corrente-tensione delle celle solari <i>p-i-n</i> in a-Si:H. La gestione degli strumenti tramite <i>software</i> utilizza il protocollo <i>General Purpose Interface Bus</i> (GPIB).	48
Fig. 3.9	<i>Probe station Summit 11000</i> della <i>Cascade Microtech</i>	49
Fig. 3.10	Curve J-V delle celle solari <i>p-i-n</i> in a-Si:H per strutture circolari con diametri di 100 e 800 μm	50
Fig. 3.11	Fattore di idealità delle celle solari <i>p-i-n</i> in a-Si:H per strutture circolari con diametri di 100 e 800 μm	50
Fig. 3.12	Curve J-V medie misurate per celle solari a geometria circolare a differenti diametri per la geometria 10-250-10	51
Fig. 3.13	Curve C-V delle celle solari a varie frequenze e per i diametri dei <i>pad</i> 100, 200, 800 e 3200 μm per la geometria 10-250-10	52
Fig. 3.14	Curve G-V delle celle solari a varie frequenze e per i diametri dei <i>pad</i> 100 e 800 μm	53
Fig. 3.15	Curve di G/ω in funzione della frequenza per diversi valori della tensione ($V=-1, -0.5, 0 V$) in polarizzazione inversa e per un diametro dei <i>pad</i> delle celle solari di 200, 400, 800, 3200 μm	54
Fig. 3.16	Curve di $\omega dC/d\omega$ in funzione della frequenza ω per diversi valori della tensione ($V=-1, -0.5, 0 V$) in polarizzazione inversa e per un diametro dei <i>pad</i> delle celle solari di 200, 400, 800, 3200 μm	55

Fig. 3.17	Confronto delle curve al buio per diverse strutture di celle solari a geometria circolare con diametro $200\ \mu\text{m}$	56
Fig. 4.1	Resistenza di strato dei TCO usati al variare della frequenza	62
Fig. 4.2	Reattanza di strato dei TCO usati al variare della frequenza	62
Fig. 4.3	Modello a linea di trasmissione di una cella solare con geometria a <i>strip</i>	64
Fig. 4.4	Modello circolare a linea di trasmissione non uniforme	67
Fig. 4.5	Capacità in funzione della frequenza delle celle solari <i>p-i-n</i> a-Si:H con geometria circolare a $-0.5\ \text{V}$	69
Fig. 4.6	Conduttanza normalizzata alla frequenza angolare in funzione della frequenza delle celle solari <i>p-i-n</i> a-Si:H con geometria circolare a $-0.5\ \text{V}$.	67
Fig. 4.7	Capacità misurata delle celle solari <i>p-i-n</i> in a-Si:H in polarizzazione inversa a $-0.5\ \text{V}$, al variare della lunghezza della geometria <i>strip</i> (rombo) e curve calcolate usando il modello a linea di trasmissione (linea) a varie frequenze (10, 100 e 1000 <i>kHz</i>).	69
Fig. 4.8	Spettro della lampada alogena usata per le misure sotto illuminazione delle celle solari studiate	72
Fig. 4.9	Misura di J-V sotto illuminazione di $100\ \text{mW/cm}^2$ per differenti die e pad a geometria <i>strip</i> di lunghezza $200\ \mu\text{m}$ e $10.5\ \text{cm}$	72
Fig. 4.10	Confronto curva misurata in <i>dark</i> (rossa) e sotto illuminazione (nera) di una cella solare <i>p-i-n</i> 20-250-20 a geometria <i>strip</i> con lunghezza $1600\ \mu\text{m}$	73
Fig. 4.11	Confronto tra J-V misurate sotto differenti illuminazioni nel caso di celle solari a geometria <i>strip</i> di lunghezza $400\ \mu\text{m}$	73
Fig. 4.12	Metodo per determinare la resistenza serie con il metodo " <i>light-dark</i> "	75
Fig. 4.13	Metodo per misurare la resistenza serie sotto illuminazione con il metodo " <i>different illumination</i> "	75
Fig. 4.14	Resistenza serie misurata (pallini) e determinata tramite il modello a linea di trasmissione (linea) al variare della lunghezza di una cella solare a geometria <i>strip</i> . I pallini rossi indica la resistenza serie determinata con il modello dinamico e quelli blu con il modello statico	76
Fig. 4.15	Confronto tra la potenza della cella solare nel caso di lunghezza di $1600\ \mu\text{m}$ e la potenza della curva misurata al buio e traslata della J_{sc} .	78

Fig. 4.16	Resistenze stimate con i metodi di <i>light-dark (red)</i> , di <i>different illumination (blue)</i> e <i>integral (black)</i> , al variare della lunghezza della cella solare per geometrie <i>strip</i>	78
Fig. 5.1	Struttura fisica della cella solare simulata	85
Fig. 5.2	<i>Mesh</i> implementate nel simulatore <i>Atlas™</i>	91
Fig. 5.3	Corrente al buio (a), sotto illuminazione (b), IQE ed EQE (c) della cella solare implementata di riferimento	93
Fig. 5.4	Curve J-V simulate al buio (a) e sotto illuminazione (b), IQE (function 1) ed EQE (function 2) (c) e potenza massima (d) della cella solare implementata al variare della densità dei <i>dangling bond</i>	95
Fig. 5.5	Curve J-V simulate sotto l'illuminazione AM 1.5G (a) e IQE ed EQE (b) al variare della densità dei <i>dangling bond</i> presenti solo della zona <i>p</i> della cella solare implementata	96
Fig. 5.6	Curve J-V simulate sotto l'illuminazione AM 1.5G (a) e IQE ed EQE (b) al variare della densità dei <i>dangling bond</i> presenti solo della zona <i>n</i> della cella solare implementata	97
Fig. 5.7	Curve J-V simulate sotto l'illuminazione AM 1.5G e al variare della deviazione <i>standard WG</i> dei <i>dangling bond</i> dell'a-Si:H	98
Fig. 5.8	IQE ed EQE della cella solare implementata al variare della distanza del livello D^- dalla banda di conduzione (a) e del livello D^+ dalla banda di valenza (b) dell'a-Si:H	98
Fig. 5.9	IQE ed EQE (a) e potenza massima (b) della cella solare implementata al variare della densità dei <i>bandtail</i>	99
Fig. 5.10	Curve J-V simulate al buio (a) e IQE ed EQE (b) al variare della densità dei drogaggio della zona <i>p</i> della cella solare implementata	100
Fig. 5.11	Potenza massima (a) e <i>Fill Factor</i> (b) ottenuti al variare della densità del drogaggio della zona <i>p</i> della cella solare implementata	101
Fig. 5.12	Curve J-V simulate al buio (a) e potenza massima (b) al variare dell' <i>energy gap</i> dell'a-Si:H della cella solare implementata	102
Fig. 5.13	Curve J-V simulate (a) e potenza massima (b) sotto l'illuminazione AM 1.5G e al variare della temperatura e con una densità dei <i>dangling bond</i> $N_G=10^{17} \text{ cm}^{-3}$	103
Fig. 5.14	Confronto tra le correnti al buio (a) e sotto illuminazione (b) misurate (rosso) e simulate (nero)	104

Fig. 5.15	Dipendenza della J_{sc} e della V_{oc} (a) e della potenza massima (b) dallo spessore della zona intrinseca della cella solare nel caso senza trappole	107
Fig. 5.16	Dipendenza del FF dallo spessore della zona intrinseca della cella solare nel caso senza trappole	108
Fig. 5.17	Dipendenza del campo elettrico per uno spessore di 2000 nm della zona intrinseca della cella solare nel caso senza trappole	108
Fig. 5.18	Dipendenza della J_{sc} e della V_{oc} (a), della P_{max} (b) e del FF (c) dallo spessore della zona intrinseca della cella solare nel caso con <i>bandtail</i>	109
Fig. 5.19	Confronto della P_{max} (a), J_{sc} (b), V_{oc} (c) e FF (d) al variare dello spessore della zona intrinseca della cella solare nel caso con BT e BT+D-center	112
Fig. 5.20	Confronto della P_{max} (a) e della J_{sc} (b) al variare dello spessore della zona intrinseca della cella solare nel caso di illuminazione da <i>n</i> e da <i>p</i> con $\lambda=0.63 \mu m$	113
Fig. 5.21	Dipendenza della J_{sc} e della V_{oc} (a) e della P_{max} (b) dall'altezza di barriera all'interfaccia TCO/p di una cella solare	115
Fig. 5.22	Dipendenza della corrente sotto illuminazione (a) e diagramma a bande (b) in funzione dell'altezza di barriera all'interfaccia TCO/p di una cella solare	116
Fig. 6.1	Tipica fetta da 6'' usata confrontata con la moneta da 1 € (a) e maschera dei die presenti (b) nelle eterogiunzioni studiate	125
Fig. 6.2	Resistenza di strato misurata (a) degli strati n-type e p-type a-Si:H e (b) del layer di SnO ₂ :F (pallini) con il <i>fitting</i> (linea continua) al variare della temperatura	126
Fig. 6.3	<i>Chuck</i> della <i>probe station</i> automatica della SUSS Microtech	127
Fig. 6.4	<i>Setup</i> utilizzato per effettuare misure di corrente sulle eterogiunzioni SnO ₂ :F/p-type a-Si:H	127
Fig. 6.5	Curve I-V per differenti <i>die</i> e diametri dell'eterogiunzione P20 (a) ed N20 (b)	129
Fig. 6.6	Confronto $\log_2(I)$ vs <i>n</i> nel caso di geometrie <i>strip</i>	130
Fig. 6.7	Confronto $\log_2(I)$ vs <i>r</i> per le geometrie <i>strip</i> dei campioni P20 a V=0.01 V	130
Fig. 6.8	Confronto $\ln(I)$ vs <i>r</i> per le geometrie circolari dei campioni P20 ad (a) V=0.01V e (b) V=0.4V	131

Fig. 6.9	Rapporto tra $\sigma(J)$ e $\langle J \rangle$ al variare del diametro d dei campioni a geometria circolare dell'eterogiunzione P20 a $V=0.4 V$	132
Fig. 6.10	Rapporto tra $\sigma(J)$ e $\langle J \rangle$ al variare della lunghezza L dei campioni a geometria <i>strip</i> dell'eterogiunzione P20 a $V=0.4 V$	132
Fig. 6.11	Confronto massimo e minimo valore di non uniformità per i campioni analizzati con geometria circolare	133
Fig. 6.12	Confronto massimo e minimo valore di non uniformità per i campioni analizzati con geometria <i>strip</i>	133
Fig. 6.13	Analisi di uniformità al variare del <i>die</i> per la struttura P20 alla tensione di (a) $V=0.4 V$ e di (b) $V= -0.4 V$	133
Fig. 6.14	Confronto tra la curva I-V misurata dell'eterogiunzione $\text{SnO}_2\text{:F/p-type a-Si:H}$ e il fitting cubico (linea rossa) per un campione circolare di diametro 0.02 cm	134
Fig. 6.15	Struttura $\text{Mo/p-type a-Si:H/SnO}_2\text{:F}$ studiata e a destra la configurazione dei diodi equivalenti	134
Fig. 6.16	Confronto tra le corrente misurata della eterogiunzione $\text{SnO}_2\text{:F / p-type a-Si:H}$ (nera) e le correnti simulate nel caso di diffusione (blu) e ricombinazione (rossa)	135
Fig. 6.17	Confronto tra $-0.4 V$ e $+0.4 V$ delle curve I-V per le eterogiunzioni P20 (rosso) e P100 (nero)	136
Fig. 6.18	Misura I-V dell'eterogiunzione $\text{SnO}_2\text{:F/p-type a-Si:H}$, al variare della temperatura T per un campione circolare di diametro 0.02 cm	137
Fig. 6.19	Modulo (rosso) e fase (blu) dell'impedenza misurata a $V=0V$ al variare della frequenza e per differenti diametri dell'eterogiunzione P20	137
Fig. 6.20	Riproducibilità delle misure C-V a differenti diametri a 30°C dell'eterogiunzione P20	138
Fig. 6.21	Confronto tra capacità misurata ad 1 MHz e 30°C e simulata con il modello circolare a linea di trasmissione in funzione del diametro d della cella solare	139
Fig. 6.22	Esempio di curva $C^2\text{-V}$ usata per il metodo dell'intercetta per determinare i parametri di giunzione	140
Fig. 6.23	Misure di capacità per un <i>pad</i> circolare di diametro 0.02 cm e al variare della temperatura	141

Fig. 6.24	Confronto tra la resistenza di contatto misurata (pallini) e simulata (linea) ottenuta con una barriera di 0.50 eV e una m^* di 0.3 per le lacune nel caso di <i>thermionic emission</i>	144
Fig. 6.25	Confronto curva misurata e simulata ottenuta con una barriera di 0.60 eV ed una $m^*=0.3$ nel caso di <i>field emission</i>	145
Fig. 6.26	Esempio di imbuto <i>coulombiano</i> generato da un difetto di interfaccia nella regione di carica spaziale di una giunzione <i>p-n</i> nel caso di cattura di un elettrone	147
Fig. 6.27	Esempio di cattura per effetto <i>Poole Frenkel</i> e per <i>tunneling</i> di un elettrone	147
Fig. 6.28	Confronto tra il diagramma a bande simulato con SCAPS 2.9.03 a $V=0$ V con una densità degli stati di interfaccia di $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. (linea continua) e senza stati di interfaccia (linea tratteggiata)	149
Fig. 6.29	I-V simulata e ottenuta attivando o disattivando l'opzione TT in SCAPS 2.9.03	150
Fig. 6.30	Confronto tra la curva I-V misurata a $T=313$ K e le curve simulate con barriera tra Mo e p-type a-Si:H di 0.30 (blu), 0.41 (rosso) e 0.50 eV (verde)	150
Fig. 6.31	Confronto tra la curva I-V misurata a $T=313$ K e le curve simulate con drogaggio del p-type a-Si:H di 4.2×10^{18} (blu), 5.2×10^{18} (rosso) e $5.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (verde)	152
Fig. 6.32	Curva simulata C-V normalizzata a $V=0$ V e ottenuta usando il modello <i>back to back</i> e per tre differenti casi. Se $V_{bi,1}$ è più grande (blu) o più piccolo (rosso) rispetto $V_{bi,2}$ la capacità decresce o aumenta, rispettivamente. Se $V_{bi,1}$ è uguale a $V_{bi,2}$ allora la capacità è quasi costante	155
Fig. 6.33	Esempio di funzione di minimo per la determinazione delle barriere $V_{b,1}$ e $V_{b,2}$ con il modello di capacità <i>back to back</i>	156
Fig. 6.34	Confronto tra le curve simulate (linee) dal modello di capacità e le misure (pallini) di corrente di un campione di diametro 0.02 cm a differenti temperature (da 303 a 353 K) usando il simulatore SCAPS con un altezza di barriera di 0.49 eV all'interfaccia Mo/p-type a-Si:H	156
Fig. 6.35	Confronto tra le curve simulate (linee) dal modello di capacità e le misure (pallini) di capacità di un campione di diametro 0.02 cm a differenti temperature (da 303 a 343 K) usando la concentrazione di drogaggio estratta dalle curve I-V simulate con SCAPS	157

Fig. 6.36	Diagramma a bande della struttura Mo / p-type a-Si:H / SnO ₂ :F determinata utilizzando il <i>software</i> SCAPS	159
Fig. 6.37	Immagine TEM della sezione della struttura analizzata Mo / p-type a-Si:H / SnO ₂ :F. La parte più scura è il Molibdeno, la parte più chiara è lo strato di a-Si:H e la parte grigia è l'SnO ₂ :F	161
Fig. 6.38	Immagine TEM della sezione della struttura analizzata. La parte più chiara indicata da un cerchio rosso individua una zona vuota (buca) presente all'interfaccia a-Si:H / SnO ₂ :F	161
Fig. 6.39	Immagine TEM della sezione della struttura analizzata in cui sono assenti zone vuote	162
Fig. 6.40	Immagine HRTEM di una zona della struttura mostrata in Fig. 6.39. Lo spessore dell'a-Si:H misurato è di 17 nm	162
Fig. 6.41	Confronto delle curve I-V per un diametro di 400 μm dell'eterogiunzione N20HF (blu) e N20 (nera)	163
Fig. 6.42	Struttura e configurazione dei diodi per i campioni ZnO:Al / n-type a-Si:H / Mo sotto studio. La tensione positiva è applicata allo ZnO:Al	163

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 4.1	Caratteristica corrente - densità di potenza spettrale della lampada alogena usata	72
Tabella 5.1	Proprietà di alcuni programmi di simulazione per celle solari a film sottile	83
Tabella 5.2	Parametri di <i>Atlas</i> TM usati per le simulazioni	86
Tabella 5.3	Parametri inseriti nel caso senza trappole	106
Tabella 5.4	Parametri inseriti nel caso con <i>bandtail</i>	109
Tabella 5.5	Parametri inseriti nel caso di cella solare con <i>dangling bond</i> con distribuzione Gaussiana	111
Tabella 6.1	Valori estratti della zona svuotata W , dei portatori liberi in a-Si:H N_A , e la tensione di <i>built-in</i> V_{bi} al variare della temperatura e con l'errore di misura	142
Tabella 6.2	Parametri di <i>input</i> usati in SCAPS 2.9.03	148

RINGRAZIAMENTI

Doverosi sono i ringraziamenti a tutti coloro i quali, direttamente o indirettamente, mi hanno aiutato e sostenuto in questi anni di studi. In particolare, un sincero ringraziamento va ai miei *tutor* Fabio Principato e Salvatore Lombardo per i loro preziosi insegnamenti, incoraggiamenti e soprattutto per la loro costante guida durante questo lavoro di tesi.

Le difficoltà incontrate durante questo percorso di studi non sarebbero state facilmente superate senza il sostegno e l'amore delle persone a me più care.

In particolare, un sentito Grazie desidero rivolgere a Patrizia, per avermi incoraggiato e per aver creduto in me, per avermi spronato ad andare avanti anche quando tutto sembrava buio, per avermi dato la forza che mi ha permesso di superare tanti ostacoli e per avermi accompagnato lungo questi anni.

Un Grazie di cuore va anche alla mia famiglia, che mi è stata vicina e mi ha sostenuto, facendomi sentire il suo affetto e la sua costante presenza.

Doverosi sono i ringraziamenti anche ai gruppi R&D e TCAD di *STMicronics* guidati rispettivamente da Salvatore Coffa e Salvatore Rinaudo, ai colleghi sia del CNR-IMM di Catania sia del dottorato. Tra questi, sicuramente sono da menzionare: Marina Foti per gli utili confronti sulle misure elettriche, Valeria Cinnera Martino e Dario Sutura per i suggerimenti nell'utilizzo di *Atlas*TM, Cristina Garozzo per le misure di resistività dei *layer* di a-Si e Corrado Bongiorno per le misure e la preparazione dei campioni per la *High Resolution* TEM.

Inoltre, desidero ringraziare Marc Burgelman e il Koen Decock dell'Università di Gent per i preziosi confronti sul *software* SCAPS 2.9.03.

Infine si ringraziano, per la cortese disponibilità, i coordinatori del dottorato che si sono succeduti durante il mio percorso, Rosario Nunzio Mantegna, Diego Molteni e Bernardo Spagnolo.

SOMMARIO

L'oggetto principale dell'attività svolta durante il dottorato di ricerca in Fisica Applicata è stata la caratterizzazione elettrica e la simulazione di eterogiunzioni tra ossido conduttivo trasparente (TCO) e silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) per applicazioni in celle solari a film sottile.

L'obiettivo della ricerca è stato quello di studiare la possibilità di migliorare prototipi di celle solari a diodo *p-i-n* a film sottile in silicio amorfo idrogenato, al fine di definire i possibili margini di miglioramento dei suddetti prototipi.

Il presente lavoro di dottorato si inserisce nell'ambito di una collaborazione tra il Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Palermo, l'Istituto per la Microelettronica e Microsistemi del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IMM-CNR) di Catania e la *STMicronics* di Catania.

I momenti sostanziali della ricerca si sono concretizzati fondamentalmente in tre. Nella prima parte della ricerca, è stata effettuata un'approfondita caratterizzazione elettrica dei prototipi di celle solari realizzati dalla *STMicronics*. Nella seconda parte, è stato effettuato uno studio di simulazione dei suddetti prototipi individuando l'elemento più critico nelle interfacce tra TCO e a-Si:H. Infine, si sono caratterizzate elettricamente queste interfacce con l'obiettivo di determinarne il meccanismo di trasporto attraverso un dettagliato studio simulativo e analitico.

Le celle solari in a-Si:H sono state studiate sin dagli anni '80 e attualmente sono disponibili in commercio strutture sia monogiunzione che multigiunzione. Le celle solari *p-i-n* in a-Si:H sono prodotte principalmente con la tecnica PECVD a bassa temperatura e questo permette di utilizzare substrati a basso costo e quindi per applicazioni di largo consumo. Sono pertanto strutture interessanti in ambito fotovoltaico.

Le celle solari studiate sono di tipo *superstrate*. Esse infatti sono composte da un substrato di vetro su cui è accresciuto l' $\text{SnO}_2\text{:F}$ (ossido di stagno drogato con fluoro) come TCO, dopo viene depositata la cella solare *p-i-n* e infine un altro ossido conduttivo, lo ZnO:Al (ossido di zinco drogato con alluminio) prodotto da *STMicronics*.

Le caratterizzazioni elettriche dei prototipi di celle solari *p-i-n* in a-Si:H sono state eseguite sia al buio che sotto illuminazione. Le prestazioni di queste strutture sono ancora al di sotto dei valori ottimali, per cui occorre un miglioramento sia della progettazione sia dei processi tecnologici utilizzati. Sono state altresì eseguite accurate misure di ammettenza su tali prototipi per cercare di estrarre informazioni sulle proprietà di tali strutture (*Admittance Spectroscopy*) e in particolare sulla qualità dei materiali e delle interfacce utilizzate. In merito a queste misure è stato notato come la capacità per unità d'area dipenda dall'area del pad della cella solare. Questo fenomeno dovuto alla resistenza distribuita del TCO è stato spiegato con un modello analitico a linea di trasmissione, valido per celle solari con geometria a *strip* che circolare. Sono state quindi misurate le impedenze di *sheet* dei due TCO usati e la capacità della cella solare. Le misure di capacità hanno mostrato come in polarizzazione inversa e ad alte frequenze la capacità diminuisce per le celle solari con i diametri più grandi. Utilizzando il modello a linea di trasmissione è stato possibile simulare questi effetti osservati nell'ammettenza misurata. E' stata inoltre ricavata la resistenza serie della cella solare utilizzando le curve I-V al buio e sotto illuminazione, ed stato comparato il valore ricavato dal modello a linea di trasmissione, proposto per le misure di ammettenza, con quello ottenuto attraverso alcuni metodi usati per determinare tale parametro.

Nella seconda parte della tesi è stato eseguito uno studio simulativo per potere determinare i parametri critici di una cella solare in a-Si:H. In particolare, è stato studiato l'effetto della densità e delle proprietà dei difetti nel silicio amorfo e quindi dei *dangling bond* e dei *bandtail*, dello spessore dello strato intrinseco. Da tale studio emerge che la concentrazione dei *dangling bond* gioca un ruolo importante sulle prestazioni della cella solare ed in particolare quella dei difetti nella zona intrinseca.

La concentrazione dei *bandtail* e la concentrazione di drogaggio della zona *p* invece causano un effetto ridotto rispetto a quelli visti con i *dangling bond*. La temperatura e

L'energy gap del silicio amorfo producono effetti importanti sulle prestazioni della cella, così come la variazione della posizione energetica dei *bandtail* o dei *dangling bond*. In un secondo momento è stato studiato l'effetto dello spessore al variare dell'illuminazione proveniente dal lato *p* e dal lato *n*. Si è dimostrato come la bassa mobilità delle lacune causi un collasso del campo elettrico e quindi una saturazione della potenza massima nel primo caso e un decadimento nel secondo in quanto sono esse a limitare il trasporto in questo tipo di celle solari. Lo spessore ideale ottenuto è di circa 250 nm. Inoltre, sempre con l'ausilio delle simulazioni, è stato studiato l'effetto della barriera di potenziale all'interfaccia TCO/p-type a-Si:H, modellizzando il TCO come un metallo con opportuni valori di resistività e funzione lavoro. È stato notato come l'altezza della barriera causa pesanti peggioramenti nella V_{oc} e J_{sc} e quindi nelle prestazioni della cella solare.

Riscontrata la criticità dell'eterogiunzione tra TCO e a-Si:H, è stato approfondito in particolare lo studio della eterogiunzione tra il TCO presente nelle celle solari: SnO₂:F e il p-type a-Si:H. Sono state quindi commissionate alla *STMMicroelectronics* delle strutture composte da Molibdeno (Mo), p-type a-Si:H e SnO₂:F al fine di studiare questa eterogiunzione. Sono state caratterizzate elettricamente le suddette strutture per mezzo di misure di ammettenza e di corrente al variare della temperatura ed è stato proposto un modello di capacità per spiegare le misure ottenute. Dopo aver verificato la riproducibilità e la uniformità delle eterostrutture e aver constatato che quelle a geometria circolare sono quelle meno dispersive, si è proceduto allo studio della curve I-V al variare della temperatura. Le curve I-V sono leggermente asimmetriche e mostrano due regioni: una regione lineare fino a tensioni $|V|=0.1$ e una regione superlineare con andamento a legge di potenza per tensioni superiori a 0.1 V. Sono stati testati, senza alcun esito, meccanismi di trasporto come diffusione, ricombinazione e SCLC e sono state eseguite misure di capacità e di impedenza nella zona lineare della corrente, a varie temperature. È stato applicato il metodo dell'intercetta alle misure di capacità considerando il contatto Mo/p-type a-Si:H di tipo ohmico ed è stato dimostrato che l'andamento della resistenza di contatto R_c era ben spiegato dal meccanismo di emissione termoionica con una barriera di 0.50 eV. Tale meccanismo di trasporto si limita solo a spiegare la curva nella zona intorno allo zero e non spiega il

comportamento a legge di potenza e la simmetria delle I-V. Tali incongruenze del modello di emissione termoionica hanno portato alla conclusione che il contatto Mo/p-type a-Si:H non può essere considerato ohmico e l'SnO₂:F non può essere modellizzato come un metallo. Peraltro la simmetria nelle I-V suggerisce che il meccanismo di trasporto sia lo stesso sia per tensioni positive che negative. Dallo studio della letteratura sui meccanismi di trasporto nell'a-Si:H e sulle eterogiunzioni *N-p* di tipo II, è emerso che un possibile meccanismo di trasporto nella eterogiunzione investigata è la generazione di portatori, assistita da tunnel, dalle trappole (di interfaccia) ai rispettivi *bandedge*. Tale meccanismo è usato per spiegare il trasporto nelle cosiddette “giunzioni *tunnel*” presenti nelle celle solari a multigiunzione. Per tale motivo, si è provveduto a simulare questo meccanismo di trasporto utilizzando il simulatore 1D SCAPS 2.9.03. Dopo aver riprodotto il diagramma a bande e aver testato l'effetto dei difetti di interfaccia, del tunnel, della barriera Mo/p-type a-Si:H e del drogaggio della zona *p* sulla corrente in queste eterogiunzioni si è proceduto alla simulazione della curva I-V delle strutture Mo/p-type a-Si:H/SnO₂:F. L'obiettivo è stato quello di determinare l'altezza della barriera all'interfaccia p-type a-Si:H/SnO₂:F, il meccanismo di trasporto, il drogaggio N_A oltre che la densità degli stati di interfaccia $N_{G,int}$ utilizzando un metodo iterativo che potesse permettere di fittare contemporaneamente le curve I-V con le simulazioni e le curve C-V per mezzo del modello analitico di due capacità di svuotamento in opposizione al variare della temperatura. I parametri ottenuti sono un'alta densità di difetti, pari a $4.0 \pm 0.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, una densità di drogaggio di $5.6 \pm 0.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, una barriera all'interfaccia p-type a-Si:H/SnO₂:F di 0.16 eV a temperatura ambiente ed utilizzando valori di massa efficace per le lacune e gli elettroni tipiche per l'a-Si:H e pari rispettivamente a 0.1 e 0.3. L'altezza di barriera all'interfaccia p-type a-Si:H/Mo ottenuta è di 0.14 eV. Tale valore non è quindi trascurabile ed è paragonabile a quella ottenuta per l'interfaccia p-type a-Si:H / SnO₂:F confermando l'ipotesi che questa barriera incide nelle curve I-V e C-V misurate dell'eterostruttura.

È stato quindi dimostrato che per questa eterostruttura il trasporto è limitato dalla corrente di polarizzazione inversa dei diodi SnO₂:F/p-type a-Si:H e p-type a-Si:H/Mo. Inoltre, in questo lavoro è stato dimostrato come l'SnO₂:F, nonostante sia un buon

conduttore con una resistenza di *sheet* bassa, deve essere simulato come un semiconduttore e non come un metallo come in letteratura usualmente viene fatto.

Dalla simulazione delle curve I-V e C-V al variare della temperatura si è determinato che il meccanismo di trasporto del diodo SnO₂:F / p-type a-Si:H è generazione assistita da tunnel di coppie e/h dai difetti di interfaccia. Inoltre è stato proposto un diagramma a bande per la struttura analizzata consistente con i dati sperimentali ottenuti. Infine le misure di *High resolution* TEM eseguite hanno confermato la presenza di una interfaccia debole tra SnO₂:F e p-type a-Si:H e quindi la presenza di un elevata densità di difetti all'interfaccia.

ABSTRACT

This work is the result of three years of studies during the PhD course in “Applied Physics” at the University of Palermo. The main object of the scientific activity is the electrical characterization and simulation of heterojunctions between transparent conductive oxide (TCO) and hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) for applications in thin film solar cells.

The goal of this research is to improve the performance of *p-i-n* diode hydrogenated amorphous silicon thin film solar cells, in order to define the possible improvement of these prototypes.

This PhD work stems from a collaboration between the Department of Physics, University of Palermo, the Institute for Microelectronics and Microsystems of National Council of Research (IMM-CNR) in Catania and STMicroelectronics in Catania.

We can ideally divide this research into three main partes. In the first part, an electrical characterization of the solar cell prototypes was carried out. In the second part, a simulation study of solar cells prototypes was carried out and the most critical element was identified in the interfaces between TCO and a-Si:H. Finally, these interfaces were electrically characterized with the aim of determining the transport mechanism through a detailed simulation and analytic study.

The a-Si:H solar cells has been studied since the 80's and now are commercially available as multijunction and also as homojunction. The *p-i-n* a-Si:H solar cells are realized mainly by PECVD technique at low temperature. This technique allows the use low-cost substrates, so these types of solar cells are interesting for consumer applications. The studied solar cell has a superstrate structure and it is composed by a glass substrate on which the SnO₂:F (tin oxide fluorine doped) as TCO is grown . Then

the *p-i-n* solar cell and the ZnO:Al (zinc oxide aluminum doped), produced by STMicroelectronics, are deposited.

The electrical characterization of the a-Si:H solar cell prototypes were performed both in dark and under illumination. The performance of this solar cell are not optimized and still require improvements in the design and technological processes. Some accurate admittance measurements on these prototypes were also performed to extract information about the properties of these structures (admittance spectroscopy) and in particular about the materials quality and the used interfaces. It was found that the capacitance per unit area depends on the area of the solar cell. This phenomenon, due to the distributed resistance of the TCO, was explained by using an analytical transmission line model for strip and circular geometry. The sheet impedance of two used TCOs and the capacitance of the solar cells was measured. The admittance measurements had shown a capacitance dependence at high frequencies and in reverse bias with diameter. This effect was simulated by using the same transmission-line model. The series resistance of the solar cell was determined by using dark and under illumination I-V and the value obtained from admittance measurements was compared with that obtained by using other methods.

In the second part of this work a simulation study has been performed in order to determine the critical parameters of the a-Si:H solar cell. The density and properties of amorphous silicon defects were investigated. From this simulation study it results that the dangling bonds concentration plays the main role on the solar cell performance and in particular the defect concentration in the intrinsic layer. The bandtails and the p-doping concentration cause smaller effects than the dangling bonds ones. The temperature, the a-Si:H energy gap, the dangling bonds and bandtails energetic position cause significant effects on the performance of the solar cell. Then, the effect of the thickness under different wavelength was studied as from *p* side as from *n* side. The low mobility of holes causes a collapse of the electric field, and then a saturation of the maximum power for the former case and a decline in the latter case. The obtained optimal thickness is about 250 *nm*. By using a simulation study, the effect of the potential barrier at the interface TCO/p-type a-Si:H was investigated modelling the TCO as metal with a certain resistivity and work function. It was noted that the presence of a

barrier cause an heavy deterioration in the performance of the solar cell and in particular on the V_{oc} and J_{sc} .

The most critical parts of the investigated solar cells are the heterojunctions between TCO and a-Si:H, and in particular that between SnO₂:F and p-type a-Si:H. Structures composed by molybdenum (Mo), p-type a-Si:H and SnO₂: F were commissioned to STMicroelectronics in order to study the properties of these heterojunctions. Admittance and current measurements (I-V) at different temperatures were performed and a capacitance model was proposed. After checking the reproducibility and the uniformity of the investigated heterostructures it was found that the circular structures are less dispersive than those strip. The I-V curves are slightly asymmetric and show two regions: a linear region (ohmic) up to voltages $|V| = 0.1$ V and a superlinear region (power-law) for $|V| > 0.1$ V. Transport mechanisms such as diffusion, recombination and SCLC were tested without success and capacitance (C-V) and impedance measurements in the linear region at different temperatures were performed. The intercept method was applied to the capacitance measurements supposing that the Mo/p-type a-Si:H contact was ohmic. The contact resistance was studied to obtain the transport mechanism. The thermionic emission model fitted good to the contact resistance and a height barrier of 0.50 eV was found at the SnO₂:F/p-type a-Si:H interface. This transport mechanism could only explain the I-V curves around zero bias voltage and do not explain the power-law behaviour and the I-V symmetry. These thermionic emission model inconsistencies led to the conclusion that the contact Mo/p-type a-Si:H is not ohmic and the SnO₂:F cannot be modelled as a metal. Moreover, the symmetry in the I-V suggested that the transport mechanism is the same for both positive and negative voltages. From the state of the art on the transport mechanisms in heterojunction N-p type II and in a-Si:H junction it was found that a possible transport mechanism in the investigated heterojunction could be due to the thermally generation carriers assisted by tunnel from interface traps to the respective bandedge. This mechanism has been used to explain the transport in tunnel junctions in multijunction solar cells. For this reason, it was decided to simulate this transport mechanism by using the 1D simulator SCAPS 2.9.03. Firstly, the band diagrams, the effects of interface defects, of the tunnel barrier height at the Mo/p-type a-Si:H interface and of the p-type doping on the current in these

heterojunctions were simulated. Later we proceeded to simulate the I-V curve of the structures Mo/p-type a-Si:H/SnO₂:F. The goal was to determine the barrier height at the interface between p-type a-Si:H and SnO₂: F, the transport mechanism, the doping N_A and the defect density at the interface $N_{G,int}$, by using a recursive method that allow to fit simultaneously the I-V curves with the simulations and the C-V curve with the analytical back to back diode model at different temperatures. The parameters obtained are an high density of defects of $5.6 \pm 0.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, a doping density of $5.6 \pm 0.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, a barrier height at the interface p-type a-Si:H/SnO₂:F of 0.16 eV at room temperature by using an holes and electron effective mass of, respectively, 0.3 and 0.1. The obtained barrier at the interface p-type a-Si: H/Mo was 0.14 eV. This value is close to the value obtained for the p-type a-Si:H/SnO₂:F and confirms the hypothesis that this barrier affects the measured C-V and I-V curves of the heterostructure.

In conclusion, we have demonstrated that the transport mechanism in these heterostructures is dominated by the reverse bias current of the SnO₂:F/p-type a-Si:H and p-type a-Si:H/Mo diodes. In addition, this work has demonstrated that the SnO₂:F, despite being a good conductor with a low sheet resistance, can not be simulated as a metal, as reported in the literature, but as a semiconductor.

From the I-V and C-V simulations at different temperatures, the transport mechanism of the diode SnO₂:F/p-type a-Si: H was determined. In this work we also demonstrates that the thermally assisted tunnel of e/h pairs from interface defects to the bandedge is the principal transport mechanism. Eventually, we have propose a band diagram for the structure analyzed consistent with the experimental data. The high resolution TEM has confirmed the presence of a weak interface between SnO₂: F and p-type a-Si: H and hence the presence of a high density of interface defects.

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE ALLE CELLE SOLARI A FILM SOTTILE IN SILICIO AMORFO

1.1 Il fotovoltaico

Il fotovoltaico nasce negli anni '70 come tecnologia emergente per produrre energia elettrica senza l'utilizzo di materiali fossili o pericolosi come l'uranio. Essa si basa su un noto fenomeno fisico (effetto fotoelettrico) scoperto casualmente da *A. Becquerel* nel 1839, mentre effettuava alcuni esperimenti in laboratorio su di una cella elettrolitica, in cui erano immersi due elettrodi di platino. Sono dovuti passare circa 40 anni per la realizzazione del primo dispositivo a stato solido progenitore delle celle solari. Esso era una giunzione tra Selenio ed alcuni ossidi metallici e venne realizzato nel 1876 da *Smith, Adams e Day*, ma solo nel 1954 fu ufficialmente prodotta la prima cella fotovoltaica moderna in Silicio monocristallino, all'interno dei *Laboratori Bell* degli Stati Uniti d'America dall'equipe di *D.L. Chapin*[1].

La cella solare è dunque un dispositivo elettronico in grado di sfruttare il fenomeno fotoelettrico per ottenere una efficiente e duratura generazione di corrente elettrica come conversione diretta dell'energia solare. In essa le cariche elettriche "fotogenerate" vengono separate in base al loro segno ed accumulate in due elettrodi distinti che risulteranno così a diverso potenziale. La cella fotovoltaica è dunque un

generatore elettrico. Le celle fotovoltaiche vengono oggi realizzate con l'impiego di svariati materiali e con diverse strutture, ma la prima cella fotovoltaica, realizzata attraverso una giunzione p-n a semiconduttore, è ancora tra quelle più efficienti e diffuse.

Le prestazioni di una cella fotovoltaica sono legate alla “quantità di luce” o “irraggiamento” che la investe. Per irraggiamento si intende la quantità di energia luminosa che nell'unità di tempo incide sull'unità di superficie, e si misura in W/m^2 . L'energia luminosa come è ben noto è fornita dal sole.

Il sole ha una temperatura superficiale di 5762 K e il suo spettro di radiazione può essere approssimato a quello di un radiatore di corpo nero a quella temperatura. L'emissione della radiazione solare è isotropa.

A seconda della presenza o meno di atmosfera e della posizione del sole rispetto la terra vi sono diverse condizioni di irraggiamento solare. Per dare una forma analitica a queste diverse condizioni di irraggiamento la comunità scientifica ha introdotto il concetto di *Airmass* (AM). Si definisce “*optical air mass*” il rapporto tra la lunghezza del percorso effettivo seguito dal raggio solare e quello minimo. Pertanto l'AM rappresenta la misura della secante dell'angolo θ , angolo che il raggio incidente forma rispetto alla normale al piano di incidenza come mostrato in Fig. 1.1.

$$AM = (\text{airmass}) = \sec(\theta)$$

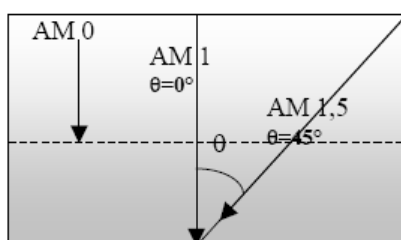


Fig. 1.1 Tipologie di spettro di radiazione a seconda della presenza (AM 1) o meno (AM 0) dell'atmosfera e l'irraggiamento standard usato nel campo fotovoltaico (AM 1.5) [2]

Per condizione di massa d'aria nulla (AM 0) si intende, allora, la condizione che si ha all'esterno dell'atmosfera terrestre, ove non vi sono fenomeni dissipativi o riflessivi. In tali condizioni la potenza incidente è di 1353 W/m^2 . Lo spettro con massa d'aria pari a 1 (AM 1) è invece quello rilevabile al suolo quando il sole è allo zenit. In tali condizioni la potenza incidente della radiazione si riduce a circa 925 W/m^2 . Nel caso di atmosfera terrestre usualmente viene utilizzato l'AM 1.5 che corrisponde allo spettro solare a 45° di angolazione. In particolare se si considerano i fenomeni di diffusione della superficie terrestre si ha l'AM 1.5g (*Global*), se non si considera la componente diffusa dello spettro si ha l'AM 1.5d (*Direct*). L'AM1.5g è lo spettro solare di riferimento nel caso di calcolo dell'efficienza in condizioni di illuminazione terrestre e corrisponde ad una potenza incidente di 1000 W/m^2 . In Fig. 1.2 è mostrato un confronto tra lo spettro di radiazione di un corpo nero come il sole e gli standard AM 1.5g e AM 0. Tutti gli spettri standard sono tabulati [2].

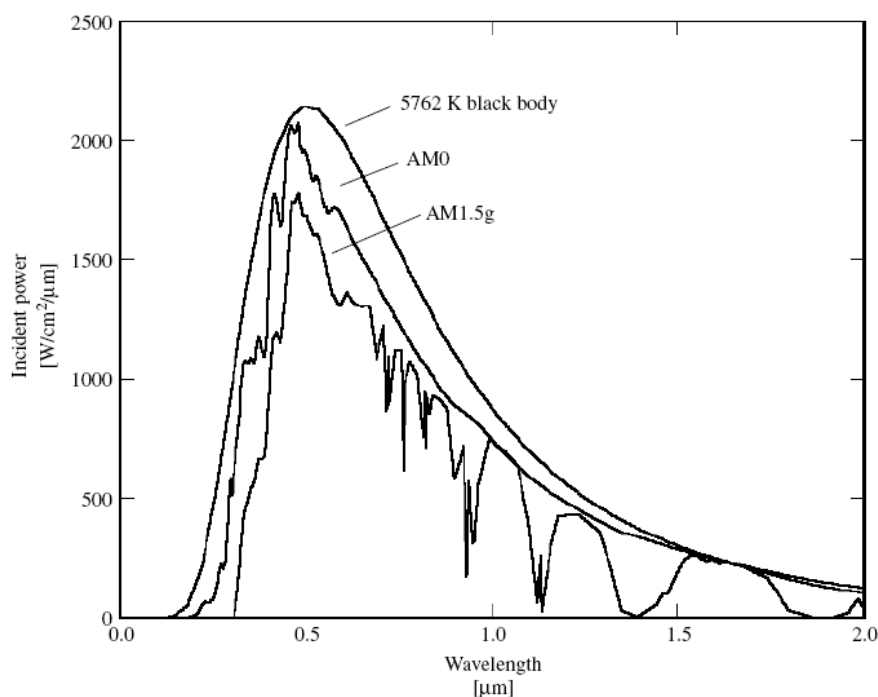


Fig. 1.2 Confronto tra lo spettro di radiazione di un corpo nero, uno spettro AM0 e AM1.5g [2]

1.2 I costi di un sistema fotovoltaico

I principali requisiti da soddisfare nella realizzazione di un sistema fotovoltaico a basso costo sono oltre quello di avere delle celle solari efficienti a basso costo è quello di avere un sistema, *dall'hardware*, all'elettronica di potenza, dal costo di installazione alle batterie, a basso costo.

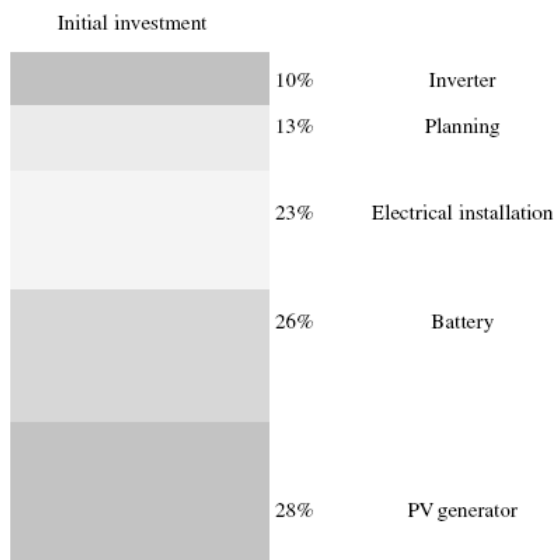


Fig. 1.3 Distribuzione dei costi di un sistema fotovoltaico [2]

In Fig. 1.3 sono mostrati i costi per un tipico sistema fotovoltaico utilizzato per alimentare elettricamente una casa. I costi sono dovuti principalmente dal costo delle celle solari, delle batterie e di installazione. Queste tre voci di spesa incidono sul 80% del prezzo finale del sistema.

Il termine di paragone affinché una cella solare possa conquistare il mercato è soprattutto il prezzo in €/W o \$/W [2] e di essere il più competitivo possibile con il prezzo che si ottiene con le fonti di energia non rinnovabile come petrolio e nucleare. In particolare tale valore è determinato dal rapporto tra $\$/m^2$ e di W/m^2 . Il primo consiste nel costo totale del sistema fotovoltaico per ogni m^2 . Il secondo invece consiste nell'efficienza della cella solare. Quindi in generale diminuire il costo e migliorare l'efficienza della cella solare non bastano bisogna anche che le altre voci

di spesa riducano la loro incidenza sul prezzo finale di un sistema fotovoltaico affinché si affermi il fotovoltaico come fonte di energia. In generale però questo parametro non è sufficiente per valutare una tecnologia migliore di un'altra. Infatti un indice più oggettivo è LCOE (\$/kWh).

$$LCOE (\$/kWh) = \frac{Initial\ Cost (\$/kW) + Maintenance (\$/kW)}{Lifetime (yr) \times Annual\ Output (kWh/kW.yr)} \quad (1.1)$$

Questo parametro consiste nel considerare non solo il costo iniziale (*Initial Cost*) ma anche il costo per il mantenimento della struttura (*Maintenance*), l'aspettativa di vita della medesima (*Lifetime*) e la produzione annuale (*Annual Output*).

1.3 Parametri principali di una cella solare

Per determinare le prestazioni di una cella solare è necessario effettuare delle misure di corrente tensione (I-V). In Fig. 1.4 è mostrata una tipica curva I-V al buio e sotto illuminazione di una cella solare. Dalla curva sotto illuminazione è possibile estrarre importanti figure di merito [2] tipiche di una cella solare:

- La tensione di circuito aperto V_{oc} , che consiste nella tensione da applicare affinché la corrente si annulli.
- La corrente di corto circuito I_{sc} che consiste nella corrente che scorre quando la tensione applicata è nulla.
- Il punto di massima potenza PM , che consiste nel punto in cui il prodotto tensione-corrente ha un massimo.
- Il *Fill Factor* FF, che consiste nel rapporto tra la potenza massima e la potenza massima ottenibile (prodotto tra V_{oc} e I_{sc}) $FF = PM / V_{oc} I_{sc}$. In particolare nel rapporto tra l'area gialla della Fig. 1.4 e l'area sottesa dalla curva sotto illuminazione.
- L'efficienza quantica interna (IQE) che consiste nel rapporto tra la corrente massima e la corrente di corto circuito.
- L'efficienza quantica esterna (EQE) che consiste nel rapporto tra la corrente di corto circuito e quella incidente.

- L'efficienza della cella solare nel rapporto tra la potenza massima e quella solare incidente: $\eta = PM/P_{inc}$

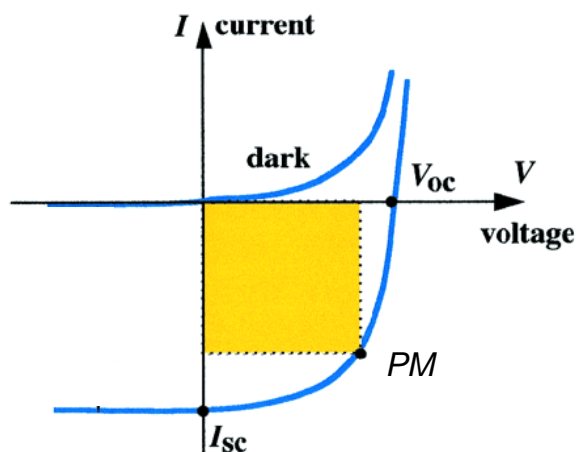


Fig. 1.4 Corrente al buio (*dark*) e sotto illuminazione tipiche di una cella solare

In particolare l'efficienza della cella solare η è un modo oggettivo per confrontare globalmente le celle solari tra di loro in quanto è un indice di quanta energia incidente è effettivamente convertita in energia elettrica.

1.4 Le generazioni di celle solari

Le celle solari hanno avuto notevoli progressi dagli anni 70 ad oggi. In particolare, in funzione dei progressi raggiunti le celle solari si distinguono in tre generazioni.

Le celle solari di prima generazione comprendono tutti i dispositivi a singola giunzione di alta qualità ed area grande. Il tipico dispositivo è il diodo *p-n* di silicio cristallino. Il vantaggio di tali diodi consiste nell'alta efficienza di conversione ma hanno lo svantaggio di costare molto per un mercato a larga scala. Per superare tale problema si sviluppò la tecnologia a film sottile che permise di crescere i diodi su supporti poco costosi. Il substrato di silicio cristallino venne sostituito da substrati poco costosi come vetro, ceramica etc. Inoltre materiali poco usati come arseniuro di Gallio (GaAs), Silicio amorfo, (a-Si), Tellurio di Cadmio (CdTe) iniziarono a essere

sempre più utilizzati per produrre celle solari [2]. Le configurazioni usate principalmente sono monogiunzione, diodo *p-i-n* o giunzione *Schottky*. Tali configurazioni, che permettevano di diminuire enormemente i costi ma tutto a scapito delle prestazioni elettriche, costituiscono la seconda generazione. Con terza generazione si intendono tutte le celle solari a film sottile multigiunzione o che modificano lo spettro incidente per mezzo di concentratori. L'obiettivo è quello di migliorare sia le prestazioni elettriche che ottiche mantenendo il costo finale della cella basso infatti con queste tipologie di celle solari si ottengono efficienze ben più alte rispetto alla seconda generazione, si passa infatti dal 13-15 % al 30-60%.

Riassumendo, i requisiti fondamentali che deve possedere una cella solare sono [2]:

- utilizzo di piccole quantità di semiconduttore per rendere la cella solare sottile
- utilizzo dei semiconduttori molto presenti in natura e quindi meno costosi
- utilizzo dei semiconduttori che possono essere depositati con tecniche di crescita poco costose
- utilizzo di opportuni concentratori di potenza per aumentare il flusso solare incidente sulla cella solare
- stratificare opportunamente la cella solare per migliorare l'assorbimento di tutto lo spettro solare

Naturalmente tutti questi requisiti devono essere raggiunti senza inficiare le prestazioni e senza aumentare sproporzionatamente il costo della cella solare.

1.5 La tecnologia a film sottile in silicio amorfo

In questa tesi verranno studiati dei prototipi di celle solari a film sottile in silicio amorfo idrogenato (a-Si:H). Il principale obiettivo della tecnologia a film sottile era quello di migliorare i difetti della prima generazione e in particolare nell'utilizzo del silicio cristallino e cioè il costo, la crescita lenta del dispositivo e la *bandgap* indiretta. I materiali più adatti per la tecnologia a film sottile sono quelli dotati di *bandgap* diretta e di elevato coefficiente di assorbimento in quanto è possibile usare

materiali più sottili. Un'altra peculiarità dei materiali per celle a film sottile è l'elevata tolleranza alle radiazioni esterne ad alto contenuto energetico, sotto la cui esposizione prolungata si riportano in genere danni fisici al reticolo. Le strutture *thin film* possono essere integrate facilmente in pannelli monolitici, cioè è possibile produrre celle singole di superficie anche molto ampia ottenendo così una migliore efficienza per unità di area. Tutto ciò facilita anche le operazioni di integrazione, assemblaggio e cablaggio dei pannelli, e si possono più facilmente ottenere i valori desiderati di tensione e corrente in uscita. Le strutture *thin film* più diffuse sono quelle in a-Si, in CdTe e CIS/CIGS [2].

Quindi con la tecnologia *thin film* si è avuta la possibilità di crescere solo poco materiale (10-20 nm) con conseguente più rapida crescita del dispositivo e di poter tollerare una quantità di impurità maggiore rispetto al silicio. Un esempio su tutti è il silicio amorfo perché di tutti questi nuovi materiali che hanno trovato spazio nell'industria fotovoltaica, per nessuno vi è una base di conoscenza importante come per il silicio ed ecco perché il silicio amorfo ha avuto notevole sviluppo dagli anni 80 in poi.

Il silicio amorfo è una lega contenente un 10-20% di idrogeno ed eventualmente carbonio od ossigeno. L'idrogeno serve a migliorare le qualità del reticolo, ossigeno e carbonio ad ottenere determinate caratteristiche di assorbimento della luce in quanto permettono di modificare le dimensioni del *bandgap* (il carbonio fa aumentare la *bandgap*, l'ossigeno permette la formazione di nanocristalli). Un vantaggio del silicio amorfo consta nella possibilità di poter essere accresciuto con processi a bassa temperatura e quindi permette l'utilizzo di substrati *low-cost* come vetro [3], e fogli di metallo [4] o plastica [5]. Il basso costo e la relativamente facile realizzazione di moduli di celle solari in a-Si:H rende questo tipo di celle solari appetibili per applicazioni terrestri *low cost*. Inoltre la possibilità di utilizzo di substrati leggeri permette di essere usato in applicazioni spaziali. La prima cella solare a film sottile in a-Si:H fu prodotta da Carlson e Wronsky nel 1976 [6] e la prima cella solare commerciale è stata realizzata per calcolatrici portatili e orologi solari [7] nel 1981. Le celle a-Si soffrono dell'effetto di *Staebler e Wronski* (SWE), cioè di un marcato fenomeno di alterazione e degrado della struttura reticolare,

causata dall'esposizione alle radiazioni, che interviene già dopo poche ore riducendone subito il rendimento operativo. Oggi tale fenomeno è stato sensibilmente attenuato con la produzione di celle più sottili che risultano meno sensibili a tale fenomeno.

Esistono due configurazioni delle celle solari a *thin film* in a-Si:H a seconda della funzione che assume il substrato:

- *superstrate*: la luce attraversa il substrato prima di essere assorbita dal fotodiode e quindi esso deve essere trasparente alla luce. Di solito si utilizza un substrato di vetro con depositato un materiale anch'esso trasparente e conduttivo denominato TCO (*Transparent Conductive Oxide*) che ha il compito di avere un'alta trasmittanza ottica, un'ottima conducibilità elettrica e una superficie tessurizzata. I materiali tipicamente usati nel silicio amorfo sono l' SnO_2 , lo ZnO, l'ITO [8]. Di solito inoltre si preferisce mettere un *back reflector* dopo il fotodiode per aumentare l'assorbimento della luce e quindi le prestazioni della cella solare. (Fig. 1.5)
- *substrate*: il substrato ha solo funzione di supporto e quindi può essere anche opaco (ceramica, acciaio etc).

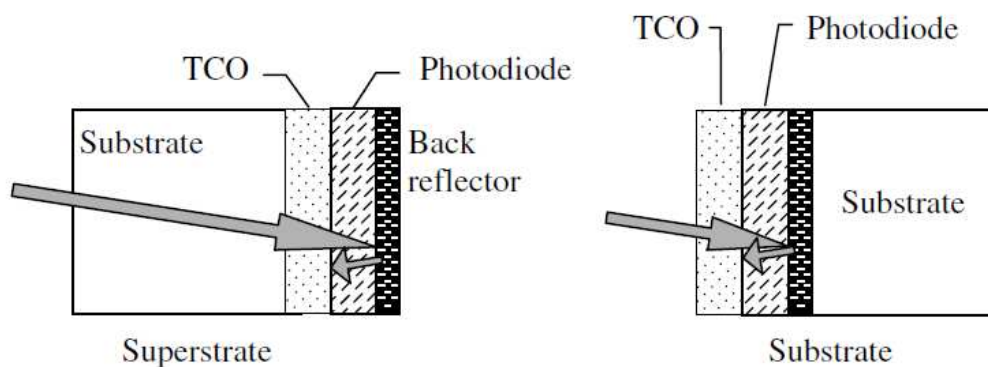


Fig. 1.5 Configurazione *superstrate* e *substrate* di celle solari a film sottile in a-Si:H [2]

Altra possibile distinzione si ha in base alla topologia di fotodiode usato nelle celle solari, in particolare possono essere di due tipi:

- singola giunzione
- multigiunzione

la differenza consiste che nel caso di singola giunzione la cella solare non è altro che un semplice diodo $p-i-n$, nel secondo caso invece vi sono più diodi $p-i-n$ in serie ognuno con l'obiettivo di catturare una parte precisa dello spettro permettendo così di migliorare l'efficienza finale della cella solare.

Un esempio di cella solare multigiunzione di tipo *substrate* è mostrata in Fig. 1.6, essa è formata da tre diodi $p-i-n$ in serie: *top*, *middle* e *bottom* e da un supporto di acciaio. In Fig. 1.7 è mostrata l'efficienza quantica di questa cella solare multigiunzione. Come si evince dalla figura il primo diodo in alto (*top*) ha il compito di catturare i fotoni più energetici (basse λ), invece il diodo in basso (*bottom*) ha il compito di catturare quelli meno energetici. L'efficienza totale ottenuta è molto alta perché proviene dalla somma di tre diodi e non più dal singolo fotodiodo come accade nel caso della singola giunzione.

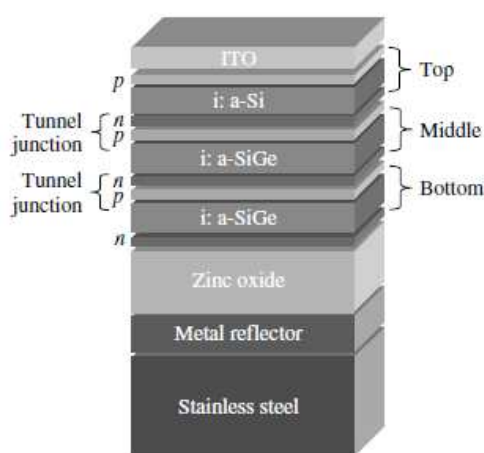


Fig. 1.6 Esempio di cella solare multigiunzione in a-Si:H [2]

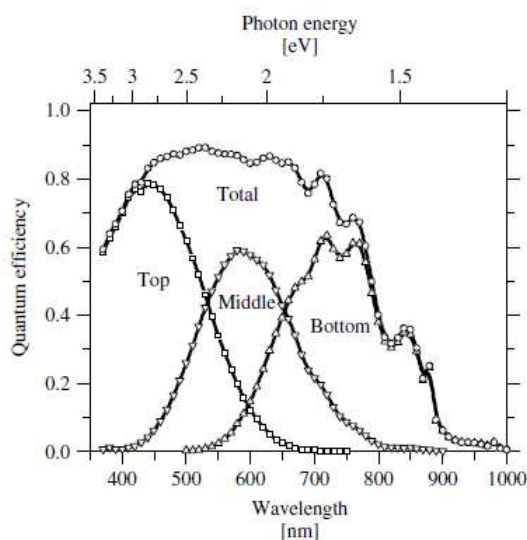


Fig. 1.7 Curve di efficienza quantica di una cella a multigiunzione [9]

Nella fase di progettazione di una cella solare assume grande importanza il materiale conduttivo utilizzato in quanto è necessario che esso abbia due importanti requisiti:

- buon contatto ohmico con il silicio amorfo sia di tipo p sia di tipo n in maniera tale che sia minimo il suo contributo alla resistenza serie della cella solare.
- buon contatto ottico con eventuale tessurizzazione in maniera tale che la luce non si attenui prima di arrivare al fotodiodo.

Ultima ma non meno importante ruolo è svolto dalla interfaccia p/i ed n/i infatti un non perfetto *matching* di queste interfacce e quindi la presenza di difetti può causare un aumento del campo elettrico nelle zone drogate con conseguente diminuzione in quello intrinseco e quindi una degradazione nelle prestazioni della cella solare.

È difficile predire il futuro della tecnologia a-Si: se da un lato è molto migliorata ottenendo efficienze superiori al 10% [10] e buona stabilità, dall'altro i nuovi materiali in leghe composte promettono migliori prestazioni e analoghi vantaggi ma sono poco presenti in natura e quindi altamente costosi come GaAs e altri sono altamente tossici come il CdTe.

1.6 Outline della tesi

L'oggetto principale di questa tesi di dottorato è la caratterizzazione elettrica e la simulazione di eterogiunzioni costituite da ossido conduttivo e silicio amorfo idrogenato per applicazioni in celle solari a film sottile e a diodo *p-i-n*.

L'obiettivo della ricerca è stato quello di studiare la possibilità di migliorare le prestazioni dei prototipi del suddetto tipo di celle solari realizzati dalla *STMicroelectronics*.

Le celle solari studiate sono di tipo *superstrate*. Esse infatti sono composte da un substrato di vetro su cui è accresciuto l' $\text{SnO}_2\text{:F}$ come ossido conduttivo, dopo viene depositata la cella solare *p-i-n* e infine un altro ossido conduttivo, lo ZnO:Al .

Per quanto concerne l'organizzazione interna, questo lavoro si compone di sei capitoli articolati in diversi paragrafi.

Nell'ambito dei contenuti del primo capitolo, l'approfondito studio della letteratura esistente in materia ha portato alla presentazione di un *excursus* delle varie

generazioni di celle solari. In questo senso, da un punto di vista più squisitamente storico, è stata effettuata una panoramica dell'ambito di ricerca in cui si inserisce questo lavoro di tesi, quello fotovoltaico. Vengono esplicitati gli obiettivi, i problemi e i costi del fotovoltaico nonché le soluzioni, totali o parziali, che la comunità scientifica ha apportato. Alla fine del capitolo viene fornita una panoramica dello stato dell'arte delle celle solari oggetto della tesi spiegando i vantaggi e gli svantaggi nell'uso della tecnologia a film sottile e del silicio amorfo idrogenato.

Nel secondo capitolo sono state brevemente illustrate le caratteristiche fisiche ed elettriche del silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) mettendo in luce alcune problematiche: ci si riferisce ad esempio all'effetto *Staebler-Wronski* o all'inefficienza del drogaggio. Si sono evidenziate altresì alcune qualità come quella di avere una *bandgap* diretta e un alto coefficiente di assorbimento.

Nel terzo capitolo viene presentata una caratterizzazione elettrica dei prototipi di celle solari a diodo *p-i-n* in a-Si:H forniti dalla *STMicroelectronics* di Catania. In particolare sono state eseguite misure di corrente-tensione (I-V) sia al buio che sotto illuminazione e sono state determinate le prestazioni di queste strutture in termini di potenza massima, *fill-factor*, corrente di cortocircuito e tensione di circuito aperto. Le celle solari richiedono ancora il miglioramento della progettazione delle strutture e dei processi tecnologici utilizzati. Infine sono state eseguite misure di ammettenza. E' stato notato come tali misure dipendono fortemente dall'ossido conduttivo. Tale effetto è stato poi discusso e risolto nel capitolo successivo

Nel quarto capitolo è stato introdotto un modello a linea di trasmissione per spiegare l'impatto dell'ossido conduttivo trasparente (TCO) sulle misure di ammettenza e di resistenza serie delle celle solari investigate. Il modello implementato permette di spiegare la dipendenza della capacità dalla lunghezza della cella solare e della frequenza. Infine sono state eseguite misure I-V al buio e sotto differenti illuminazioni e sono stati estratti i valori di resistenza serie con differenti metodi. Il modello permette inoltre di spiegare i valori estratti della resistenza serie al variare della lunghezza della cella solare.

Nel quinto capitolo sono state eseguite delle simulazioni TCAD usando il software commerciale *Atlas*TM prodotto da *Silvaco* con l'obiettivo di determinare i

parametri critici della cella solare. In particolare, è stata eseguita un'analisi di sensibilità di alcuni parametri necessari per simulare l'a-Si:H. In particolare è stata dimostrata che le variazioni più importanti in una cella solare in a-Si:H sono dovuti ai *bandtail*, ai *dangling bond*, alla densità dello strato p e allo spessore della zona intrinseca. In particolare si è notata come la presenza di una barriera all'interfaccia tra ossido conduttivo e a-Si:H causa pesanti peggioramenti nella V_{oc} e J_{sc} e quindi nelle prestazioni della cella solare in particolare nel caso di interfaccia tra TCO e a-Si:H di tipo p.

Nel sesto capitolo è stata studiata la riproducibilità e l'uniformità su fetta delle eterogiunzioni SnO₂:F/p-type a-Si:H e ZnO:Al/p-type a-Si:H. Sono state eseguite accurate misure di ammettenza e di corrente al variare della temperatura al fine di determinare il meccanismo di trasporto e le proprietà elettriche della eterogiunzione SnO₂:F/p-type a-Si:H in quanto, in base all'analisi di simulazione del capitolo 5, sembrerebbe quella più critica e più interessante da studiare. Sono stati testati, senza alcun esito, meccanismi di trasporto come diffusione, ricombinazione e SCLC. Infine dopo un attento studio simulativo-analitico utilizzando il simulatore SCAPS 2.9.03 e un modello di capacità di due diodi in opposizione è stato possibile fittare contemporaneamente le curve I-V e C-V e dimostrare che il meccanismo di trasporto in queste eterogiunzioni è la generazione assistita da tunnel di coppie e/h dai difetti di interfaccia, avvallata ulteriormente dall'analisi TEM eseguite su questi campioni.

1.7 Riferimenti Bibliografici

- [1] D.M. Chapin, C.S. Fuller, and G.L. Pearson, “A New Silicon *p-n* Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power”, *J. Appl. Phys.* 25, (1954), 676.
- [2] A. Luque, S. Hegedus, “*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*”, Wiley Interscience, 2003.
- [3] D.E. Carlson, R.R. Arya, M. Bennett, L.F. Chen, K. Jansen, Y.M. Li, J. Newton, K. Rajan, R. Romero, D. Talenti, E. Twesme, F. Willing, L. Yang: “*Commercialization of multijunction amorphous silicon modules*” In Proc. 25th IEEE Photovolt. Specialists Conf. (IEEE, Piscataway 1996) p. 1023
- [4] S. Guha, “*Amorphous silicon alloy solar cells and modules-opportunities and challenges*” In Proc. 25th IEEE Photovolt. Specialists Conf. (IEEE, Piscataway 1996) p. 1017
- [5] S. Fujikake, K. Tabuchi, A. Takano, T. Wada, S. Saito, H. Sato, T. Yoshida, Y. Ichikawa, H. Sakai, “*Film-substrate a-si solar cells and their novel process technologies*” In Proc. 25th IEEE Photovolt. Specialists Conf. (IEEE, Piscataway 1996) p. 1045
- [6] D.E. Carlson, C.R. Wronski, “*Amorphous silicon solar cell*” *Appl. Phys. Lett.* 28, (1976), 671
- [7] Y. Kuwano, M. Onishi: In Proc. 9th International Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, ed. by B.K. Chakraverty, D. Kaplan, 1981) p. 1155.
- [8] R. Gordon, “*Criteria for choosing transparent Conductors*”, *MRS Bulletin*, 2000.
- [9] W. Wang, H. Povolny, W. Du, X.B. Liao, X. Deng “*Triple-junction a-Si solar cells with heavily doped thin interface layers at the tunnel junctions*”, Conference record of the 29th IEEE photovoltaic specialist conference, (2002), 1082-1085.
- [10] J. Meier, J. Spitznagel, U. Kroll, C. Bucher, S. Fay, T. Moriarty, A. Shah, “*Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells*”, *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 518–524.

CAPITOLO 2

***PROPRIETÀ FISICHE ED ELETTRICHE DEL
SILICIO AMORFO IDROGENATO E DEGLI
OSSIDI CONDUTTIVI TRASPARENTI***

Uno dei materiali amorfi più usati dall'industria fotovoltaica è il silicio amorfo idrogenato (a-Si:H). La struttura atomica è simile a quella del silicio cristallino ma il materiale è amorfo e in quanto tale cambia il concetto di difetto. Infatti in un materiale cristallino si definisce difetto qualsiasi atomo che è al di fuori del reticolo cristallino o un atomo di un altro materiale che prende il posto di uno del cristallo. In un materiale amorfo non vi è una regolarità cristallina, per tale motivo si avranno i cosiddetti difetti di coordinazione che corrispondono alla mancanza di uno o più legami degli atomi formanti il cristallo. Il disordine nell'amorfo causa inoltre la perdita della conservazione del momento. Le conseguenze sono che le bande di energia non sono descritte dalle relazioni di dispersione $E-k$ (energia - momento) ma dalla distribuzione della densità degli stati $N(E)$ e che le regole di selezione della conservazione del momento non possono essere applicate alle transizioni ottiche nei semiconduttori amorfi e si perde quindi la distinzione tra banda diretta ed indiretta. Inoltre il disordine riduce la mobilità dei portatori a causa del frequente scattering e causa un maggior effetto di localizzazione della funzione d'onda.

In generale si può descrivere un materiale in base a vari tipi di interazioni, se a lungo o corto *range*. Gli amorfi seguono l'andamento cristallino a corto *range* ma non a lungo *range* per l'assenza di una regolarità nel cristallo (dopo alcune distanze interatomiche). In particolare il disordine nei legami causa difetti localizzati e difetti strutturali. I difetti strutturali sono ad esempio i legami rotti e causano stati elettronici metastabili nella *bandgap*. I difetti localizzati una deviazione degli angoli dei legami e dei legami dalla forma cristallina.

Altri materiali tipicamente usati nell'industria fotovoltaica sono i TCO (*transparent conductive oxide*). Essi sono semiconduttori altamente conduttivi e trasparenti. Vengono usati in svariati campi dell'industria, in particolare in ambito fotovoltaico i TCO trovano i maggiori sbocchi e le future applicazioni a larga scala. Le principali funzioni per tali applicazioni sono: *windows layer*, elettrodo trasparente, *antireflecting coating*.

In questo capitolo verranno spiegate le proprietà elettriche ed ottiche dei materiali usati nel corso della tesi di dottorato e in particolare verranno spiegate e discusse le proprietà elettriche ed ottiche del silicio amorfo idrogenato e dei due TCO usati e cioè ZnO:Al (ossido di Zinco drogato con Alluminio) e SnO₂:F (ossido di Stagno drogato con Fluoro).

2.1 Il silicio amorfo idrogenato

Il silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) ha una struttura atomica tetraedrica come quella del silicio cristallino. I legami tra gli atomi di Silicio sono tre e il quarto è occupato dall'idrogeno che è invisibile ai raggi X. L'assenza di una regolarità nel cristallo (dopo alcune distanza interatomiche) e quindi la presenza di disordine reticolare e nei legami causa difetti localizzati e difetti strutturali. In particolare per il silicio amorfo idrogenato la mancanza di un quarto legame crea un materiale non cristallino con un difetto strutturale chiamato "*dangling bond*" (*D-center*) [1]. Invece la differenza nell'angolo dei legami Si-Si e Si-H sono la causa della presenza di code agli *edge* delle bande generando i cosiddetti *bandtail* (difetti localizzati) [1]. La

presenza di tali difetti causa una diminuzione della mobilità dei portatori, in particolare delle lacune [2].

Un vantaggio degli amorfi rispetto ai materiali cristallini è la tecnica di crescita meno cara e più semplice da realizzare.

2.2 Tecniche di crescita

Le principali tecniche di crescita dell'a-Si sono *glow discharge* e *plasma deposition*.

L'a-Si è preparato per mezzo della tecnica “*glow discharge*” in silano (SiH_4) mischiato con altri gas come PH_3 e B_2H_6 per il drogaggio n o p rispettivamente. Il drogaggio aumenta di molto la conduttività del semiconduttore. La preparazione del a-Si in questa maniera ha delle buone proprietà elettroniche. Tale tecnica è usata anche per realizzare celle solari. Le proprietà optoelettroniche del a-Si preparato con la tecnica del *glow discharge* è superiore rispetto all'a-Si preparato per mezzo di semplice evaporazione di Silicio.

Altra tecnica è il *plasma deposition* che permette di ottenere le medesime proprietà viste con la tecnica precedente. In particolare è emerso che tale tecnica permette di introdurre atomi di idrogeno che partecipano in maniera significativa ai legami con il silicio e ciò migliora le proprietà elettroniche del a-Si [1]. Da qui l'uso sempre più insistente dell'a-Si:H rispetto a quello senza idrogeno.

In base alla quantità di idrogeno incorporato e alle modalità di crescita l'a-Si:H può assumere due possibili configurazioni [3] (Fig. 2.1).

clustered: in cui vi sono due o più atomi di idrogeno vicini

diluite: in cui l'idrogeno è lontano circa 1 nm dagli altri atomi di H

La quantità di idrogeno presente nel materiale inoltre influenza i parametri principali dell'a-Si:H e le sue proprietà elettriche ed ottiche.

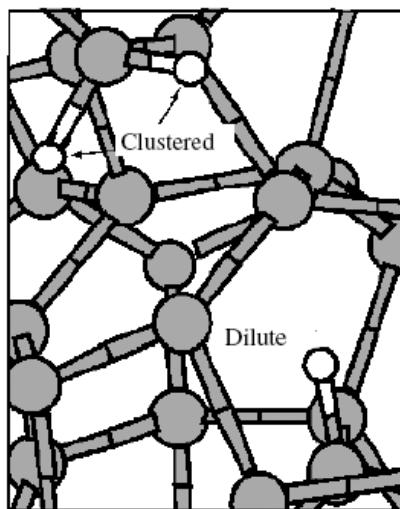


Fig. 2.1 Modello di legami chimici nell'a-Si:H. Le sfere grigie sono gli atomi di silicio, le sfere più piccole e bianche sono atomi di idrogeno [3]

2.3 Proprietà ottiche ed elettriche dell'a-Si:H

Il più importante parametro per comprendere le proprietà elettriche ed ottiche di un semiconduttore consiste nella densità degli stati elettronica $g(E)$. In un *range* di energia ΔE accade che il numero di stati per unità di volume è $g(E)\Delta E$. Le bande fondamentali sono due: la banda di valenza BV ($E < E_v$) occupata da elettroni e originata da legami Si-Si e Si-H e una banda di conduzione BC ($E > E_c$) non occupata e dovuta a orbitali non legati. Tra le due bande vi è la cosiddetta *bandgap* in cui la densità degli stati è molto bassa. Per cristalli perfetti E_c e E_v sono ben definiti, per semiconduttori disordinati, come l'a-Si:H, si hanno i cosiddetti *bandtail* che consistono in difetti localizzati con una distribuzione di stati esponenziali nei pressi della BC e BV e i *dangling bond*, difetti con distribuzione Gaussiana posizionati nella *bandgap*. Gli stati localizzati negli amorfici hanno un andamento esponenziale ed è quindi difficile individuare la *bandgap* elettrica. Inoltre la *bandgap* ottica E_T (*Tauc energy*) è più piccola di quella elettrica di circa 100 meV ed è pari a 1.75 eV. Tale valore è l'energia per cui il coefficiente di assorbimento $\alpha(h\nu)$ è

$3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. In Fig. 2.2 è mostrato un confronto tra il coefficiente di assorbimento ottico dell'a-Si:H e del silicio cristallino (c-Si) per mezzo del quale si individuano le proprietà ottiche del a-Si:H.

Dalla Fig. 2.2 si nota come l'amorfo assorbe energie superiori a 1.9 eV (è l'energia per cui $\alpha = 1/d = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Il coefficiente di assorbimento più alto dell'a-Si:H permette di assorbire a parità di spessore una energia maggiore di spettro solare rispetto al silicio. Questo accade perché nel silicio cristallino valgono le regole di selezione ed inoltre la *bandgap* è più piccola ed indiretta.

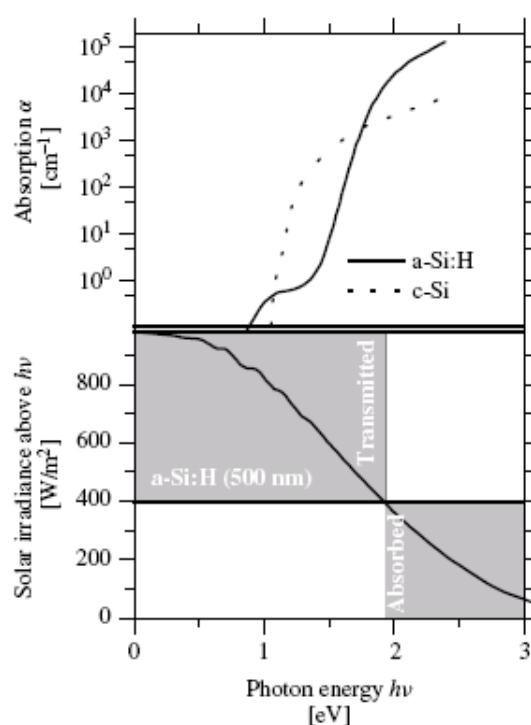


Fig. 2.2 Confronto tra il coefficiente di assorbimento α dell'a-Si:H e del c-Si e irradianza solare per energia di fotoni maggiore o uguale ad $h\nu$ [4]

2.4 I difetti nell'a-Si:H

Il silicio amorfo idrogenato in quanto materiale non cristallino è ricco di difetti, i principali sono i *bandtail* e i *dangling bond*.

I *bandtail*, come detto precedentemente sono difetti localizzati di tipo esponenziale nei pressi dei *bandedge*. Essi si formano a causa della mancanza di un

perfetto reticolo cristallino che causa un allargamento delle bande. La distribuzione di densità di stati di *bandtail*, nella BV di $g(E) = g_v^0 \exp(-(E - E_v)/\Delta E_v)$. Dove g_v^0 è la densità degli stati all'*edge* della banda, ΔE_v è la larghezza della *bandtail* della BV e, analogamente ΔE_c lo è per la BC. In particolare nel a-Si:H ΔE_v è molto più grande di ΔE_c e quindi essa inficia maggiormente le proprietà elettriche del materiale. I valori tipici delle larghezze dei *bandtail* sono: $\Delta E_v = 40 - 60 \text{ meV}$ e $\Delta E_c = 20 - 40 \text{ meV}$ [1,3,5]. Il fattore moltiplicativo g_v^0 si attesta tra 2×10^{20} e $6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ [1,6,7].

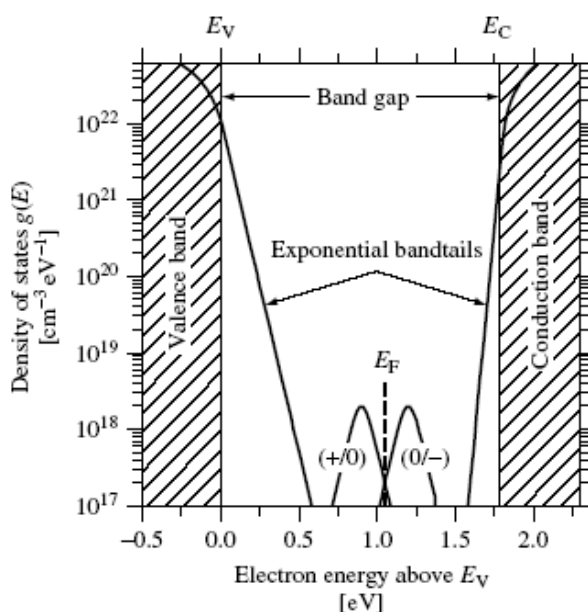


Fig. 2.3 Densità degli stati in a-Si:H. Le aree tratteggiate individuano gli stati delocalizzati (banda di conduzione e di valenza). Gli stati localizzati sono all'interno della *bandgap*: le linee esponenziali vicino gli *edge* delle bande rappresentano i *bandtail* e nei pressi dell'energia di Fermi E_F le linee Gaussiane individuano le due possibili transizioni (+/0 e 0/-) dei *dangling bond* [3]

I *dangling bond*, detti anche *D-center* sono difetti localizzati nella *bandgap* con distribuzione di tipo Gaussiana. In generale il *dangling bond* presente nel silicio amorfo è di tipo anfotero cioè ha tre cariche (+e,-e,0) e due possibili transizioni: (-/0) e (+/0). Lo stato neutro (0) corrisponde al caso in cui nel difetto vi è un elettrone, quando lo perde si carica positivamente (+e) e quando ne acquista un secondo si

carica negativamente (-e). La cattura di un elettrone ad esempio dal livello neutro, causa una duplicazione dei difetti quindi si formano due livelli di difetto distanti una certa energia chiamata energia di correlazione. Le loro posizioni rispetto al livello di Fermi cambiano con il drogaggio e con l'illuminazione.

Nel caso di *dangling bond* caricato negativamente vi è la presenza di due elettroni nello stesso difetto, le energie elettroniche del primo e del secondo elettrone non sono le stesse a causa dell'interazione elettrone-elettrone (interazione colombiana), che è assente nel caso di presenza di un solo elettrone. I livelli di energia slittano di una energia pari a quella di correlazione:

$$U_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (2.1)$$

Dove r è l'effettiva distanza di separazione degli elettroni ed è pressappoco la lunghezza di localizzazione della funzione d'onda del difetto. Tale energia non si può calcolare accuratamente data la difficoltà di conoscere accuratamente la funzione d'onda del difetto. Una stima di tale valore la pone a 0.3-0.5 eV [1] che è una importante frazione della *bandgap*.

Altro contributo alla energia di correlazione è data dall'energia di rilassamento del difetto. Sappiamo che l'aggiunta di un elettrone ad uno stato localizzato causa un cambiamento nel legame con una più bassa energia elettronica, quindi l'energia di correlazione totale è la combinazione dell'energia di coulomb e di rilassamento.

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - W \quad (2.2)$$

L'energia totale di correlazione può essere positiva e negativa. Nei calcogenuri tale energia è tipicamente negativa, nel silicio amorfo è positiva. Tale concetto fu introdotto per primo da *Anderson* [8]. Ad esempio se si suppone di avere un difetto di coordinazione D neutro. Il trasferimento di cariche tra due difetti neutri è descritto dalla reazione $2D_0 \leftrightarrow D^+ + D^-$, quindi l'energia nella parte sinistra della reazione è $2E_{D_0}$ e nella parte destra è $2E_{D_1} + U$. Dove U è l'energia necessaria per mettere due elettroni in un sito ed E_{D_1} è il livello di energia tra D_0 e D_+ come mostrato in Fig. 2.4. Quindi quando U è positiva lo stato di energia più basso è D_0 , invece si ha un

equilibrio tra D_+ e D_- nel caso di U negativa, con pochi stati singolarmente occupati. La differenza principale consiste nel fatto che la presenza di una energia di correlazione negativa non mostra paramagnetismo perché non si hanno elettroni spaiati che possono orientarsi con il campo magnetico, nel caso di energia di correlazione positiva invece la presenza di elettroni spaiati causa paramagnetismo [1]. Le possibili configurazioni di energia e di distribuzione di difetti a differenti energie di correlazione sono mostrati in Fig. 2.4.

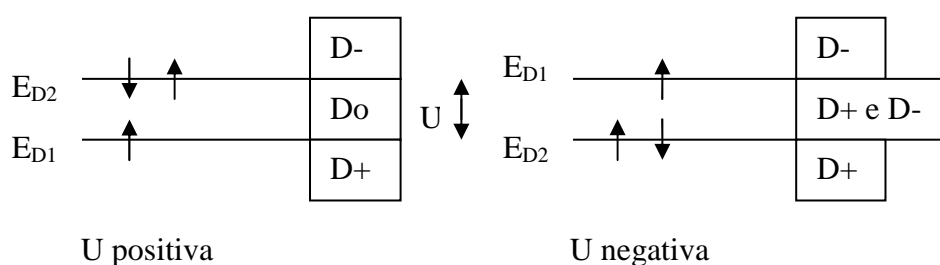


Fig. 2.4 A sinistra la configurazione dei *dangling bond* nel caso di energia di correlazione (U) positiva e a destra nel caso di U negativa. Le frecce individuano gli elettroni e il loro orientamento

In un materiale tetraedico come può essere l'a-Si la presenza di difetti strutturali profondi nella *gap* incide le prestazioni elettro-ottiche del materiale. La posizione dei livelli energetici dipende molto da fattori come il rilassamento strutturale nei dintorni del difetto e dai *bandtail*. Inoltre tali difetti sono altamente localizzati e hanno un allargamento dovuto al disordine. I *dangling bond* possono essere di tipo accettori (D^-) o donori (D^+), in quanto tipicamente quando l'energia di correlazione è positiva (come nel caso dell'a-Si) il difetto principale è il *dangling bond* allo stato neutro che può accettare un elettrone diventando D^- o donare un elettrone diventando D^+ .

La densità degli stati nell'a-Si è descritta secondo questo modello di *Mott-Davis* (Fig. 2.3). Tale modello suppone che il materiale è trasparente ai fotoni con energia minore rispetto alla *mobility gap* (*bandgap* elettrica), il livello di Fermi rimane nei pressi della *midgap* a causa dell'alta densità dei difetti e le impurità non introducono nessun effetto perché hanno una energia di correlazione positiva, allora esistono in

stato neutro e hanno un comportamento paramagnetico, un alto segnale ESR e il paramagnetismo di *Pauli*.

Tipicamente si diminuisce l'effetto dei difetti nell'a-Si utilizzando come passivante l'idrogeno che causa una compensazione dei *dangling bond* rendendo possibile il drogaggio e tipicamente si usa un rapporto di diluizione tra silano ed idrogeno intorno a 1:10.

Nel caso di energia di correlazione negativa tipica del silicio [111] i *dangling bond* sono monovacanze nel silicio cristallino, si ha una energia fonone-elettrone più alta (energia di interazione maggiore) che rende l'appaiamento di *spin* energeticamente favorevole. Il modello usato è il *Polaronic Model* [1] in cui si perde il concetto di struttura amorfa ideale ma sono permessi qualsiasi arrangiamento di atomi con larghe variazioni nella lunghezza dei legami, negli angoli e nel numero di coordinazione. L'importante è che il legame della coppia di elettroni abbia la configurazione a minima energia. Le caratteristiche qualitative del modello sono quelle di considerare il materiale diamagnetico e quindi senza segnale ESR, una continua distribuzione di energia degli elettroni e l'energia di Fermi bloccata nel mezzo della gap.

2.5 I problemi dell'a-Si:H: l'inefficienza del drogaggio e l'effetto Staebler Wronsky

Un problema importante nel silicio amorfo (a-Si) è l'inefficienza del drogaggio. Esso consiste nel fatto che sia Boro (B) che Fosforo (P) lavorano diversamente nell'a-Si:H rispetto che nel c-Si. Ad esempio il P nel Si ha 5 elettroni contro i 4 del Si e quindi si viene a creare un elettrone libero. Invece nell'amorfo accade che i legami del P sono solo 3 e gli altri due elettroni non partecipano al legame e sono nell'orbitale atomico *s* accoppiati ed attaccati all'atomo di P. Quindi il drogaggio è inefficiente nel a-Si:H in quanto non contribuisce a produrre elettroni liberi e non aumenta l'energia di Fermi e per ogni drogante che fornisce un elettrone, vi è un *dangling bond* che lo cattura. Inoltre i *dangling bond* negativi introdotti dal drogaggio sono trappole effettive per le lacune. La presenza di idrogeno può essere

variata per mezzo di *annealing* in maniera tale da diminuire la quantità di *dangling bond* nel materiale.

Altro problema importante nel silicio amorfo consiste nell'effetto di *Staebler Wronsky*. Tale effetto consiste nel decadimento dell'efficienza di una cella solare in a-Si:H durante le prime centinaia di ore di illuminazione. L'effetto di *Staebler Wronsky* può essere annullato facendo un *annealing* a 160°C per alcuni minuti. La causa dell'effetto *Staebler Wronsky* si pensa sia dovuto all'aumento dei *dangling bond* sotto illuminazione (*light soaking*) in quanto la struttura iniziale è *clustered* e quindi con l'illuminamento e quindi con l'aumento della temperatura l'idrogeno si distribuisce ed evapora causando un aumento dei *Dangling bond* e un peggioramento delle prestazioni.

2.6 Il trasporto nel silicio amorfo idrogenato

La presenza di molti difetti nell'a-Si:H causa un aumento del numero di portatori intrappolati dai difetti siano essi *bandtail* o *dangling bond*. In particolare ciò influenza molto il trasporto nel materiale. Infatti a differenza del silicio cristallino il meccanismo di trasporto nel materiale amorfo si distingue per il fenomeno dell'*hopping* e per la bassa mobilità. In particolare il primo consiste nel trasporto per mezzo di tunneling diretto tra stati localizzati e il secondo è causato dalla presenza dei difetti localizzati che limita di molto la velocità dei portatori.

Nel silicio amorfo vi è un differente tipo di comportamento tra elettroni e lacune e per tale motivo si dice che le lacune seguono un trasporto di tipo dispersivo, invece gli elettroni seguono un trasporto di tipo normale o Gaussiano. Tale differenza è dovuta alla maggiore larghezza dei *bandtail* di valenza rispetto a quelli di conduzione. Per determinare il trasporto negli amorfi se di tipo dispersivo o normale si eseguono misure di tempo di volo (*time of flight, ToF*). La tecnica *time of flight* consiste nel mandare un impulso di durata t inferiore al tempo di transito del portatore su uno strato di materiale dotato di un elettrodo semitrasparente (Fig. 2.5). Lo spessore del materiale d deve essere più grande della profondità di assorbimento del materiale. Tale impulso genera elettroni e lacune che si muoveranno in funzione

del campo elettrico applicato al semiconduttore. Se viene applicata una V positiva all'elettrodo illuminato gli elettroni si muoveranno verso l'elettrodo più vicino e le lacune in quello più lontano. La corrente ottenuta sarà una funzione del tempo e in base al suo andamento si possono determinare le caratteristiche del materiale amorfo e in particolare dei *bandtail*.

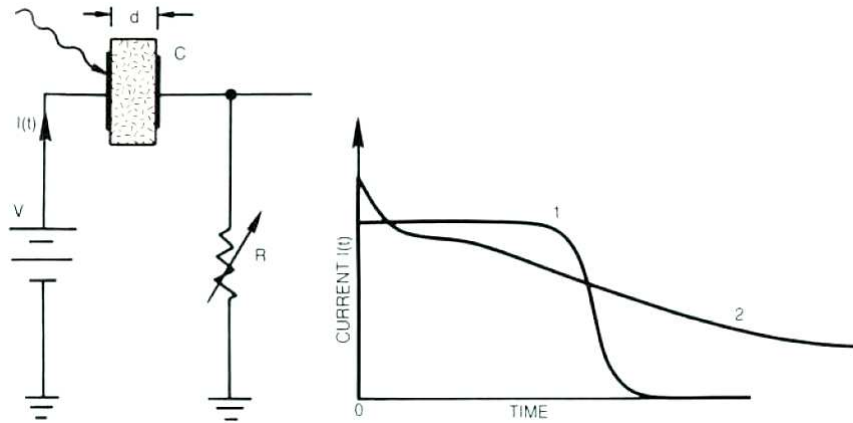


Fig. 2.5 Schema tipico dell'esperimento di tempo di volo e fotocorrente ottenuta nel caso di trasporto normale (1) e dispersivo (2) [2]

La corrente finale è ottenuta dalla somma di due contributi: la corrente di conduzione j_c e la corrente di *displacement*.

$$I(t) = \frac{1}{d} \int_0^d j_c(x,t) dx + \frac{\epsilon}{d} \frac{dV}{dt} \quad (2.3)$$

Quando la tensione V è costante allora la corrente è la media spaziale della corrente di conduzione e i portatori si dirigeranno presso i rispettivi elettrodi attirati dal campo elettrico con una certa velocità. Nel caso di trasporto con velocità costante (curva 1 Fig. 2.5) la corrente è anch'essa costante fino a che le lacune non sono assorbite tutte dagli elettrodi dopo cioè un certo tempo t_r pari al tempo di transito dei portatori, e si ha un decadimento molto ripido. La mobilità è costante e pari a: $\mu = d^2/t_r V$.

Nei materiali, in cui la velocità dipende fortemente dai difetti localizzati, si ottiene un andamento della corrente differente (curva 2 in Fig. 2.5). Tale comportamento negli amorfi fu per primo evidenziato da *M. Scharfe* per l' As_2Se_3 [9]. Per un dato materiale il rapporto $I(t)/I(t_r)$ vs t/t_r è indipendente da t . Questo

differente comportamento è dovuto al fatto che i portatori si muovono in maniera *random* nella direzione del campo elettrico (*Random walk theory* [10]). Ciò causa un cambiamento nella distribuzione della probabilità dei portatori che non seguono quindi più un andamento normale ($\exp(\lambda t)$) ma un andamento con una coda $t^{-(1+\alpha)}$ con $0 < \alpha \leq 1$ e quindi la corrente $I(t) \approx t^{-(1-\alpha)}$ per tempi inferiori al tempo di transito e $I(t) \approx t^{-(1+\alpha)}$ per tempi maggiori al tempo di transito dove il rate di corrente aumenta a causa delle perdite. Il parametro α è il parametro di dispersione dell'amorfo che consiste nel rapporto tra la temperatura e la temperatura caratteristica T_C . L'energia kT_C è la larghezza delle *tail* dei portatori. Il parametro α nel silicio amorfo idrogenato è proporzionale alla temperatura tranne per bassi valori, quindi l'eccesso di portatori in questo semiconduttore è dominato dai *bandtail* ed è indipendente dagli effetti delle trappole profonde. Un esempio di corrente generata da misure di time of flight è mostrata in Fig. 2.6 per una temperatura di 160K [11] in un campione intrinseco di a-Si:H. La mobilità di conseguenza dipenderà dai *bandtail* e il suo valore è molto più basso rispetto a quello determinato per il silicio cristallino.

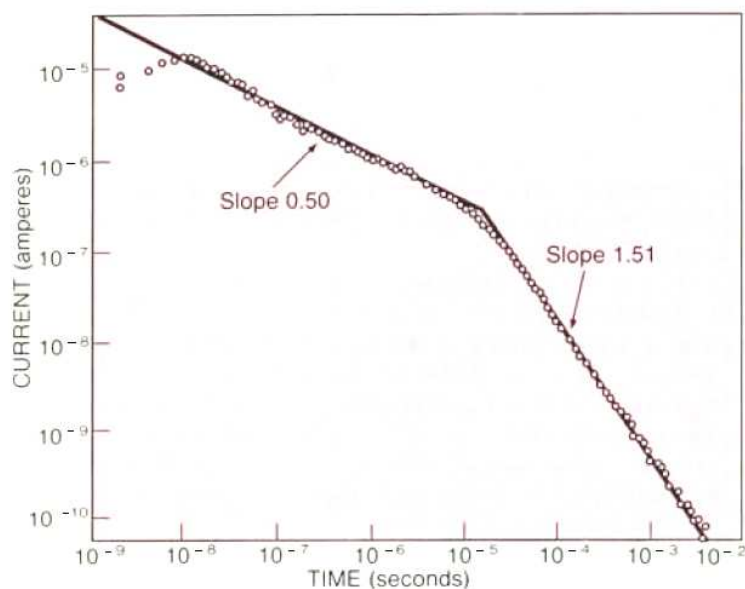


Fig. 2.6 Esempio di corrente da misure di tempo di volo per un campione di a-Si:H a 160K [11]

La presenza di difetti modifica il tipo di trasporto dei portatori, in particolare accade che per quantità abbastanza alte di difetti il *multiple trapping* è il principale modello di trasporto. Esso consiste nella continua cattura e ri-emissione di portatori da parte delle trappole. Nella tecnica del tempo di volo la corrente di portatori ottenuta è una fotocorrente dovuta al moto della distribuzione di portatori, la presenza di *bandtail* limita la mobilità che viene indicata come una *band mobility* μ_0 . Dinca et al. [12] hanno determinato una espressione analitica per spiegare il trasporto nell'amorfo:

$$x(t)/F = K(\mu_0/\nu)(\nu t)^\alpha \quad (2.4)$$

$$K \equiv \frac{\sin(\alpha\pi)}{\alpha\pi(1-\alpha)} \quad \alpha \equiv k_B T / \Delta E < 1$$

dove $x(t)$ è il *displacement* medio della distribuzione dei portatori dopo un tempo t distante dalla fotogenerazione a $t = 0$, F è il campo elettrico applicato, k_B è la costante di Boltzmann, α è il parametro di dispersione e quindi valori di tale parametro maggiori di 1 sono indice di trasporto normale, invece minori di 1 sono indice di un trasporto dispersivo. Inoltre il parametro α dipende linearmente dalla temperatura, ν è la frequenza di *attempt to escape* che consiste nel prefattore nell'espressione del rate di emissione $\nu \exp(-(E - E_C)/k_B T)$, essa descrive l'emissione di un portatore da una trappola con una energia E verso l'*edge* della banda (in questo caso la banda di conduzione E_C). Tali valori sono molto sensibili alla larghezza dei *bandtail* [13]

2.7 Il TCO: *transparent conductive oxide*

TCO è l'acronimo di *Transparent Conductive Oxide*, costituito generalmente da un semiconduttore con una *bandgap* compresa tra 3 e 5.0 eV [14]. Le tecniche di crescita tipicamente usate per crescere TCO a film sottile sono: *spray pyrolysis*, *chemical vapor deposition (CVD)*, *magnetron sputtering* e *pulsed laser deposition (PLD)*. Le proprietà principali sono l'alta trasparenza nella regione del visibile e la bassa resistività.

I TCO più usati sono: ITO (*tin doped indium oxide*), SnO₂ (ossido di stagno), ZnO (ossido di zinco). Adesso nuovi tipi di TCO si stanno sviluppando a partire da CdO e ZnO come ad esempio Cd₂SnO₄ o Zn₂SnO₄ [15,16], oppure CuAlO₂ [17] e CuGaO₂ [18]. Questi TCO sono stati usati per varie applicazioni nei dispositivi OLED (*organic light emitting diode*) [19], come *front* e *back contact* in celle solari [20], nei display *flat-panel*, e come vetro anteriore e posteriore delle macchine in quanto permette lo scongelamento del vetro.

Nell'ambito fotovoltaico il TCO trova i maggiori sbocchi e le sue future applicazioni a larga scala, infatti le funzioni che deve ricoprire un ottimo TCO per tali applicazioni sono: *windows layer*, elettrodo trasparente, *antireflecting coating* e *layer* attivo come parte di una eterogiunzione e viene usato in molte celle solari con materiali come a-Si [20], μ c-Si e CdTe [3] etc. Bisogna inoltre differenziare tra due tipi di TCO: *coated* e *uncoated*. Si dice che l'ossido conduttivo è *uncoated* quando un dispositivo è costruito direttamente sul vetro conduttivo, se invece prima si deposita un altro ossido conduttivo, ad esempio ZnO allora si dice che l'ossido conduttivo è ZnO *coated* SnO₂. Le proprietà apprezzate affinché un TCO possa affermarsi in ambiente fotovoltaico sono la possibilità di tessurizzazione nativa per aumentare lo *scattering* e quindi l'assorbimento della luce, l'abbondante presenza in natura e quindi un materiale che costi poco e la facilità ad essere maneggiato.

2.8 Proprietà ottiche ed elettriche dei TCO

Abbiamo visto che due delle proprietà fondamentali che deve possedere un TCO sono alta trasmittanza e bassa resistività. Per tale motivo una importante figura di merito per valutare le prestazioni di un TCO è il rapporto tra conduttività elettrica σ e coefficiente di assorbimento del film α e quindi $\sigma/\alpha = -[R_{sh} \ln(T + R)]^{-1}$, dove R_{sh} è la resistenza di *sheet* in Ω/sq , T è la trasmittanza totale nel visibile e R la riflettanza totale nel visibile. Più alto è tale rapporto più performante è il TCO [14]. Tale valore in generale dipende dallo spessore perché esiste un valore ottimale per cui le prestazioni del TCO sia elettriche che ottiche sono massime che cambiano a seconda del processo usato per accrescere il materiale e dei parametri usati nel

processo stesso. Ad esempio un limite superiore a questa figura di merito può essere stimata dalla teoria del trasporto di elettroni nei metalli [21] infatti: $\sigma/\alpha = 4\pi^2 \epsilon_0 c^3 n (m^* \mu) \lambda^{-2} q^{-2}$, dove ϵ_0 è la permittività elettrica nel vuoto, c è la velocità della luce, n è l'indice di rifrazione del materiale, m^* è la massa effettiva degli elettroni di conduzione, μ è la mobilità, λ è la lunghezza d'onda nel visibile e q è la carica elettrica di un elettrone. Tipicamente $n=2$ e $m^* = 0.3$ [14], quindi la maggiore variazione di questa figura di merito è dovuta alla variazione della mobilità del materiale e la concentrazione dei portatori liberi non ha nessun ruolo in questa figura di merito. La mobilità degli elettroni è determinata dal meccanismo di *scattering* di questi portatori che operano nel materiale. In cristalli di ZnO e SnO₂ tipicamente la mobilità è di $\mu_{ph} = 250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ per bassi drogaggi, in questo caso il processo di *scattering* dominante è quello dovuto a fononi. In generale però il drogaggio tipico di questi materiali è maggiore di 10^{20} cm^{-3} allora in questi casi lo *scattering* dovuto a atomi ionizzati a causa del drogaggio diventa un altro importante meccanismo di limitazione della mobilità e la porta a valori intorno a $\mu_{ion} = 90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, nel caso di entrambi i meccanismi allora la mobilità ideale sarà: $\mu = (1/\mu_{ph} + 1/\mu_{ion})^{-1} \approx 66 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Nel caso dei campioni reali tale valore non supera i $50 - 60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ottenute per i TCO con più alta mobilità come ZnO:F e Cd₂SnO₄.

Altri parametri di scelta del TCO a seconda dell'applicazione sono: durata fisica, chimica e termica, conducibilità, funzione lavoro, spessore, temperatura di deposizione, uniformità, tossicità, e naturalmente il costo [14]. Quindi la scelta del TCO da usare dipende dalla applicazione a cui è rivolto.

2.9 SnO₂: proprietà elettriche ed ottiche

L'ossido di stagno è un materiale molto conosciuto che soddisfa alcune necessarie specifiche per l'applicazione in tecnologia *superstrate* per celle solari (tipologia di cella solare che è stata studiata in questa tesi) e cioè un alta trasmittanza (>85%), una bassa resistenza di strato (<10Ω/sq) e la tessurizzazione nativa. Inoltre

è tipicamente usato come *windows layer* nel caso di celle solari in a-Si:H perché ha un'alta funzione lavoro intorno a 4,8-4,9 eV ed è stabile termicamente. La principale società che produce substrati per moduli fotovoltaici per silicio amorfo è l'AGC ASAHI GLASS e il materiale è accresciuto tipicamente su vetro per CVD [22].

L'SnO₂ però soffre di alcuni problemi legati all'esposizione all'idrogeno quando vi è cresciuto sopra l'a-Si:H a causa della diffusione dell'idrogeno e in particolare accade che l'SnO₂ sia instabile e ciò porta alla sua riduzione e quindi ad una riduzione della trasmittanza e delle performance elettriche poiché si ha la formazione di un ossido di silicio. Tale effetto è molto attenuato se si usa ZnO *coated* SnO₂ come mostrato dalle misure XPS [20] in fig.6.

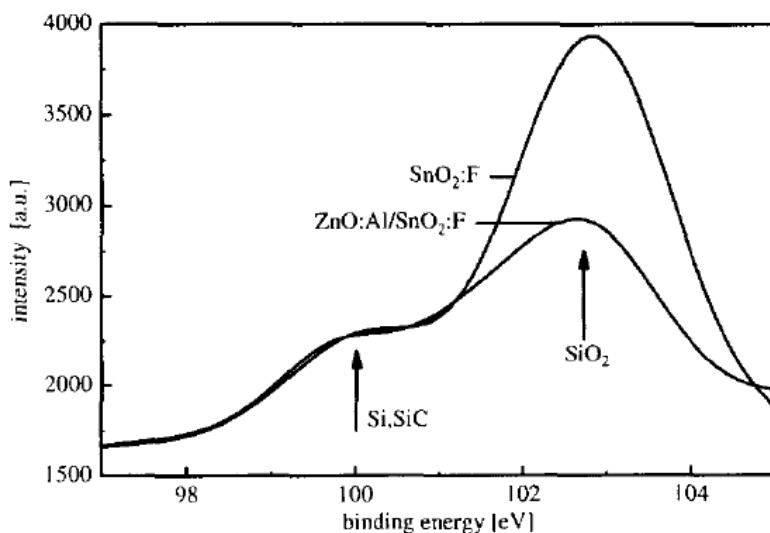


Fig. 2.7 Misura XPS su campioni di a-SiC:H spesso 3 nm cresciuto su substrati di SnO₂:F e di ZnO:Al *coated* SnO₂:F [20]

2.10 ZnO: proprietà elettriche ed ottiche

Un'alternativa all'SnO₂:F è lo ZnO tessurizzato che ha ottime prestazioni sia elettriche che ottiche cioè eccellente trasparenza e alta resistenza al plasma di idrogeno. Lo ZnO è un semiconduttore di II-VI tipo *n* e con una *bandgap* di circa 3,3 eV a temperatura ambiente e ha una struttura esagonale a wurtzite [23]. I film di ZnO:Al (ossido di zinco drogato con alluminio AZO) mostrano buona trasmittanza

ottica nel visibile e nel vicino infrarosso. Grazie a queste proprietà i film di AZO possono essere usati come ossidi conduttivi nelle celle solari [24,25].

Ci sono molte tecniche di deposizione usate per crescere film sottili di AZO, tra esse spiccano la CVD [25,26], il *magnetron sputtering* [27,28], *spray pyrolysis*, [29,30] e *pulsed laser deposition* (PLD) [31,32]. La più usata e conveniente nelle celle solari è quella *magnetron sputtering* perché permette di usare temperature basse di substrato compatibili con gli *step* di processo tipici nelle celle solari e l'utilizzo di materiali per il substrato poco costosi.

A differenza dei più comuni TCO usati nelle celle solari come ITO e SnO₂, lo ZnO è poco costoso, e abbondante in natura. Inoltre lo ZnO è atossico ed è stabile chimicamente e termicamente se sottoposto a processi di plasma di idrogeno. La mobilità nello ZnO:Al dipende dalla quantità di Alluminio presente e tipicamente assume un valore intorno a $30\text{ cm}^2/\text{Vs}$ [33].

2.11 Riferimenti Bibliografici

- [1] E.A. Street, “*Hydrogenated amorphous silicon*”, Cambridge University Press, 1991.
- [2] H. Scher, M.F. Shlesinger, J.T. Bendler, “*Time-scale invariance in transport and relaxation*” *Physics Today*, Jan. 1991, 26
- [3] A. Luque, S. Hegedus, “*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*”, Wiley Interscience
- [4] M. Vanecek, A. Poruba, Z. Remes, N. Beck, M. Nesladek “*Optical properties of microcrystalline materials*” *J. Non-Cryst. Solids* 227–230, (1998), 967.
- [5] J.K. Arch, F.A. Rubinelli, J.Y. Hou, S.J. Fonash, “*First principles computer model showing the effect of p-layer thickness and front contact barrier height on the performance of a-Si:H p-i-n solar cells*” *Photovoltaic Specialists Conference*, 1990, Conference Record of the Twenty First IEEE, 1636.
- [6] U. Dutta and P. Chatterjee “*The open circuit voltage in amorphous silicon p-i-n solar cells and its relationship to material, device and dark diode parameters*” *J. Appl. Phys.* 96, (2004), 2261
- [7] Ji Cheol Kim and Richard J. Schwartz “*Parameter estimation and modeling of hydrogenated amorphous silicon*”, ECE Technical Reports, Electrical and Computer Engineering
- [8] P.W. Anderson, “*Model for the Electronic Structure of Amorphous Semiconductors*”, *Phys. Rev. Lett.* 34, (1975), 953
- [9] M.E. Scharfe, “*Transient Photoconductivity in Vitreous As₂Se₃*” *Phys. Rev. B* 2, (1970), 5025
- [10] E.W. Montroll and H. Scher, “*Random walks on lattices. IV. Continuous-time walks and influence of absorbing boundaries*” *J. Stat. Phys.* 9, (1973) 101.
- [11] T. Tiedje, “*Semiconductors and Semimetals*”, vol 21C, J. Pandove, ed. Academic, New York (1984).

- [12] S. Dinca, G. Ganguly, Z. Lu, E.A. Schiff, V. Vlahos, C.R. Wronski and Q. Yuan, “*Amorphous and Nanocrystalline Silicon Based Films*” (Materials Research Society Symp. Proc. vol 762) (2003), 345
- [13] E.A. Schiff, “*Drift-mobility measurements and mobility edges in disordered silicons*”, J. Phys.:Condens. Matter 16, (2004) S5265-5275.
- [14] Roy Gordon, “*Criteria for choosing transparent Conductors*”, MRS Bulletin August 2000.
- [15] X. Wu, T.J. Coutts, W.P. Mulligan, “*Properties of transparent conducting oxides formed from CdO and ZnO alloyed with SnO₂ and In₂O₃*”, J. Vac. Sci. Technol. A15, 1057 (1997).
- [16] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, W.P. Mulligan, X. Wu, “*Search for improved transparent conducting oxides: A fundamental investigation of CdO, Cd₂SnO₄, and Zn₂SnO₄*”, J. Vac. Sci. Technol. A18, (2000), 2646
- [17] H. Kawazoe, M. Yasukawa, M. Hyodou, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, “*P-type electrical conduction in transparent thin film of CuAlO₂*”, Nature 389, (1997), 939
- [18] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, “*Epitaxial growth of transparent p-type conducting CuGaO₂ thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition*”, J. Appl. Phys. 89, (2001), 1790
- [19] H. Kim, C. M. Gilmore, J.S. Horwitz, A. Piqué, H. Murata, G.P. Kushto, R. Schlaf, Z.H. Kafafi, and D.B. Chrisey, “*Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices*” Appl. Phys. Lett vol.76, n.3, (2000), 259.
- [20] M. Kubon, E. Boehmer, F. Siebke, B. Rech, C. Beneking and H. Wagner, “*Solution of the ZnO/p contact problem in a-Si:H solar cells*”, Solar Energy Mat. & Solar Cells 41/42 1996, 485
- [21] Ad esempio: S. Nudelman and S.S. Mitra, “*Optical Properties of Solids*”, Chap. 3 (Plenum Press, New York, 1969).

- [22] Datasheet AN10, TCO coated glass for thin film application (a-Si), AGC ASAHI GLASS
- [23] D. R. Lide, “*Handbook of Chemistry and Physics*”, 71st ed. (CRC, Boca Raton, FL, 1991).
- [24] H.L. Hartangel, A.L. Dawar, A.K. Jain, and C. Jagadish, “*Semiconducting Transparent Thin Films*” (Institute of Physics, Bristol, 1955).
- [25] J. Hu and R.G. Gordon, “*Textured aluminium-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition*” J. Appl. Phys. 71, (1992), 880
- [26] S. Oda, H. Tokunaga, N. Kitajima, J. Hanna, I. Shimizu, and H. Kokado, “*Highly Oriented ZnO Films Prepared by MOCVD from Diethylzinc and Alcohols*” Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 24, (1985), 1607.
- [27] T. Minami, K. Oohashi, S. Takata, T. Mouri, and N. Ogawa, “*Preparations of ZnO:Al transparent conducting films by d.c. magnetron sputtering*” Thin Solid Films 193-194, (1990), 721.
- [28] Y. Igasaki and H. Saito, “*The effects of deposition rate on the structural and electrical properties of ZnO:Al films deposited on (1120) oriented sapphire substrates*” J. Appl. Phys. 70, 3613 (1991).
- [29] A.F. Aktaruzzaman, G.L. Sharma, and L.K. Malhotra, “*Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO:Al films prepared by spray pyrolysis*” Thin Solid Films 198, 67 (1991).
- [30] D. Goyal, P. Solanki, B. Maranthe, M. Takwale, and V. Bhide, “*Deposition of Aluminum-Doped Zinc Oxide Thin Films by Spray Pyrolysis*”, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 31, 361 (1992).
- [31] A. Suzuki, T. Matsushita, N. Wada, Y. Sakamoto, and M. Okuda, “*Transparent Conducting Al-Doped ZnO Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition*”, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 35, L56 (1996).
- [32] M. Hiramatsu, K. Imaeda, N. Horio, and M. Nawata, “*Transparent conducting ZnO thin films prepared by XeCl excimer laser ablation*”, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 669 (1998)

-
- [33] Z. Qiao, C. Agashe, D. Merge, "*Dielectric modeling of transmittance spectra of thin ZnO:Al films*", *Thin Solid Films* 496 (2006) 520-525

CAPITOLO 2

Proprietà fisiche ed elettriche del Silicio amorfo idrogenato e degli ossidi conduttivi trasparenti

CAPITOLO 3

CELLE SOLARI A DIODO P-I-N E A FILM SOTTILE IN SILICIO AMORFO IDROGENATO

In questo capitolo viene presentata la caratterizzazione elettrica di celle solari a diodo *p-i-n* e a film sottile in silicio amorfo idrogenato (a-Si:H). Le celle investigate, prodotte dalla *STMicronics* di Catania, sono dei prototipi le cui prestazioni sono quindi inferiori rispetto a quelle ottenute da analoghi dispositivi presenti sul mercato, le cui efficienze possono raggiungere il 10% [1].

Dopo una descrizione del funzionamento di questa tipologia di cella solare, vengono presentati i risultati ottenuti riguardanti le misure elettriche eseguite, finalizzate ad acquisire una comprensione più approfondita del funzionamento elettrico della cella *p-i-n* in silicio amorfo, e in particolare degli effetti dell'ossido conduttivo trasparente (TCO) sulle prestazioni del diodo *p-i-n*.

3.1 Cenni sul funzionamento delle celle solari a diodo *p-i-n*

Come detto nel capitolo introduttivo una cella solare è un dispositivo elettronico (fotodiodo) in grado di convertire fotoni in elettroni di conduzione e ciò causa una corrente di portatori. La cella solare quindi lavora come generatore di corrente. Il fotodiodo tipicamente usato per una cella solare *p-i-n* in silicio amorfo è formato da tre strati sottili ($< 1 \mu m$), il primo strato, drogato di tipo *p*, è spesso poche decine di nanometri, un secondo strato più spesso è composto da materiale non drogato e

infine vi è un altro strato sottile drogato di tipo n . Tale cella solare viene normalmente accresciuta su un supporto in configurazione *superstrate* (substrato/TCO/p-i-n/TCO) nella quale la luce deve attraversare il substrato (vetro) prima di essere assorbito dalla cella solare che deve essere il più possibile trasparente alla luce.

Il TCO inserito tra substrato e zona drogata p deve avere un'alta trasmittanza e un'ottima conducibilità elettrica, e ha l'obiettivo di raccogliere il maggior numero di portatori e di assorbire il minor numero di fotoni entranti. A volte si inserisce il TCO anche dalla parte del semiconduttore drogato di tipo n con uno strato riflettente (*back reflector*) per aumentare l'assorbimento della luce da parte del fotodiodo e quindi migliorare le prestazioni della cella solare. Gli ossidi trasparenti e conduttivi tipicamente usati nelle celle solari sono: $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$ ed ITO (*Indium Tin Oxide*) [2].

Una cella solare convenzionale è un dispositivo a singola giunzione formato da un solo semiconduttore con *bandgap* E_G . Quando la cella solare è esposta allo spettro solare il semiconduttore assorbe i fotoni incidenti che eccitano gli elettroni che passano dalla banda di valenza (BV) a quella di conduzione (BC) e quindi si generano delle coppie elettrone-lacune ($e-h$) come mostrato in Fig. 3.1.

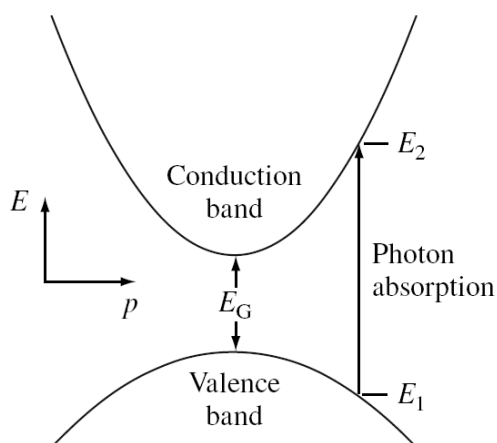


Fig. 3.1 Assorbimento di un fotone con energia $E_2 - E_1 > E_G$ in semiconduttori a *gap* diretta [3]

In questa transizione si deve conservare sia il momento p che l'energia E . Le coppie $e-h$ generate sono soggette a due meccanismi di trasporto: la ricombinazione e

la *drift-diffusion*. La ricombinazione consiste nella scomparsa dell'elettrone fotogenerato per mezzo di una transizione di un elettrone dalla BC alla BV. Esistono tre tipi fondamentali di ricombinazione: tramite difetti nella *gap* proibita, *band to band* e *Auger* come mostrate in Fig. 3.2. La ricombinazione tramite difetti, prevalente in semiconduttori amorfi, viene spiegata utilizzando la teoria di ricombinazione *Shockley Read Hall (SRH)* [4] e consiste nella ricombinazione per mezzo di una trappola presente nella *gap* proibita (*single level trap*). La ricombinazione *band to band* o *radiative* non è altro che l'inverso del processo di generazione, si ha quindi la generazione di un fotone pari alla differenza di energia dell'elettrone nello stato iniziale e finale, tale fenomeno dominante in dispositivi quali *light emitting diode (LED)* o *laser* a semiconduttore. Nella ricombinazione *Auger* il portatore si rilassa termicamente con la produzione di un fonone.

In generale quindi minore è la velocità di ricombinazione in una cella solare maggiore è la corrente del dispositivo.

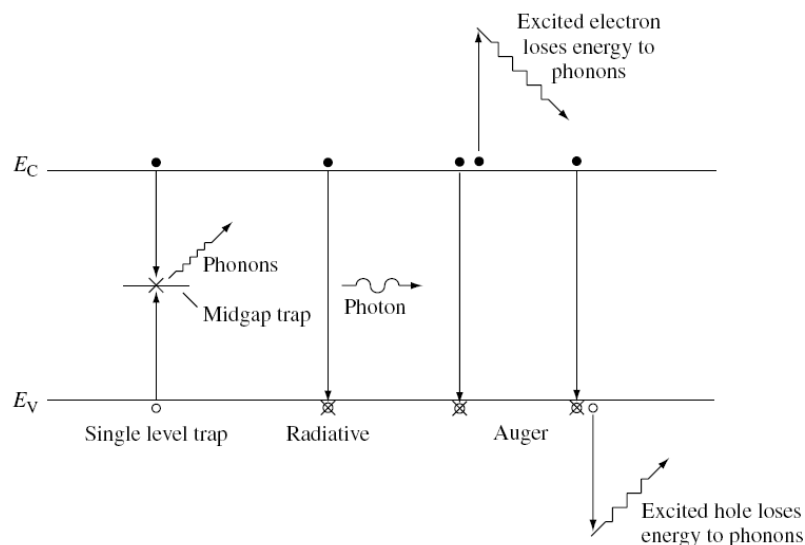


Fig. 3.2 Processi di ricombinazione in un semiconduttore [3]

La *Drift-diffusion* consiste nella combinazione del processo di deriva, in cui i portatori soggetti a un campo elettrico F si muoveranno con velocità di *drift* $v_d = \mu F$, dove μ è la mobilità del portatore, e del processo di diffusione dovuto al gradiente di concentrazione dei portatori presenti nel dispositivo.

Nella cella solare *p-i-n* all'equilibrio termodinamico non fluisce corrente e l'energia di Fermi è indipendente dalla posizione. Dal momento che c'è una differenza di concentrazione di portatori tra i due semiconduttori ci sarà un fenomeno di diffusione dei portatori maggioritari di un semiconduttore verso l'altro semiconduttore e viceversa. Le impurità cariche presenti nei due semiconduttori non saranno più compensate e si viene a generare un campo elettrico interno che limita la diffusione di tali portatori maggioritari. All'equilibrio la corrente di *drift* bilancia quella di diffusione. Si viene a creare tra i due semiconduttori una regione di carica spaziale o svuotamento, perché è svuotata di portatori e quindi di cariche mobili. La differenza di potenziale tra le due giunzioni è chiamata tensione di *built-in* ed indicata con V_{bi} . La larghezza di tale regione svuotata dipende dai drogaggi dei due semiconduttori e dal campo elettrico applicato ed è la zona attiva in quanto si ha la fotogenerazione di portatori quando il diodo è sotto illuminazione. Per tale motivo si inserisce una zona intrinseca abbastanza spessa tra i due semiconduttori, in maniera tale che tale regione svuotata non cambi ed è tale da assorbire un maggior numero di fotoni.

3.2 Modello a diodo di una cella solare *p-i-n*

Nell'analisi e progettazione delle celle solari si utilizzano modelli analitici che legano la corrente e la tensione in funzione di altri parametri da cui dipendono le prestazioni della cella. Tra i vari modelli esistenti quello a diodo è uno dei più usati, soprattutto nei *software* di simulazione a una dimensione, quali ad esempio PC1D [5].

La corrente al buio di una cella *p-i-n* in polarizzazione diretta è dovuta alla diffusione di portatori minoritari nelle zone quasi neutre (zone drogate) e alla ricombinazione di portatori nella zona svuotata. Quindi è possibile schematizzare la corrente al buio come il parallelo di due diodi ($D1$ e $D2$) con indici di idealità rispettivamente pari a 1 (diffusione) e 2 (ricombinazione) come mostrato in Fig. 3.3. La corrente al buio assume così la seguente espressione:

$$I = I_{D1} + I_{D2} = I_1 \left(\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right) + I_2 \left(\exp\left(\frac{qV}{2 k_B T}\right) - 1 \right) \quad (3.1)$$

dove I_1 ed I_2 sono le correnti di saturazione dei due diodi, q è la carica dell'elettrone, k_B è la costante di Boltzmann, T la temperatura in kelvin e V la tensione applicata. Sotto illuminazione si ha una corrente ulteriore I_L in parallelo ai due diodi che fluisce però in maniera opposta alla corrente al buio. Essa è dovuta alla fotogenerazione di portatori nella zona svuotata (strato intrinseco), e tende di polarizzare direttamente i due diodi $D1$ e $D2$.

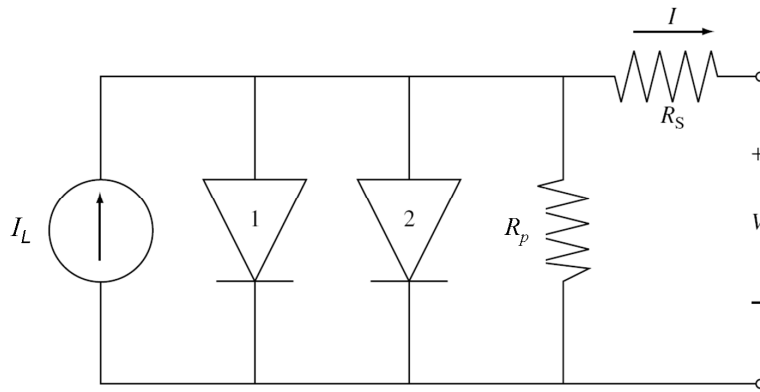


Fig. 3.3 Modello a diodo di una cella solare p-i-n con le resistenze parassite [3]

Il modello a diodo tiene conto anche dell'effetto delle resistenze parassite: la resistenza parallelo R_p e la resistenza serie R_s . La prima causa un decremento della tensione di circuito aperto V_{oc} , la seconda invece è dovuta prevalentemente alla resistenza distribuita del TCO e ai contatti metallici e causa un decremento della corrente di corto circuito della cella I_L . Tenendo conto di queste resistenze parassite si ha:

$$I = +I_L - I_1 \left(\exp\left(\frac{qV - IR_s}{k_B T}\right) - 1 \right) - I_2 \left(\exp\left(\frac{qV - IR_s}{2 k_B T}\right) - 1 \right) - \left(\frac{V + IR_s}{R_p} \right) \quad (3.2)$$

La resistenza serie, come mostrato in Fig. 3.4, causa un decremento importante nelle prestazioni della cella solare anche per valori di qualche frazione di *ohm*, per questo motivo il suo valore deve essere il più basso possibile. Una complicazione

nella resistenza serie consiste nel fatto che essa dipende sia dal resistenza di strato dello strato *window*, sia dalla resistenza del substrato ed entrambe hanno carattere distribuito. Inoltre i percorsi della corrente sono differenti a seconda se il diodo *p-i-n* lavora sotto illuminazione o al buio. Infatti nel caso di illuminazione gli elettroni sono generati in modo uniforme sull'intera area della cella e si diffondono omogeneamente verso l'emettitore. A causa di ciò vi sarà un maggiore flusso di corrente laterale e questo è uno dei principali motivi per cui la resistenza serie sotto illuminazione è più alta di quella di buio [6].

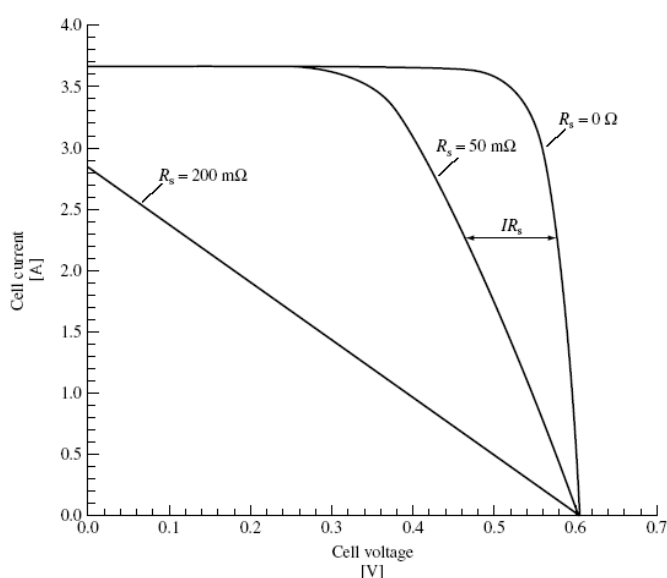


Fig. 3.4 Effetto della resistenza serie sulle curve I-V sotto illuminazione di una cella solare [3]

3.3 Capacità a piccolo segnale di una cella solare *p-i-n* in silicio amorfo idrogenato

La *admittance spectroscopy* è una delle principali tecniche diagnostiche utilizzate per i semiconduttori. Tra le diverse formulazioni di tale tecnica la capacità-tensione (C-V) e l'ammittenza-frequenza (Y-f) sono tra le più note. La tecnica C-V testa la distribuzione di carica spaziale, mentre la dipendenza dell'ammittenza dalla frequenza è generalmente attribuita ai difetti. In questi metodi viene fatta di solito variare la temperatura del dispositivo da analizzare poiché la risposta dei difetti alle

sollecitazione del segnale *a.c.* avviene con costanti di tempo che dipendono appunto dalla temperatura.

La misura dell'ammittenza di una cella *p-i-n* in silicio amorfo può dare quindi informazioni, sia qualitative che quantitative, sulla natura dei difetti presenti nel materiale usato e sulla qualità delle interfacce tra i vari strati [7,8,9,10,11].

Una cella solare *p-i-n* in polarizzazione inversa è usualmente modellata con una serie di gruppi RC parallelo, che schematizzano le giunzioni tra zona intrinseca e zone drogate e lo strato di a-Si:H intrinseco (Fig. 3.5). Le capacità e le resistenze sono tutte in unità d'area.

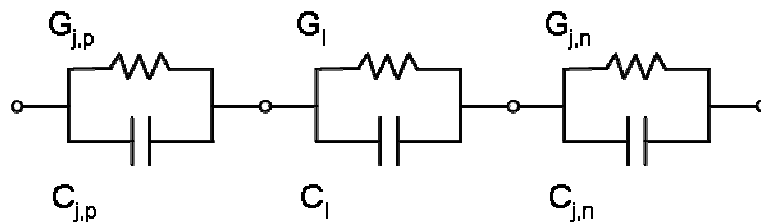


Fig. 3.5 Schema equivalente a piccolo segnale di una cella solare *p-i-n* in polarizzazione inversa

Le capacità $C_{j,p}$ e $C_{j,n}$ rappresentano il contributo dovuto alle zone di svuotamento delle giunzioni degli strati *p* ed *n* rispettivamente, mentre C_l è la capacità dello strato intrinseco. Le singole capacità sono la somma di un contributo dovuto alla carica spaziale e a uno dovuto centri trappola nella *mid-gap* (MG-DOS) e agli stati di interfaccia.

In diversi studi la misura dell'ammittenza di una cella solare in a-Si:H in polarizzazione inversa è stata utilizzata per stimare la densità degli stati localizzati nella banda proibita, supponendo che la capacità misurata risenta prevalentemente del contributo della giunzione *p-i* [8,11,12]. Infatti, essendo le capacità della cella *p-i-n* collegate in serie prevale il contributo della capacità più piccola che è $C_{j,p}$, poiché l'altezza della barriera della giunzione *p-i* è maggiore di quella della giunzione *i-n* [13].

Le conduttanze differenziali sono dovute sia alle correnti di *leakage* delle giunzioni che ai centri trappola associati ai difetti. Un difetto con un livello di energia nella banda proibita è caratterizzato da tempo caratteristico τ di emissione o cattura che dipende dalla profondità del livello nella banda e dalla temperatura secondo la relazione

$$\tau = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{qE}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

dove E è la distanza in eV del livello energetico dalla banda di conduzione (o di valenza se sono lacune), ν è la frequenza di *attempt to escape* ($\approx 10^{13}$ *rad/s* per il silicio amorfo [14]). Se ω è la frequenza di piccolo segnale usata nella misura dell'ammettenza soltanto i difetti per cui risulta $\omega\tau \geq 1$ rispondono alla sollecitazione esterna e quindi daranno un contributo sia alla capacità che alla conduttanza. Nel caso degli elettroni la (3.3) definisce una zona nella banda proibita intermedia tra il livello di Fermi e la banda di conduzione in cui le trappole risponderanno al segnale *a.c.* Quindi, nel caso di un difetto localizzato la capacità C_j e la conduttanza G_j di una giunzione si possono esprimere come:

$$C_j = C_{depl} + \frac{C_t}{1 + (\omega\tau)^2} \left[\frac{F}{m^2} \right] \quad (3.4)$$

$$G_j = G_{dc} + \frac{G_t(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \left[\frac{S}{m^2} \right] \quad (3.5)$$

dove C_t e G_t sono la capacità e la conduttanza del difetto rispettivamente, C_{depl} è la capacità di svuotamento della giunzione e G_{dc} è la conduttanza associata alla corrente di dispersione della giunzione ricavata dalla derivata della curva corrente-tensione (I-V). Quindi, in genere, ad alta frequenza il contributo dei difetti all'ammettenza tende ad attenuarsi. Inoltre, nel caso di difetti con unica costante di tempo l'andamento di $(G_j - G_{dc})/\omega$ al variare della frequenza presenta un massimo. Quindi la misura della conduttanza al variare frequenza rivela la presenza di difetti nella giunzione. Informazione analoga si ottiene dai grafici di $\omega dC_j/d\omega$, solo che la

presenza della capacità di svuotamento può rendere tale metodo meno sensibile rispetto a quello della conduttanza.

Nel caso di celle solari *p-i-n* la capacità di svuotamento è pari a quella dello stato intrinseco in quanto le zone svuotate nella zona *p* e *n* sono più piccole. La capacità dello strato intrinseco è determinata considerando lo strato intrinseco come un dielettrico di spessore *d* con frequenza di rilassamento $1/\omega\rho$ (per l'a-Si:H dell'ordine del kHz [9]) in quanto possiede un'alta resistività. Quindi la capacità dovuta allo strato intrinseco può essere scritta come:

$$C_I = \frac{\epsilon}{d} \left[\frac{F}{m^2} \right] \quad (3.6)$$

In polarizzazione diretta la capacità di una cella solare *p-i-n*, in assenza di illuminazione, è dovuta oltre che al contributo dei difetti anche alla diffusione dei portatori dalle zone drogate verso la zona intrinseca, mentre il contributo delle zone svuotate diventa trascurabile. Quindi in genere si avrà un aumento della capacità passando dalla polarizzazione inversa a quella diretta. Per la capacità di diffusione non esistono semplici espressioni analitiche come nel caso di giunzione *p-n*. Alcuni studi sono stati presentati in cui viene misurata e analizzata la capacità in polarizzazione diretta di celle solari *p-i-n* in silicio amorfo per estrarre informazioni sulla distribuzione dei difetti [15], che utilizzano complessi modelli analitici della distribuzione delle cariche mobili e risolti con procedure numeriche.

Un originale metodo per caratterizzare le celle solari e in particolare le proprietà di interfaccia di eterogiunzioni a-Si:H / c-Si (silicio cristallino) è proposta in [16]. Questa tecnica è basata sulle misure della capacità sotto illuminazione AM1.5 e in polarizzazione diretta vicino la tensione di V_{oc} . In tal modo la corrente che scorre nella cella solare è molto ridotta e quindi vengono evitati problemi dovuti alle alte correnti. Le curve capacità-frequenza (C-f) a questa tensione mostrano a bassa frequenza un certo valore dipendente dai difetti di interfaccia e ad alta frequenza subiscono un *cut-off*. Tale valore di frequenza non varia con la temperatura ed è quindi dovuta alla ricombinazione negli strati *bulk* e non alle cariche di interfaccia cosa che invece accade nel caso di misure di C-f al buio in polarizzazione inversa e

vicino a 0V. Il valore della capacità a bassa frequenza da indicazione sulla qualità dell'interfaccia, infatti minor è tale valore, migliore è la qualità dell'interfaccia.

3.4 Materiali

Le celle solari in silicio amorfo idrogenato sono state prodotte dalla *STMicroelectronics* di Catania. Il substrato usato è un vetro commerciale della compagnia AGC ASAHI GLASS tipicamente usato per accrescere celle solari in silicio amorfo. Esso consta di una base di vetro spessa 1 *mm* sul quale sono stati accresciuti 800 *nm* di SnO₂:F (ossido di Stagno drogato con fluoro). Il silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) è stato poi accresciuto sopra il substrato con tecnica PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Il drogaggio *p* è stato realizzato per mezzo di una miscela gassosa di TMB (*trimethyl borane*) e SiH₄ (silano), con un rapporto dell'1%, quello *n* con un rapporto tra fosfina (PH₃) e SiH₄ del 1% e quello intrinseco senza alcun drogaggio. Il rapporto di diluizione dell'idrogeno usato è del 10%. Sono stati caratterizzati vari spessori in particolare le strutture implementate sono state tre: 20-250-20, 10-250-10, 20-125-20. Dove il primo numero si riferisce allo spessore dello strato *p*, il secondo numero individua lo spessore dello strato intrinseco e il terzo dello strato *n*. Tali spessori sono in *nm*. In particolare in questo capitolo verranno presentati i risultati per le strutture 10-250-10 e poi alla fine verrà fatto un confronto con le altre strutture studiate di cella solare. Un esempio di struttura della cella solare è mostrata in Fig. 3.6.

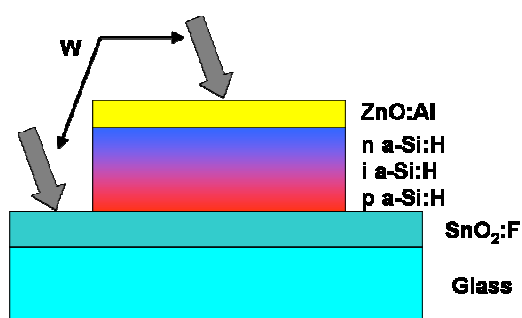


Fig. 3.6 Struttura della cella solare *p-i-n* in *a-Si:H* prodotta dalla *STMicroelectronics*

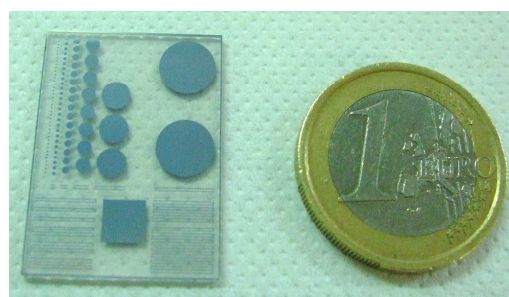


Fig. 3.7. *Die* di celle solari *p-i-n* in *a-Si:H* contenenti strutture circolari e a *strip* confrontato con una moneta da 1€

Le strutture realizzate hanno geometria circolare e con diametri compresi tra 0.01 e 0.64 *cm* e geometria a *strip* con larghezza 0.01 *cm* e lunghezza variabile da 0.01 a 15.4 *cm*. Infine è stato depositato uno strato di ZnO:Al spesso 800 *nm* per sputtering con una miscela di 98% di Zn e 2% di Al₂O₃. Esso ha una trasmittività media di 80% e una mobilità $\mu_{hall} = 20.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. L'immagine del *die* contenente le celle solari con diverse geometrie è riportato in Fig. 3.7 e confrontata con una moneta da 1€.

3.5 Misure Elettriche

Le misure di corrente – tensione (I-V) delle celle solari in *a-Si:H* sono state realizzate presso il Dipartimento di Fisica dell'Università Palermo. È stato utilizzato un programma *Labview*TM per il controllo del *Source Measure Unit (SMU)* del *Keithley* (modello 236) che permette di pilotarlo e di misurare la corrente in un determinato intervallo di valori di tensioni e con settaggi definibili da *personal computer* e di salvare il file dei dati misurati (Fig. 3.8). La temperatura è stata inoltre controllata utilizzando una cella *Peltier* pilotata tramite *personal computer* con un programma *Labview*TM creato *ad hoc*.

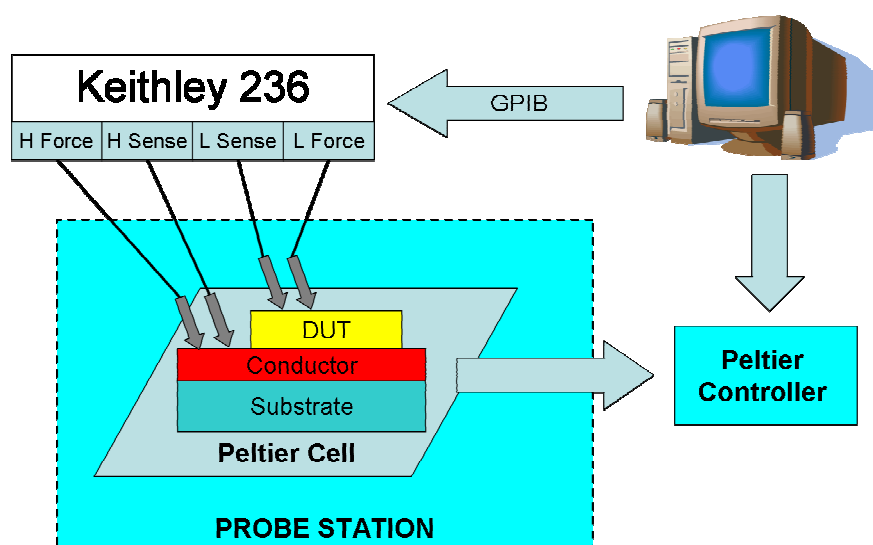


Fig. 3.8 *Setup* per le misure corrente-tensione delle celle solari *p-i-n* in a-Si:H. La gestione degli strumenti tramite software utilizza il protocollo *General Purpose Interface Bus* (GPIB)

Tutte le misure sono state eseguite con il metodo delle 4 punte per eliminare l'effetto della resistenza del contatto con punte di tungsteno da $1 \mu\text{m}$ di diametro utilizzando la *probe station Summit 11000* della *Cascade Microtech* (Fig. 3.9).

Le misure I-V sono state eseguite tra -1V e $+1\text{V}$ e a temperatura ambiente.

Per le misure di ammettenza delle celle solari è stato utilizzato lo LCR *Agilent 4980*. Il TCO superiore è stato contattato con il terminale *high* dell'LCR, mentre il TCO inferiore è collegato alla massa virtuale per mezzo del terminale *low* dell'LCR *meter*. I terminali *guard* in prossimità delle punte sono connessi insieme per ridurre la capacità parassite tra il *chuck* e le punte. L'accuratezza dell'LCR dipende dalla ammettenza misurata ed è differente rispetto a quella della conduttanza misurata. Ciò pone un limite alla frequenza minima che può essere misurata, in quanto al diminuire della capacità aumenta l'impedenza e lo LCR 4980 utilizzato ha una accuratezza inferiore al 10% per impedenze $> 100\text{m}\Omega$ e $< 100\text{M}\Omega$ [17]. Ad alte frequenze aumentano le perdite e diminuisce la reattanza capacitiva, quindi la massima frequenza utilizzata può essere inferiore a quella massima dello strumento pari a 2 MHz.

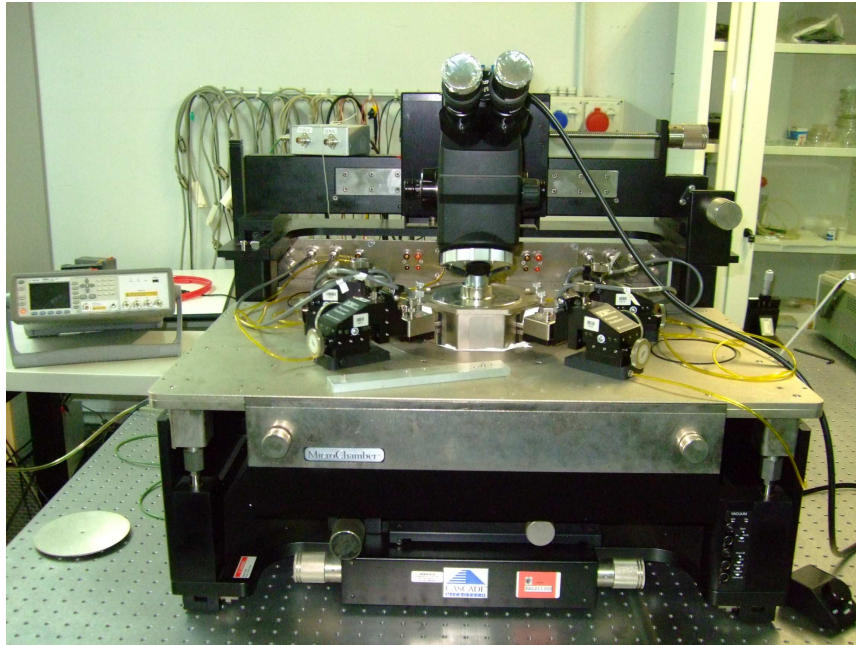


Fig. 3.9 Probe station Summit 11000 della Cascade Microtech

3.6 Risultati e discussione

Vengono adesso riportati i risultati delle misure tensione-corrente e di ammettenza dei prototipi di celle solari *p-i-n* in a:Si:H prodotte dalla *STMicroelectronics* con strutture circolari per la struttura 10-250-10.

3.6.1 Misure di corrente - tensione

Sono state misurate le curve I-V delle celle solari di valutare anche la eventuale presenza di variazioni delle caratteristiche con il diametro del *pad*. Sono stati scartati i campioni anomali (corrente inversa elevata (maggiore di 10^{-5} mA/cm^2) e comportamento non rettificante). In Fig. 3.10 Si nota un'alta densità di corrente (J) inversa di saturazione ($J_0 > 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$), che per celle solari in a-Si:H con buone prestazioni sono generalmente $< 10^{-8} \text{ mA/cm}^2$. Inoltre si nota una dispersione consistente dei valori di J_0 . Le curve tensione corrente mostrano inoltre un valore minimo della corrente per tensioni non nulle ($\cong 100 \text{ mV}$), che si può ipotizzare

dovuto alla presenza di cariche fisse. In Fig. 3.11 sono mostrati i fattori di idealità calcolati dalle curve I-V misurate delle celle solari

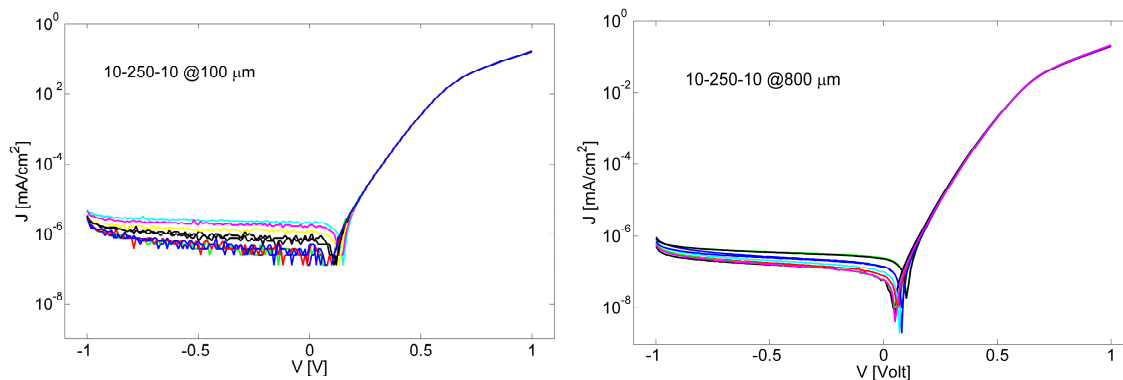


Fig. 3.10 Curve J-V delle celle solari *p-i-n* in a-Si:H per strutture circolari con diametri di 100 e 800 μm

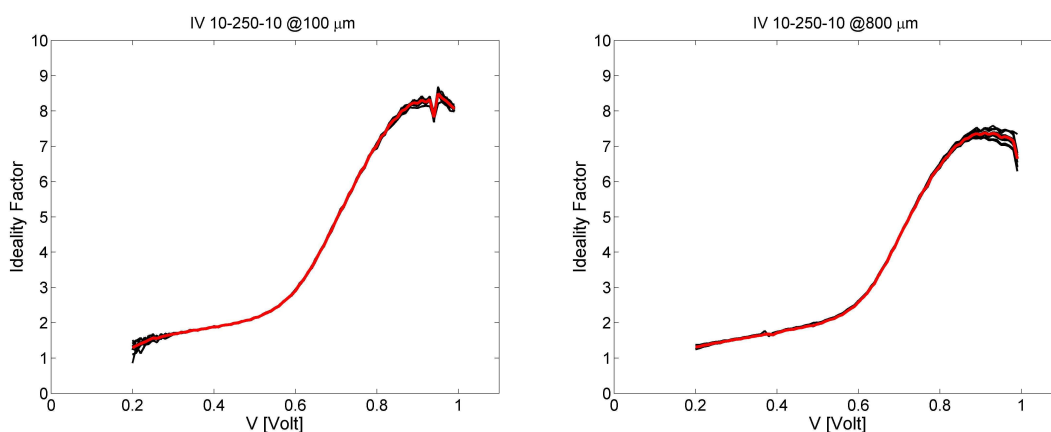


Fig. 3.11 Fattore di idealità delle celle solari *p-i-n* in a-Si:H per strutture circolari con diametri di 100 e 800 μm

Nel *range* di tensione diretta tra 0.20 V e 0.60 V, si ha un fattore di idealità crescente da valori prossimi a 1 fino a 2. Si passa quindi da un regime diffusivo a bassa tensione a uno in cui prevale la corrente di ricombinazione. La corrente di ricombinazione è la somma del contributo del *bulk layer* e di quello degli stati di interfaccia. A 0.6 V si ha un innalzamento della rapidità di crescita del fattore di idealità, probabilmente dovuto al superamento delle due barriere presenti in una cella solare e quindi dovute rispettivamente all'interfacce $p^+ - i$ e $n^+ - i$ ciascuna pari a circa metà della tensione di *built-in* [18]. Quindi si presume un valore V_{bi} di almeno 0.60V

A tensioni maggiori interviene un regime di doppia iniezione, con valori di η elevati, in cui si osserva un andamento a legge di potenza $J \propto V^m$. In questo regime il valore della corrente dipende dal rapporto tra la mobilità degli elettroni e quella delle lacune. In particolare m aumenta aumentando il valore di tale rapporto [18]. Il fattore di idealità è sensibile alla densità degli stati nella banda proibita, e in particolare aumenta all'aumentare di questi ultimi [19]. I bassi valori di V_{bi} delle strutture esaminate indicano bassi valori di drogaggio effettivo degli strati drogati p ed n ($< 10^{17} \text{cm}^{-3}$) [19]. Si nota, infine, una debole dipendenza della corrente inversa J_0 dall'area dei pad . In particolare J_0 aumenta al diminuire dell'area, probabilmente dovuto alla presenza di corrente di dispersione laterale, mentre per alti valore di tensione diretta non si nota una variazione della densità di corrente con l'area, quindi l'effetto della resistenza serie dovuto al TCO non risulta apprezzabile per diametri fino a $1600 \mu\text{m}$ come mostrato in Fig. 3.12.

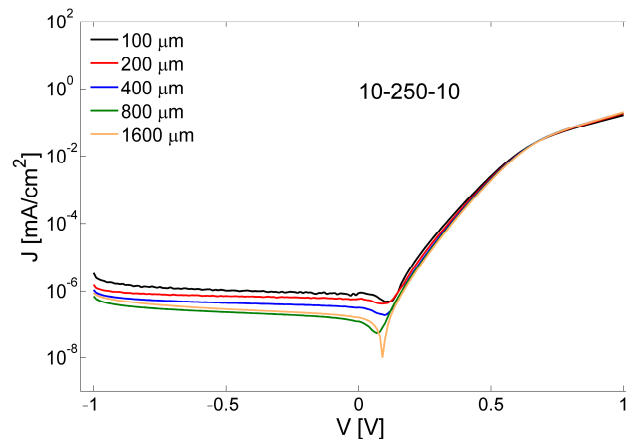


Fig. 3.12 Curve J-V medie misurate per celle solari a geometria circolare a differenti diametri per la geometria 10-250-10

3.6.2 Misure di ammettenza

Sono state eseguite misure di capacità (C-V) e conduttanza (G-V) al variare della tensione nel range [-1.0, 1.0] V e a frequenza fissa. La frequenza minima è stata scelta in funzione della dimensione del pad : 200 Hz ($100 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$), 130 Hz ($400 \mu\text{m}$), 30 Hz ($800 \mu\text{m} - 6400 \mu\text{m}$). Il limite dipende dal valore della capacità che è

inversamente proporzionale all'area del *pad*. La frequenza massima usata è 1 MHz e l'ampiezza del segnale *a.c.* è pari a 30 mV.

In Fig. 3.13 sono mostrate le curve C-V per i vari diametri a diverse frequenze. La capacità per unità di area risulta costante in polarizzazione inversa e fino al valore di tensione pari a circa 0.45 V. Il valore ottenuto di capacità è pari a circa 40 nF/cm^2 ed è indipendente dalla frequenza. A tensioni maggiori di 0.45 V circa la capacità cresce (capacità di diffusione) ed ha un comportamento dispersivo con la frequenza. In particolare, la capacità ad alti valori della tensione diretta diminuisce all'aumentare della frequenza fino a raggiungere il valore che assume in polarizzazione inversa

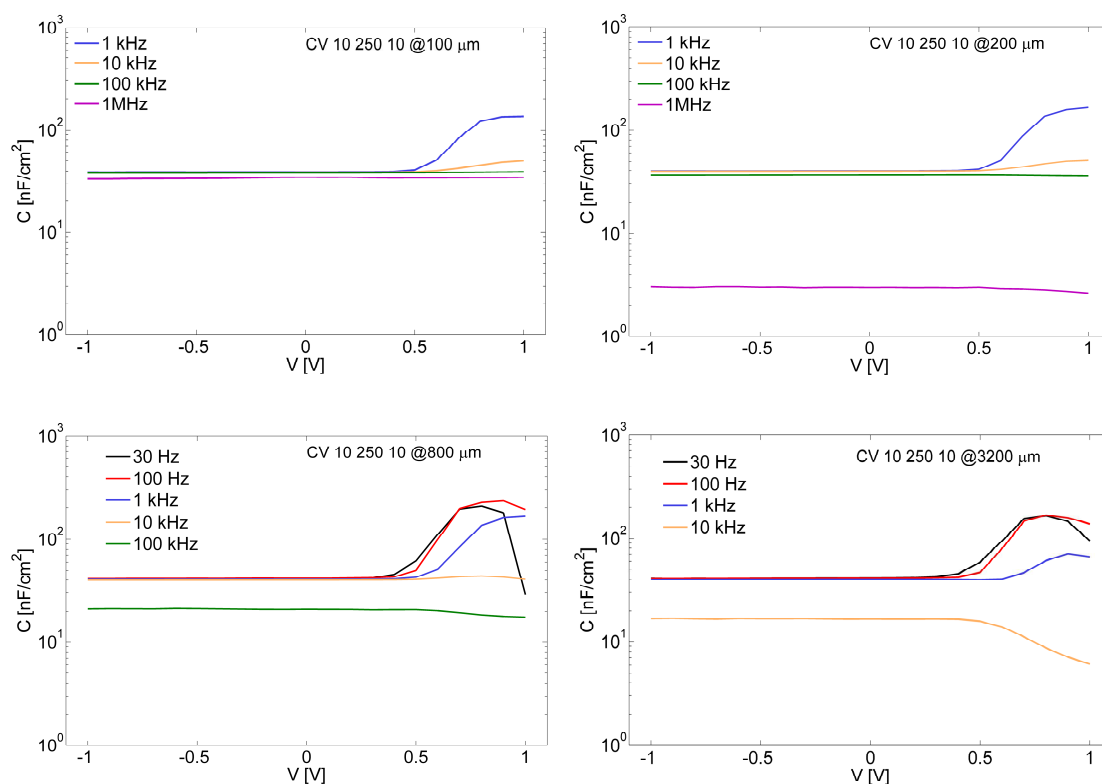


Fig. 3.13 Curve C-V delle celle solari a varie frequenze e per i diametri dei *pad* 100, 200, 800 e 3200 μm per la geometria 10-250-10

Si nota, ad alte frequenze, una dipendenza del valore della capacità per unità di area dall'area del *pad*. In particolare si ha una diminuzione della capacità ad alta frequenza, la cui frequenza di taglio diminuisce all'aumentare dell'area. Per

$d = 250\text{nm}$ il valore della capacità dovuto allo strato intrinseco è $C_i = 42\text{nF}/\text{cm}^2$. Quindi si evince che in polarizzazione inversa prevale la capacità dello strato intrinseco. Ciò è dovuto al fatto che le ampiezze delle zone di svuotamento delle due giunzioni $p-i$ ed $i-n$ si mantengono piccole rispetto a d spessore dell'intrinseco. La capacità dello strato intrinseco essendo connessa in serie a quelle dovute alle due giunzioni con gli strati drogati pone un limite alla misura delle capacità associate ai difetti presenti nel a-Si:H.

In Fig. 3.14 sono mostrate le curve di conduttanza al variare della tensione e della frequenza per un campione di 100 e di 800 μm . Si nota come la conduttanza rimanga costante fino al valore di circa +0.4 V, superato il quale la conduttanza aumenta con la tensione. All'aumentare della frequenza la conduttanza aumenta sia in polarizzazione inversa che in diretta fino a raggiungere un valore indipendente dalla tensione. A basse frequenze la conduttanza tende al valore misurato della conduttanza differenziale statica G_{dc} . Si nota inoltre che la conduttanza in polarizzazione inversa non dipende sensibilmente dalla tensione, ma dipende invece dalla frequenza approssimativamente con legge quadratica. Per i *pad* più grandi vi è un effetto *plateau* ad alta frequenza in corrispondenza dell'abbassamento del valore di capacità.

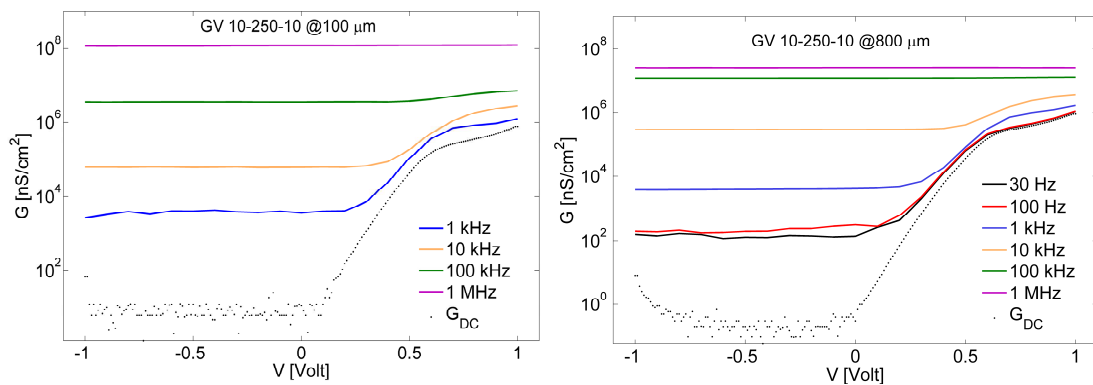


Fig. 3.14 Curve G-V delle celle solari a varie frequenze e per i diametri dei *pad* 100 e 800 μm

Per evidenziare la presenza di perdite dovute a centri trappola si è analizzato l'andamento di $(G - G_{dc})/\omega$ al variare della frequenza. La presenza di massimi è di

solito associata ai valori della costante di tempo τ delle trappole. Informazione analoga si ottiene dai grafici $\omega dC/d\omega$ al variare della frequenza.

In Fig. 3.15 sono mostrate le curve della conduttanza differenziale rapportata alla frequenza angolare misurata per $V=-1V$, $-0.5 V$ e $0 V$, per i vari diametri delle celle solari $200, 400, 800$ e $3200 \mu m$. Dai grafici si nota la presenza di un picco della G/ω solamente per i *p-i-n* con diametro maggiore di $400 \mu m$.

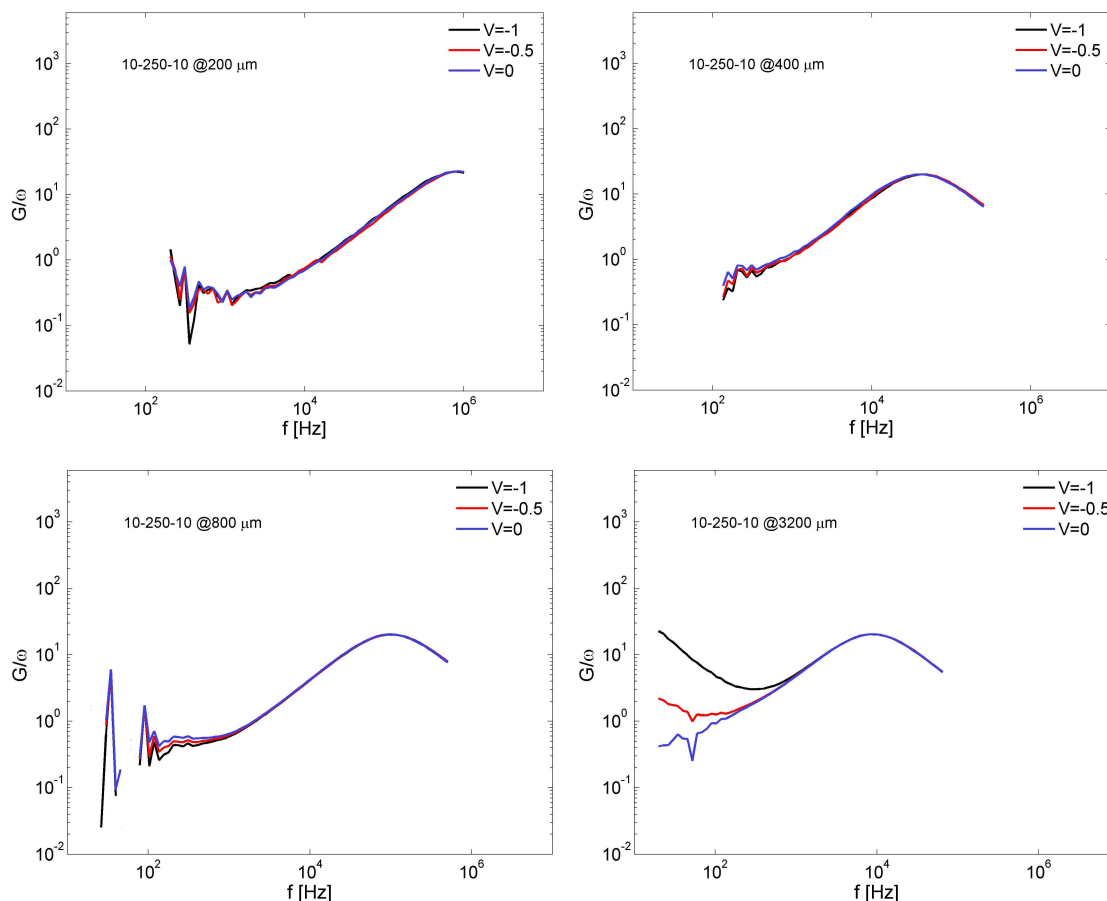


Fig. 3.15 Curve di G/ω in funzione della frequenza per diversi valori della tensione ($V=-1, -0.5, 0 V$) in polarizzazione inversa e per un diametro dei *pad* delle celle solari di $200, 400, 800, 3200 \mu m$

In Fig. 3.16 sono mostrate le curve di $\omega dC/d\omega$ misurata per $V=-1V$, $-0.5 V$ e $0 V$, per i diametri delle celle solari $200, 400, 800, 3200 \mu m$. Dai grafici si nota la presenza di un picco della $\omega dC/d\omega$ solamente per i *p-i-n* con diametro maggiore di $400 \mu m$ e corrisponde al picco osservato nelle curve di G/ω . Tale effetto si manifesta nella capacità per unità di area causando il *cut-off* a frequenze elevate che dipende dall'area della cella solare. Inoltre questo effetto non è imputabile a difetti dovuti a

trappole presenti nel a-Si:H, infatti nel qual caso l'andamento delle conduttanze e delle capacità per unità di area non dipenderebbero dal diametro del *pad*. Tale effetto è presumibilmente dovuto alla assenza di metallizzazioni per contattare il dispositivo e all'utilizzo del TCO, e quindi di un semiconduttore con conducibilità inferiore rispetto a quella dei metalli, come elettrodo.

Qualitativamente il fenomeno si può spiegare considerando che il segnale *a.c.* subisce un ritardo di fase quando si propaga lungo il TCO. Tale ritardo diventa più consistente alle alte frequenze ed è quindi proporzionale all'area della cella solare.

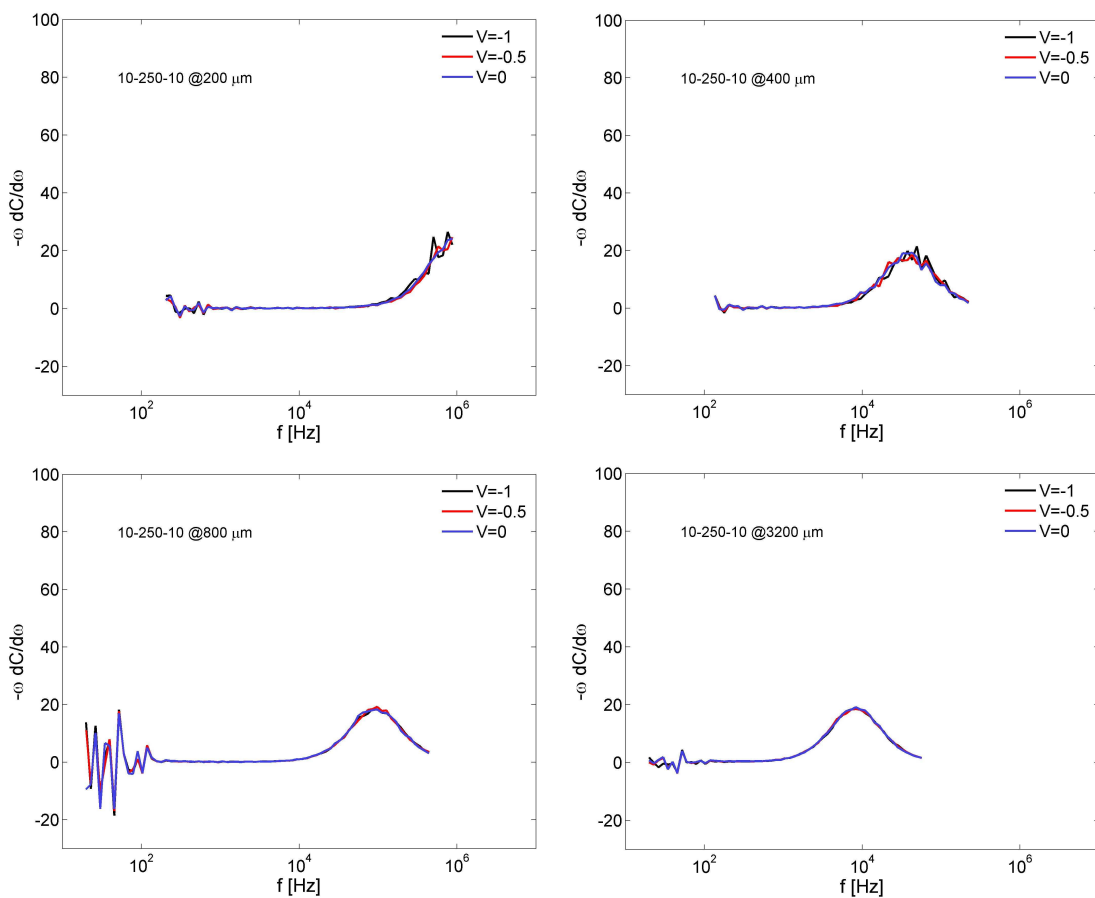


Fig. 3.16 Curve di $\omega dC/d\omega$ in funzione della frequenza ω per diversi valori della tensione ($V=-1,-0.5, 0$ V) in polarizzazione inversa e per un diametro dei *pad* delle celle solari di 200, 400, 800, 3200 μm

Infine è stato ricavato il valore della tensione di *built-in* V_{bi} utilizzando la procedura riportata in [20] (metodo dell'intercetta che sarà descritto nel capitolo 6). Dalla curva $1/C^2$ versus V è stata stimata la pendenza nella zona dove vi è una

relazione lineare tra le due variabili. La V_{bi} è la tensione in cui tale retta interseca l'asse V. Si è ottenuto il valore $V_{bi} = (0.770 \pm 0.007) \text{ V}$ alla frequenza di 1 kHz. Per le curve C-V misurate a differenti frequenze si è ottenuto un valore di V_{bi} diverso, ma con differenze contenute entro 100 mV.

3.7 Confronto I-V celle solari con spessori differenti

Le celle solari studiate durante la tesi sono formate da differenti spessori, in particolare sono stati studiate le celle solari 10-250-10 , 20-250-20 ed il 20-125-20. in Fig. 3.17 sono mostrate le curve al buio per un diametro di 200 μm . Si nota come la corrente per il 20-250-20 sia meno affetta da *leakage* e in polarizzazione diretta mantiene un comportamento ideale fino ad una tensione di 0.9 V stando a significare minore effetto di resistenza serie rispetto alle altre strutture. Per tale motivo nelle analisi successive faremo riferimento solo al campione 20-250-20 in quanto più performante rispetto alle altre strutture.

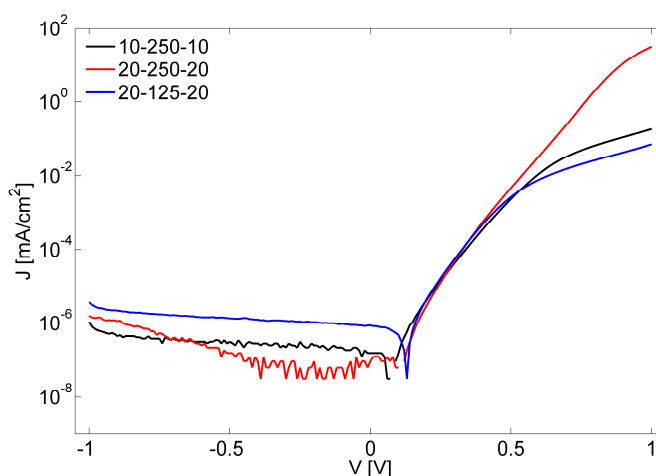


Fig. 3.17 Confronto delle curve al buio per diverse strutture di celle solari a geometria circolare con diametro 200 μm

3.8 Conclusioni

In questo capitolo è stata presentata la caratterizzazione elettrica dei prototipi di celle solari a diodo *p-i-n* e a film sottile in silicio amorfo idrogenato, prodotte dalla *STMicronics* di Catania. Le prestazioni di queste strutture sotto illuminazione, caratterizzate dalla *STMicronics* in termini di efficienza, *fill-factor*, corrente di cortocircuito e tensione di circuito aperto, richiedono ancora il miglioramento della progettazione delle strutture e dei processi tecnologici utilizzati. La caratterizzazione presentata, basata su misure elettriche senza illuminazione e alternative a quelle effettuate dalla *STMicronics*, è stata finalizzata principalmente per acquisire una comprensione approfondita e diretta sul funzionamento elettrico di questa tipologia di celle solari.

Dall'analisi delle curve I-V è emerso che le celle solari hanno un'alta corrente inversa di saturazione ($> 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$), alti valori del fattore di idealità del diodo e un basso valore della tensione di *built-in* ($\approx 0.77 \text{ V}$), che indicano sia la presenza di un'elevata concentrazione di difetti che una ridotta attivazione del drogante. L'analisi delle misure di ammettenza, usata principalmente per verificare la possibilità di usarla come mezzo diagnostico sulla qualità dei materiali e delle interfacce utilizzate, ha rilevato che la capacità, dovuta allo strato intrinseco del diodo *p-i-n* a temperatura ambiente, maschera i contributi alla capacità delle zone di svuotamento e dei difetti.

Tali analisi hanno inoltre mostrato una incongruenza che ha messo in luce effetti dovuti alla natura distribuita del TCO su questo tipo di misure, che non erano state finora evidenziate. In particolare la dipendenza delle misure di ammettenza per unità di area dall'area della cella solare e la presenza di una frequenza di taglio dipendente dall'area della cella solare permettono di escludere che siano dovuti a difetti. Questo problema è stato affrontato e risolto ed è l'oggetto del capitolo successivo.

Infine è stato eseguito un confronto tra le I-V di differenti strutture che hanno evidenziato come la struttura 20-250-20 sia la più performante e la meno affetta dagli effetti venuti alla luce dalle misure di ammettenza e di corrente. Per tale motivo si è deciso di continuare a utilizzare questa tipologia di struttura per le analisi e le misure eseguite successivamente e presentate nei prossimi capitoli.

3.9 Riferimenti Bibliografici

- [1] J. Meier, J. Spitznagel, U. Kroll, C. Bucher, S. Fay, T. Moriarty, A. Shah, “*Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells*”, *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 518–524.
- [2] R. Gordon, “*Criteria for choosing transparent Conductors*”, *MRS Bulletin*.
- [3] A. Luque, S. Hegedus, “*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*”, Wiley Interscience, 2003.
- [4] S. M. Sze, “*Physics of Semiconductor Devices*”, 2nd edition, Wiley Interscience, 1981
- [5] P.A. Basore and D.A. Clugston, “*PCID version for windows: from analysis to design*”, *IEEE 25th PVSC*; May 13-17, (1996), 377.
- [6] A. Aberle, S.R. Wenham, M.A. Green, “*A New Method for Accurate Measurement of the Lumped Series Resistance of Solar Cells*”, *Conference Record, 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Louisville, May, 1993*, pp. 133-139.
- [7] D. Caputo, U. Forghieri, F. Palma, “*Low-temperature admittance measurement in thin film amorphous silicon structures*”, *Journal of Applied Physics* 82 (2) (1997) 733–741.
- [8] A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, “*Capacitance spectroscopy of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells at forward bias and under illumination*”, *Applied Physics Letters* 90 (3) (2007) 034104.
- [9] D. Jousse, S. Deleonibus, “*Capacitance temperature analysis of midgap states in hydrogenated amorphous silicon*”, *Journal of Applied Physics* 54 (1983) 4001–4007.
- [10] D. Caputo, G. de Cesare, F. Irrera, F. Palma, M. Tucci, “*Characterization of intrinsic a-Si:H in p-i-n devices by capacitance measurements: Theory and experiments*”, *Journal of Applied Physics* 76 (1994) 3534–3541.
- [11] S. Hegedus, E. A. Fagen, “*Midgap states in a-Si:H and a-SiGe:H p-i-n solar cells and Schottky junctions by capacitance techniques*”, *Journal of Applied Physics* 71 (1992) 5941–5951

- [12] S. Hegedus, E. Fagen, “*Characterization of a-Si:H and a-SiGe:H p-i-n and Schottky junctions by admittance circuit modelling*”, *Electron Devices, IEEE Transactions on* 39 (10) (1992) 2368 –2376.
- [13] J. Szostak, B. Goldstein, “*Photovoltage profiling of hydrogenated amorphous Si solar cells*”, *Journal of Applied Physics* 56 (2) (1984) 522–530.
- [14] R.A. Street, “*Hydrogenated amorphous silicon*”, Cambridge University Press, 1991
- [15] G. Masini, F. Palma, M. Tucci, “*Spatially resolved trap spectroscopy in amorphous silicon solar cells*”, in: *Photovoltaic Specialists Conference, 1993., Conference Record of the Twenty Third IEEE*, 996 –1000, 1993.
- [16] A.S. Gudocskikh and J.P. Kleider, “*Capacitance Spectroscopy of amorphous / crystalline silicon heterojunction solar cells at forward bias and under illumination*” *Appl. Phys. Lett.* 90, (2007) 34104
- [17] *Agilent E4980A Precision LCR Meter Users Guide*, Agilent Technologies, 2006.
- [18] M. Hack, W. den Boer, “*A comparison of single- and doublecarrier injection in amorphous silicon alloys*”, *Journal of Applied Physics* 58 (1985) 1554.
- [19] U. Dutta, P. Chatterjee, “*The open circuit voltage in amorphous silicon p-i-n solar cells and its relationship to material, device and dark diode parameters*”, *Journal of Applied Physics* 96 (2004) 2261.
- [20] Kazuhiro Oyama, Sung-Gi Ri, Hiromitsu Kato, Masahiko Ogura, Toshiharu Makino, Daisuke Takeuchi, Norio Tokuda, Hideyo Okushi, and Satoshi Yamasaki, “*High performance of diamond p⁺-i-n⁺ junction diode fabricated using heavily doped p⁺ and n⁺ layers*”, *Appl. Phys. Lett.* 94, 152109 (2009).

CAPITOLO 4

***EFFETTI DELL'OSSIDO CONDUTTIVO
TRASPARENTE SUI PARAMETRI ELETTRICI
DI UNA CELLA SOLARE***

In questo capitolo viene studiato l'impatto dell'ossido conduttivo trasparente sulle misure di ammettenza delle celle solari in silicio amorfo idrogenato. Le misure eseguite sui campioni di celle solari, mostrati nel capitolo precedente, hanno rivelato la dipendenza dell'ammettenza per unità di area dall'area della cella solare. Verrà dimostrato che questo effetto è dovuto alla resistività del TCO, che sebbene bassa risulta essere qualche ordine di grandezza maggiore rispetto a quella di un metallo.

Sono stati sviluppati dei modelli a linea di trasmissione per la geometria circolare e a *strip* che riproducono gli effetti della resistenza distribuita del TCO sull'ammettenza misurata della cella solare. Tali modelli forniscono inoltre una stima della lunghezza critica della cella solare superata la quale gli effetti del TCO sull'ammettenza non sono più trascurabili.

Il modello a linea di trasmissione permette anche di valutare la resistenza serie parassita utilizzata nel modello a diodo di una cella solare.

4.1 L'impedenza di strato dell'ossido conduttivo trasparente

Le celle solari in silicio amorfo idrogenato caratterizzate sono state presentate nel precedente capitolo. Le misure di ammettenza sono state eseguite sia su strutture circolari sia su strutture *strip*. I campioni caratterizzati hanno uno spessore della zona drogata di 20 nm (20-250-20) in quanto più performanti rispetto alle altre strutture proposte (10-250-10 e 20-125-20).

Per investigare gli effetti del TCO sull'ammettenza della cella solare è stata misurata l'impedenza di strato dei due tipi di TCO utilizzati nelle celle solari. Le misure di impedenza di strato $Z_{sh} = R_{sh} + jX_{sh} [\Omega/sq]$, dove j è l'unità immaginaria, misurata sui due tipi di TCO utilizzati, sono state effettuate presso il dipartimento di Fisica utilizzando lo LCR 4980A della *Agilent* nella configurazione 4TP, che consente di estendere il *range* di misura al disotto di 1Ω [1].

In Fig. 4.1 è mostrata la resistenza di strato e in Fig. 4.2 la reattanza di strato del TCO di tipo *Asahi* e di quello realizzato dalla *STMicroelectronics*. Si nota che la resistenza per basse frequenze del TCO *Asahi* ($\text{SnO}_2:\text{F}$) sia pari a $7 \Omega/sq$ ed è inferiore a quella del TCO ST ($\text{ZnO}:\text{Al}$) pari a $12 \Omega/sq$.

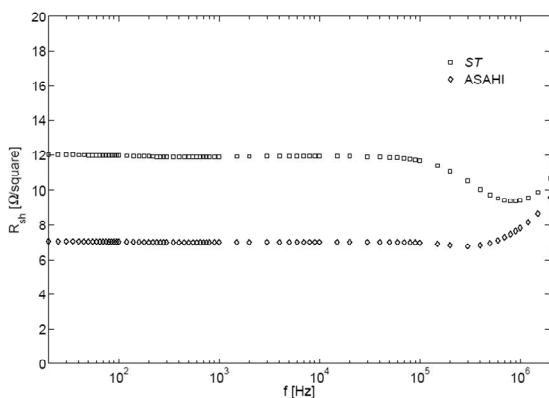


Fig. 4.1 Resistenza di strato dei TCO usati al variare della frequenza

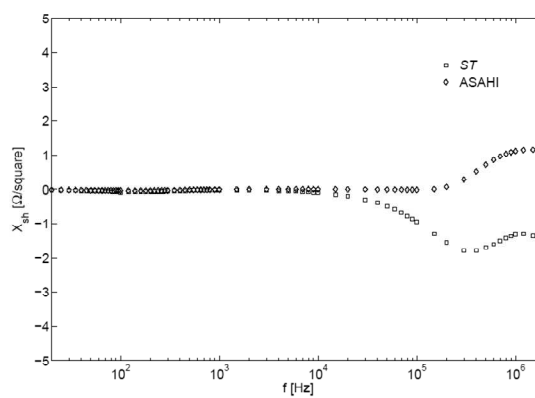


Fig. 4.2 Reattanza di strato dei TCO usati al variare della frequenza

L'impedenza di strato Z_{sh} di un sottile strato conduttore di spessore t e resistività ρ posto su un substrato con resistività molto maggiore di ρ è data da [2]:

$$Z_{sh} = (1 + j) \frac{\rho}{\delta} \coth(t\tau) \quad (4.1)$$

dove $\tau = (1 + j)/\delta$, $\delta = \sqrt{\rho/\pi f \mu}$ è la profondità di penetrazione (*skin depth*), f la frequenza e μ la permeabilità magnetica. La (4.1) può essere approssimata nei seguenti casi: 1) $t \ll \delta$ e 2) $t \gg \delta$.

Nel nostro caso l'ossido di zinco ha uno spessore del *layer* di 800 nm e una resistività di $3 \cdot 10^{-3} \Omega cm$ quindi $\delta = 930 \mu m$ ad 1 MHz. Di conseguenza è possibile approssimare $\coth(t\tau) \cong 1/t\tau$. L'impedenza di strato di entrambi i TCO può essere approssimata con la resistenza di strato, ovvero $Z_{sh} \cong R_{sh} = \rho/t$.

La reattanza misurata per entrambi i TCO è nulla a basse frequenze e per il TCO *Asahi* diventa induttiva per una frequenza superiore a 200 kHz, la reattanza del TCO *ST* diventa invece di tipo capacitiva per frequenze superiori a 20 kHz. La reattanza comunque molto bassa ed inferiore a circa $2 \Omega/sq$ sull'intero *range* di frequenze usate.

4.2 Modelli a linea di trasmissione

In questo paragrafo vengono presentati due modelli a linea di trasmissione che consentono di simulare gli effetti della natura distribuita della impedenza del TCO sull'ammettenza per unità di area misurata per la cella solare *p-i-n* $Y_{cell} [S/m^2]$, uno valido per la geometria a *strip* l'altro per quella circolare.

4.2.1 Modello a strip [3]

Una cella solare di lunghezza L e di larghezza W viene modellizzata con un numero infinito di celle elementari, ciascuna costituita dalla impedenze serie del TCO per unità di lunghezza, $Z_{TCO,l} [\Omega \cdot m]$ e dalla ammettenza parallelo per unità di lunghezza del diodo *p-i-n*, $Y_{PIN,l} [S/m]$.

La densità di corrente totale che fluisce nella cella è la somma di due componenti di corrente: quella trasversale J_T e quella laterale J_L . In Fig. 4.3 è mostrato lo

schema del modello a linea di trasmissione implementato. Siano I_0 e V_0 la corrente e la tensione rispettivamente applicate alla cella solare dallo LCR per misurarne l'ammettenza. Poiché lo spessore t del TCO è piccolo rispetto alla lunghezza L della cella possiamo trascurare le perdite nel TCO dovute alla componente trasversale della corrente.

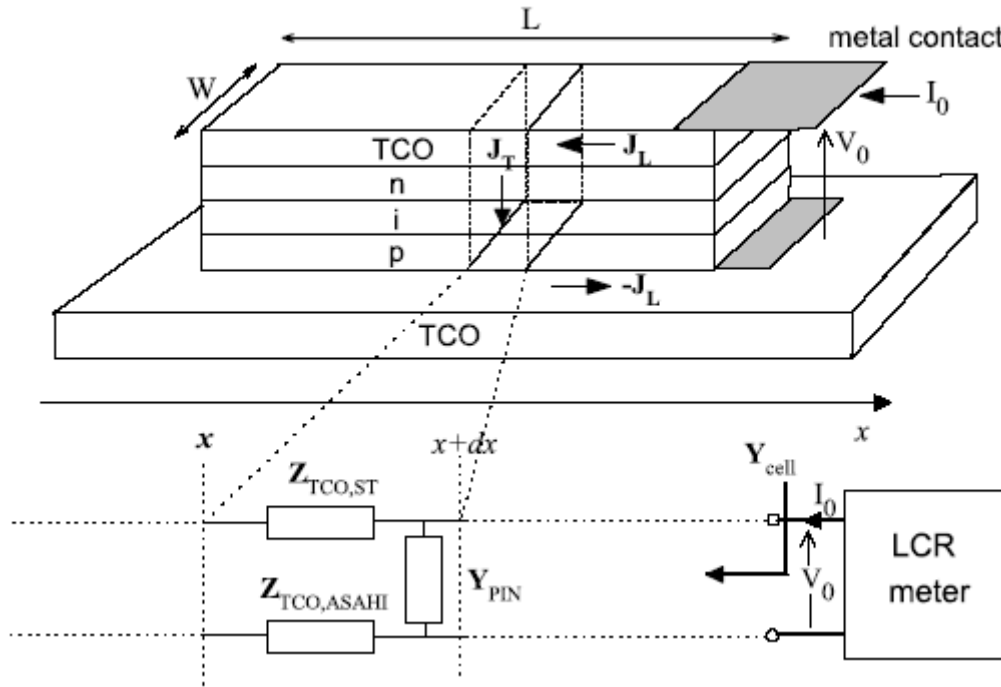


Fig. 4.3 Modello a linea di trasmissione di una cella solare con geometria *strip*

L'impedenza del TCO è la somma delle impedenze del TCO superiore e inferiore: $Z_{TCO,l} = Z_{ST,l} + Z_{ASAHI,l}$. Si deve esprimere l'ammettenza misurata Y_{cell} in funzione dell'impedenza del TCO Z_{sh} e di quella del diodo $p-i-n$ Z_{PIN} . Inoltre si ha che $Y_l = Y_{PIN} W [S/m]$, $Z_l = Z_{sh} / W [\Omega/m]$ e quindi l'ammettenza caratteristica e la costante di propagazione della linea sono $Y_0 = W \sqrt{Y_{PIN} / Z_{sh}} [S]$ e $\gamma = \sqrt{Y_{PIN} Z_{sh}} [m^{-1}]$ rispettivamente. Essendo la linea terminata con circuito aperto si ottiene la seguente espressione della l'ammettenza misurata:

$$Y_{cell} = \frac{1}{WL} Y_0 \tanh(\gamma L) \quad (4.2)$$

La (4.2) può essere approssimata nei seguenti casi:

- a) $\gamma \cdot L \ll 1$ è possibile approssimare $\tanh(\gamma L) \cong \gamma L$ ottenendo $Y_{cell} = Y_{PIN}$ per celle di piccole dimensioni l'ammittenza misurata corrisponde a quella del diodo *p-i-n*.
- b) $\gamma \cdot L \gg 1$, allora $Y_{cell} \cong \sqrt{Y_{PIN}/Z_{sh}}/L$, Quindi per grandi aree della cella solare l'ammittenza misurata dipende dall'impedenza di strato del TCO.

Nel caso in cui l'ammittenza del diodo sia prevalentemente capacitiva, come nel caso delle celle *p-i-n* in a-Si:H caratterizzate in polarizzazione inversa, e la lunghezza della L sia tale che risulti $\gamma \cdot L \gg 1$, la capacità misurata per unità d'area si può calcolare come

$$C_{cell} \cong \sqrt{C_{PIN}/2\omega Z_{sh}}/L \quad [F/m^2] \quad (4.3)$$

In questo caso si nota come la capacità misurata, oltre che dalla capacità del diodo *p-i-n*, dipenda anche dalla frequenza, dalla lunghezza L e dall'impedenza di strato del TCO.

Ad esempio, se $R_{sh} = 10 \Omega/sq$ e la capacità della cella è pari a $50 nF/cm^2$, alla frequenza di $1 MHz$ si ottengono i seguenti valori della capacità misurata $C_{cell} = 20 nF/cm^2$ e $40 nF/cm^2$ per $L=1.0 cm$ ed $L = 0.5 cm$ rispettivamente. Naturalmente la diminuzione della capacità misurata diventa più consistente all'aumentare della resistenza di strato.

Utilizzando le espressioni precedenti dell'ammittenza si può stimare il valore della lunghezza critica L_c definita come la lunghezza per cui l'effetto della natura distribuita del TCO inizia ad alterare il valore della capacità misurata:

$$L_c = 1/\sqrt{2\omega C_{PIN} R_{sh}}. \text{ Considerando l'esempio precedente si ha } L_c = 1 mm.$$

La resistenza serie in DC

Una applicazione di questo modello consiste nel calcolo della resistenza serie in DC della cella solare *p-i-n* con geometria a *strip*. Considerando il modello a linea di trasmissione a frequenza zero e indicando con $G_s = 1/\rho b$ la conduttanza per unità di area dovuta alle perdite negli strati *bulk* drogati e della cella solare, dove ρ e b sono

rispettivamente la resistività e lo spessore degli strati *bulk*, si ottiene la seguente espressione della resistenza serie della cella solare tenendo conto degli effetti del TCO e degli strati *bulk*:

$$R_s = L\sqrt{R_{sh}\rho b} \coth(\gamma L) \quad [\Omega cm^2] \quad (4.4)$$

dove $\gamma = \sqrt{R_{sh}/\rho b}$. Si nota che l'espressione della conduttanza G_s non include le perdite dovute alle interfacce tra ossido conduttivo e zone drogate. Questo modello inoltre assume che la corrente laterale varia esponenzialmente lungo il TCO.

Analogamente al caso dell'ammettenza l'(4.4) può essere approssimata nei seguenti casi:

- a) $\gamma L \ll 1$ è possibile approssimare $\tan(\gamma L) \cong \gamma L$ ottenendo $R_s \cong \rho b [\Omega cm^2]$. In questo caso R_s dipende dalla resistenza degli strati *bulk* e non dipende dalla lunghezza della *strip*. Nel caso in cui considerassimo anche il secondo termine dell'espansione di *Fourier* della *coth* allora si ottiene

$$R_s = \rho b + \frac{R_{sh}L^2}{3} [\Omega cm^2]$$

- b) $\gamma L \gg 1$ è possibile approssimare $\coth(x) \cong 1$ e la resistenza serie diventa:

$$R_s \approx L\sqrt{R_{sh}\rho b} \quad [\Omega cm^2].$$

La resistenza del TCO domina su quella degli strati *bulk* e R_s aumenta linearmente con L .

4.2.2 Modello circolare [4]

Il modello circolare a linea di trasmissione si applica a strutture circolari in cui il TCO riveste solamente un contatto della giunzione. Quindi non può essere applicata alle celle solari investigate in quanto il TCO riveste entrambi i contatti della cella *p-i-n*. Questo modello verrà applicato alle eterogiunzioni presentate nel capitolo 6.

Si suppone quindi una giunzione di forma cilindrica di raggio b e di ammettenza Y_j con un contatto metallico e l'altro con il TCO di spessore t e resistenza di strato R_{sh} . Il TCO è contattato elettricamente con un *pad* circolare metallico di raggio $a < b$ (che simula la punta di tungsteno utilizzata nella *probe station* per contattare i dispositivi). La cella elementare della linea di trasmissione consta di un cilindro di

raggio interno r ed esterno $r+dr$ ed è modellato come una resistenza e una ammettenza entrambe per unità di lunghezza: rispettivamente $R_{sh}/2\pi r$ ed $Y_j 2\pi r$.

Lo schema di questo modello è rappresentato in Fig. 4.4

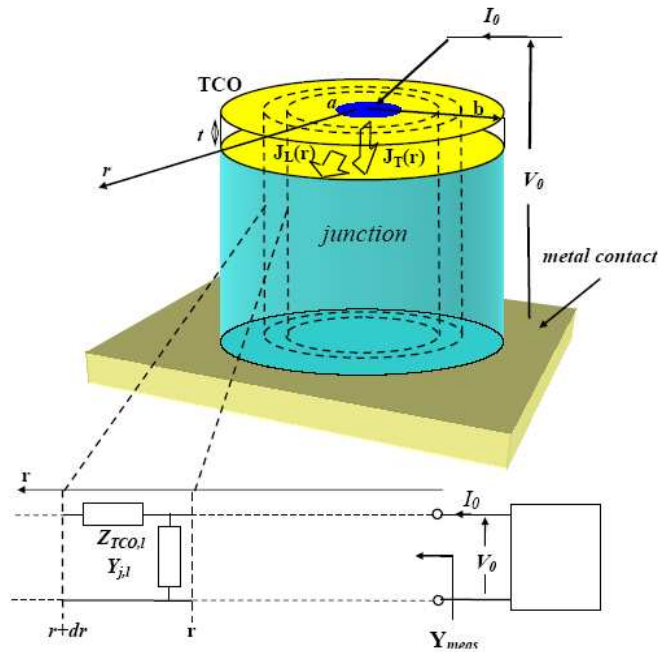


Fig. 4.4 Modello circolare a linea di trasmissione non uniforme

Risolvendo l'equazione dei telegrafisti si ottiene la seguente equazione differenziale per la tensione $V(r)$ lungo il layer di TCO: $V'' + V'/r - \gamma^2 V = 0$, dove $\gamma = \sqrt{Y_j R_{sh}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$. Tale equazione deve soddisfare appropriate condizioni al contorno. La corrente è composta da due componenti: una laterale J_L che passa attraverso il TCO e una trasversale J_T che attraversa la giunzione. La corrente laterale del TCO causa una diminuzione della tensione lungo la direzione r del tipo: $dV/dr = -\rho_{TCO} J_L$. La tensione applicata al TCO V_0 sarà costante per raggio $r \leq a$ perché non vi è l'effetto distribuito del TCO, invece man mano che ci si allontana dal raggio a la tensione decresce ed è nulla ai bordi del pad circolare. In definitiva le due condizioni al contorno utilizzate sono: $V(a) = V(0)$ e $dV/dr|_{r=b} = 0$. Inoltre la corrente laterale al bordo cioè quando $r = b$ è nulla. Quindi per calcolare la ammettenza misurata Y_{meas} si considera che l'intera corrente I_0 che proviene

dall'LCR verso il *probe* sia la somma della corrente trasversale che fluisce nel cilindro di raggio a e dalla corrente laterale cioè: $I_0 = J_L(a)2\pi a + J_T\pi a^2$ dove $J_T = Y_j V_0$.

Risolvendo l'equazione differenziale con le condizioni al contorno precedentemente individuate si determina l'espressione della ammettenza misurata:

$$Y_{meas} = Y_j \left[\left(\frac{a}{b} \right)^2 + \frac{2a}{b^2 \gamma} \frac{I_1(\gamma b)K_1(\gamma a) - I_1(\gamma a)K_1(\gamma b)}{I_0(\gamma a)K_1(\gamma b) + I_1(\gamma b)K_0(\gamma a)} \right] \quad (4.5)$$

dove I_n e K_n sono le funzioni di *Bessel* modificate e $a \leq b$. Quindi, quando il contatto metallico copre l'intera area dello strato di TCO cioè $a=b$ allora l'ammettenza misurata coincide con quella della giunzione $Y_{meas} = Y_j$, quando $a > b$. L'effetto del TCO si nota quando il raggio del dispositivo si approssima o è maggiore della lunghezza caratteristica $1/\gamma$. In particolare il prodotto tra l'inverso della lunghezza caratteristica γ e il raggio b è usato come fattore di merito per determinare la lunghezza del diametro oltre la quale si rileva l'effetto del TCO sulla ammettenza misurata.

In questo modello è possibile distinguere due casi:

- a) $\gamma b < 1$: il dispositivo è più piccolo della lunghezza caratteristica e quindi il termine in parentesi quadra della (4.5) tende ad assumere il valore 1.
- b) $\gamma b > 1$: l'ammettenza misurata è inferiore a quella della giunzione. Se la giunzione è una capacità senza perdite allora la lunghezza caratteristica è $\sqrt{1/\omega C_j R_{sh}}$, che diminuisce con la frequenza e con la resistività dello strato di TCO.

Quindi, in genere, a causa della natura distribuita del TCO, la capacità misurata C_{meas} diminuisce rispetto a quella della giunzione e tale effetto aumenta all'aumentare del diametro, della frequenza e della resistività del TCO. Con questo modello è possibile stimare la variazione della capacità misurata a causa della resistività del TCO al variare del raggio b .

4.3 Effetti dell'ossido conduttivo trasparente sull'ammettenza

Nel precedente capitolo sono state presentate i risultati delle misure di ammettenza dei prototipi di celle solari in a-Si:H che mostravano un'anomala dipendenza del valore dell'ammettenza per unità di area dall'area del campione di cella solare.

Nella Fig. 4.5 e' mostrata l'andamento capacità in funzione della frequenza delle celle solari *p-i-n* a-Si:H con geometria circolare polarizzate inversamente a -0.5 V per differenti valori del diametro. Le curve di G/ω per gli stessi casi sono mostrate in Fig. 4.6.

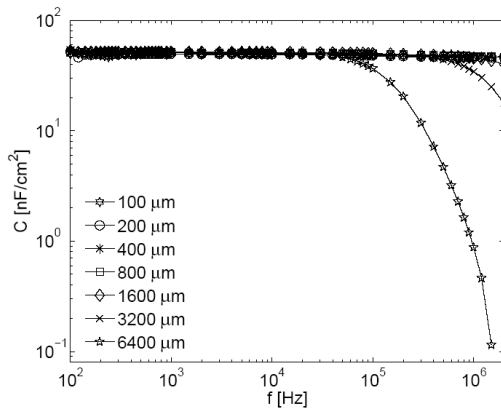


Fig. 4.5 Capacità in funzione della frequenza delle celle solari *p-i-n* a-Si:H con geometria circolare a -0.5 V

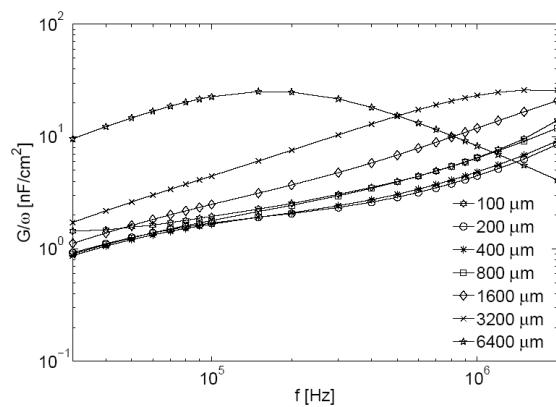


Fig. 4.6 Conduttanza normalizzata alla frequenza angolare in funzione della frequenza delle celle solari *p-i-n* a-Si:H con geometria circolare a -0.5 V

Si nota come la capacità a frequenze piccole sono sovrapposte mentre ad alte frequenze la capacità diminuisce per le celle solari con i diametri più grandi. Lo stesso effetto ha la sua controparte negli andamenti della conduttanza normalizzata G/ω che nel caso delle celle solari con diametro più piccolo non mostrano alcun picco e sono sovrapposte, mentre all'aumentare del diametro invece si evidenzia la presenza di un picco ad una determinata frequenza e tale valore di frequenza diminuisce con l'aumentare dell'area della cella. Questo effetto nel nostro caso non dipende dai difetti presenti nel dispositivo ma è un effetto circuitale dell'impedenza del TCO che si manifesta nelle celle solari con aree più grandi. Questi effetti si

notano pure per i campioni a geometria strip di cui abbiamo realizzato un modello a linea di trasmissione precedentemente spiegato e che qui applichiamo per dimostrare che l'effetto di diminuzione della capacità con il diametro è dovuta all'impedenza distribuita del TCO.

È stato implementato il modello a linea di trasmissione per simulare gli effetti osservati nell'ammettenza misurata in polarizzazione inversa per le struttura con geometria a *strip*. In particolare è stata estratta la capacità a bassa frequenza delle celle solari $C_{pin} = 50 \text{ nF/cm}^2$, dai campioni con lunghezze L piccole, in maniera tale che vengono trascurati gli effetti del TCO. C_{pin} è in serie con la conduttanza G_s che racchiude perdite degli strati *bulk* della cella solare.

In Fig. 4.7 sono mostrate le capacità in polarizzazione inversa delle celle solari misurate al variare della lunghezza L della cella e a tre differenti frequenze (10, 100 e 1000 kHz).

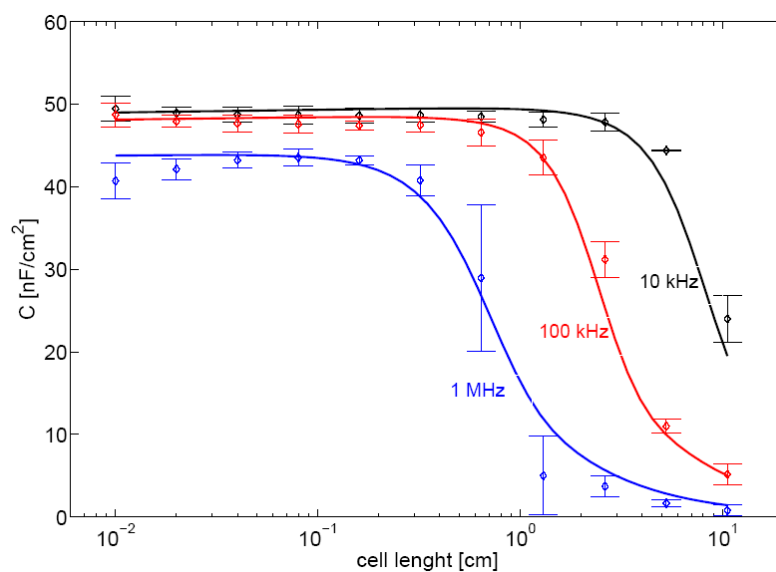


Fig. 4.7 Capacità misurata delle celle solari $p-i-n$ in $a\text{-Si:H}$ in polarizzazione inversa a -0.5 V , al variare della lunghezza della geometria *strip* (rombo) e curve calcolate usando il modello a linea di trasmissione (linea) a varie frequenze (10, 100 e 1000 kHz)

Dalla Fig. 4.7 si notano due effetti all'aumentare della frequenza: il primo consiste in un piccolo decremento della capacità con la frequenza per *strip* corte

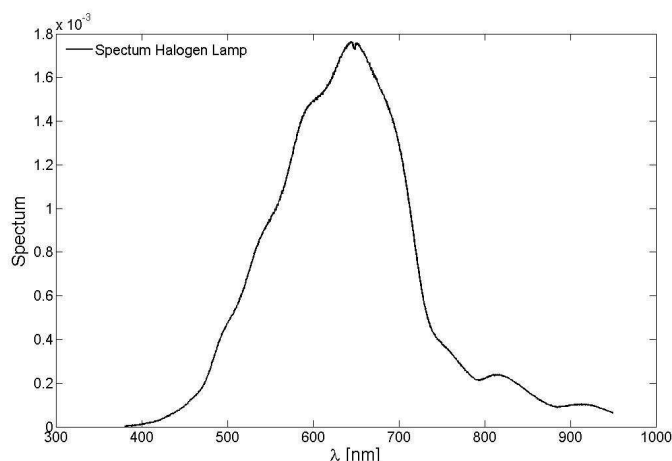
dovuto alla conduttanza G_s , il secondo invece più evidente avviene per le celle più lunghe ed è dovuto alla resistenza serie introdotta dal TCO. Le linee continue sono le curve determinate dal modello inserendo come impedenza di strato la somma delle resistenze di strato dei due TCO e trascurandone la reattanza cioè $Z_{sh} \approx R_{sh,ST} + R_{sh,ASAHI} = 12 + 7 = 19 \Omega/sq$ e un valore del parametro di *fitting* $G_s = 1.0 S/cm^2$. Il modello implementato spiega bene l'andamento delle curve misurate al variare della frequenza e della lunghezza della *strip*. La dipendenza dalla frequenza sopra 100 kHz della parte reale ed immaginaria dell'impedenza di strato è stata modellata con un *fit* a legge di potenza dei valori misurati. In realtà l'effetto della reattanza sul valore della capacità misurata incide poco.

Dal modello a linea di trasmissione è stata inoltre stimata la lunghezza critica oltre la quale inizia a farsi sentire l'effetto del TCO. Nel caso di celle solari a geometria *strip* con $C_{PIN} = 50 nF/cm^2$ e $R_{sh} = 19 \Omega/sq$, si ottengono valori di L_c di 4.1, 1.3 e 0.4 cm rispettivamente alle frequenze di 10, 100 e 1000 kHz, che approssimano bene i valori simulati come si evince dalla Fig. 4.7.

4.4 Estrazione della resistenza parassita serie delle celle solari

4.4.1 Misure IV sotto illuminazione

Le misure sotto illuminazione sono state realizzate usando una lampada alogena di cui è stato misurato lo spettro mostrato in Fig. 4.8 e un fotodiodo 1'818-9L della Newport. In base alla *responsivity* $R [mA/W]$ del fotodiodo e alla corrente che percorre la lampada è stato possibile risalire alla potenza S in mW/cm^2 totale e come mostrato in Tabella 4.1. È stato associato ad ogni valore di corrente un corrispettivo valore di densità di potenza spettrale: $S = 10^3 S_n I / R [mW/cm^2]$, dove S_n è lo spettro normalizzato.



$S [mW/cm^2]$	$I [\mu A]$
10	6,0
50	29,9
80	47,8
100	59,7
120	71,7
150	89,6

Fig. 4.8 Spettro della lampada alogena usata per le misure sotto illuminazione delle celle solari studiate

Tabella 4.1 Caratteristica corrente - densità di potenza spettrale della lampada alogena usata

In Fig. 4.9 è mostrata un esempio di riproducibilità delle curve J-V illuminando la cella solare dal lato *p* con una potenza incidente di $100 mW/cm^2$ per vari *pad* appartenenti a vari *die* con geometria *strip* di lunghezza $200 \mu m$ e $10.5 cm$. Tale caratterizzazione è stata eseguita per tutte le geometrie *strip*. Le curve mostrano buona riproducibilità e hanno una corrente di corto circuito che passa da 8 a $3 mA/cm^2$ e una V_{oc} costante di $0.7 V$.

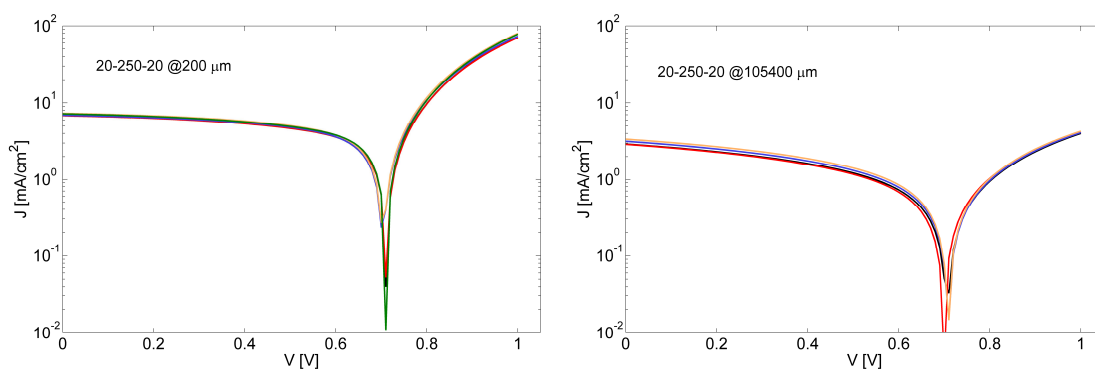


Fig. 4.9 Misura di J-V sotto illuminazione di $100 mW/cm^2$ per differenti *die* e *pad* a geometria *strip* di lunghezza $200 \mu m$ e $10.5 cm$

Un confronto tipico tra le misure di corrente al buio (rossa) e sotto illuminazione (nera) per un campione di cella solare è mostrata in Fig. 4.10 per una cella solare *p-i-n* (20-250-20) a geometria *strip* di lunghezza di $1600 \mu m$. In Fig. 4.11 è mostrato

un esempio di curve J-V sotto illuminazione con differenti potenze spettrali e cioè 70, 100 e 130 mW/cm^2 per un pad a geometria *strip* di lunghezza 400 μm . Si nota come la corrente sotto illuminazione dipenda dalla potenza spettrale incidente in quanto maggiore è la potenza incidente maggiore è il numero di fotoportatori generati.

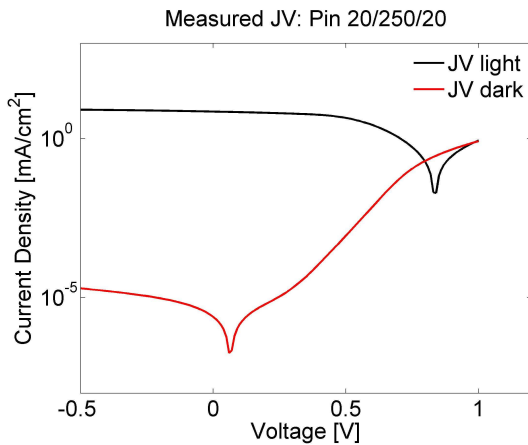


Fig. 4.10 Confronto curva misurata in *dark* (rossa) e sotto illuminazione (nera) di una cella solare *p-i-n* 20-250-20 a geometria *strip* con lunghezza 1600 μm

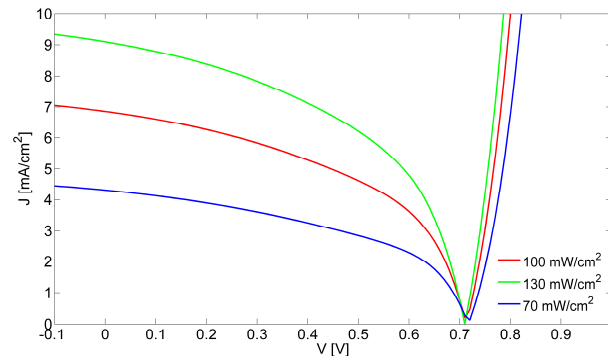


Fig. 4.11 Confronto tra le J-V misurate sotto differenti illuminazioni nel caso di celle solari a geometria *strip* di lunghezza 400 μm

4.4.2 Metodi per determinare la resistenza serie al buio e sotto illuminazione

Tutti i principali parametri di una cella solare come la corrente di corto circuito, la tensione di circuito aperto, il *fill factor*, la potenza massima e l'efficienza di conversione sono funzioni decrescenti della resistenza serie. Quindi è necessario cercare di minimizzare la resistenza serie per ridurre tutti i fattori che la possono aumentare. Esistono varie tecniche per determinare la resistenza serie di una cella solare. È possibile determinarla sotto varie condizioni: sotto illuminazione o al buio, in maniera statica o dinamica.

Bashahu e Habyarimana [5] hanno redatto un articolo in cui riassumono i metodi e i *setup* da utilizzare per la determinazione della resistenza serie nelle celle solari al buio. Un *review* più recente concentrato più in particolare sulla resistenza

serie sotto illuminazione è stato redatto da *Pysch et al.*[6]. In questo capitolo parleremo solo delle tecniche di determinazione della resistenza serie al buio e sotto illuminazione usate durante la tesi.

Misura resistenza serie al buio [5]

In questa tesi sono stati usati due metodi per determinare la resistenza serie al buio. Tutti i metodi considerano la temperatura fissa conosciuta.

Il primo è un metodo statico. La resistenza serie viene misurata come differenza tra la curva ideale, con indice di idealità pari a quello misurato nella zona ad alta tensione ($V > 0.4V$) e quella misurata. La resistenza serie è stata estratta alla tensione $V = 1V$ usando la seguente equazione:

$$R_s = \frac{q \cdot [\ln(I_{ideal}) - \ln(I_{meas})]}{nkT \cdot I_{meas}} \quad (4.6)$$

Un secondo metodo consiste nel calcolare la resistenza serie in modo dinamico imponendo un piccolo segnale *a.c.* quando il diodo è in polarizzazione diretta. Si determina la resistenza differenziale come derivata puntuale:

$$r_d = \frac{dV}{dI} = \frac{nkT}{qI_{meas}} + R_s \quad (4.7)$$

La resistenza serie si ottiene estrapolando tramite un *fitting* lineare della curva r_d vs $1/I_{meas}$ il valore per cui $1/I_{meas} \rightarrow 0$.

Naturalmente i due metodi presentati sono equivalenti.

Misura resistenza serie sotto illuminazione [6]

In questa tesi sono stati usati tre metodi per determinare la resistenza serie sotto illuminazione.

Il primo metodo che chiameremo *light-dark* si basa su due tipologie di misure: la J-V al buio e la I-V sotto l'illuminazione di 1 *sun*. Il metodo consiste nel determinare la corrente $I_{light,mpp}$ e la tensione $V_{light,mpp}$ per cui la curva I-V sotto illuminazione raggiunge il punto a massima potenza. Dopo si estrae il valore di tensione $V_{dark,mpp}$ della curva I-V al buio traslata della J_{sc} per cui si ha un valore di corrente pari a

$I_{light,mpp}$ come mostrato in Fig. 4.12. Allora la resistenza sotto illuminazione si può estrarre come:

$$R_{s,light} = \frac{V_{dark,mpp} - V_{light,mpp}}{|J_{mpp}|} \quad (4.8)$$

se si trascurano le perdite dovute alla resistenza serie al buio, oppure nel caso in cui se ne vuole tenere conto come

$$R_{s,light} = \frac{V_{dark,mpp} - V_{light,mpp} - (|J_{sc}| - |J_{mpp}|) \cdot R_{s,dark}}{|J_{mpp}|} \quad (4.9)$$

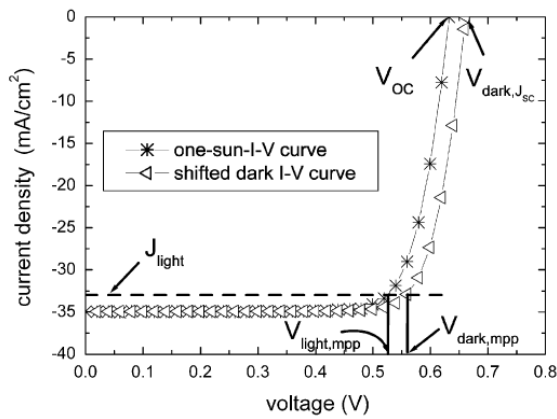


Fig. 4.12 Metodo per determinare la resistenza serie con il metodo "light-dark"

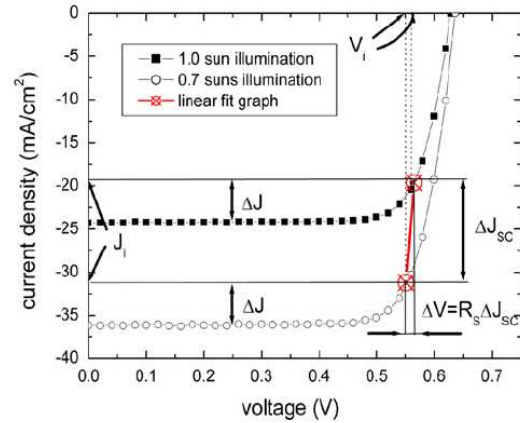


Fig. 4.13 Metodo per misurare la resistenza serie sotto illuminazione con il metodo "different illumination"

Il secondo metodo consiste nel misurare la resistenza sotto illuminazione utilizzando due o tre differenti intensità di illuminazione come mostrato in Fig. 4.13. Il metodo è indicato come "different illumination". Inizialmente si sceglie un valore ΔJ tale che J_i sia poco sopra il punto di massima potenza per la curva ad 1 sun e mantenendo lo stesso ΔJ , si determina il J_i ad un'altra illuminazione. Dal *fitting* lineare sui due punti ottenuti si determina la resistenza serie come:

$$R_{s,light} = \frac{\Delta V}{\Delta J_{sc}} \quad (4.10)$$

Naturalmente più punti e quindi più illuminazioni si hanno maggiore è la precisione sulla resistenza stimata.

Ultimo metodo consiste nel determinare la $R_{s,light}$ sotto l'illuminazione di 1 *sun* considerando l'approssimazione di "one diode model", si ottiene:

$$R_{s,light} = 2 \left(\frac{V_{oc}}{J_{sc}} - \frac{A}{J_{sc}^2} - \frac{V_T}{\eta J_{sc}} \right) \quad (4.11)$$

dove A è l'area sottesa dalla curva J-V sotto illuminazione. Tale metodo è stato indicato come "integral".

4.4.3 Risultati e confronto con il modello a linea

In Fig. 4.14 è mostrato il confronto tra la resistenza serie misurata (pallini) e la resistenza serie determinata dal modello a linea di trasmissione (linea nera) per geometrie *strip*.

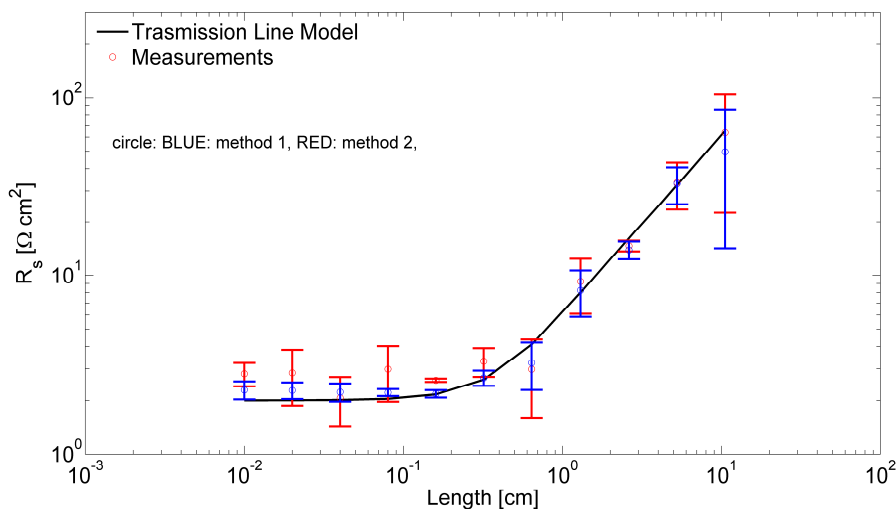


Fig. 4.14 Resistenza serie misurata (pallini) e determinata tramite il modello a linea di trasmissione (linea) al variare della lunghezza di una cella solare a geometria *strip*. I pallini rossi indica la resistenza serie determinata con il modello dinamico e quelli blu con il modello statico

I due set di colori associati alla resistenza serie misurata corrispondono ai due differenti metodi utilizzati per determinare la resistenza serie dalle curve I-V della cella solare al buio. In blu sono mostrati i valori della resistenza serie determinati con

il metodo statico e in rosso quelle determinate con il metodo dinamico tutte a temperatura ambiente. I valori del modello utilizzati per fittare i dati sperimentali consistono in una $\rho b = 2.2\Omega cm^2$ e una $R_{sh} = 19\Omega/sq$. Il valore di G_s ottenuto è di 0.45 contro 1.0 S/cm^2 trovato per le C-V, questa differenza è dovuta al fatto che la resistenza serie è stata determinata per tensione di polarizzazione diretta invece la capacità per tensioni di polarizzazione inversa e inoltre G_s include le perdite alle interfacce tra TCO e regioni drogate e quindi dipende anche da queste due giunzioni e quindi dalle barriere che tali giunzioni offrono [7].

Le resistenze serie sotto illuminazione sono state calcolate utilizzando i tre metodi precedentemente discussi cioè: *light-dark*, *different illumination* e *integral*, I valori ottenuti risultano maggiori rispetto alla resistenza serie misurata al buio come aspettato. La differenza di valori ottenuti è dovuta essenzialmente al diverso percorso della corrente nelle due diverse condizioni [8]. In Fig. 4.15 è mostrato un confronto tra la potenza di una cella solare di lunghezza 1600 μm e quella al buio traslata della J_{sc} . Vengono così ottenuti i parametri che servono per estrarre la $R_{s,light}$ con il metodo *light dark* dalla (4.9). In Fig. 4.11 invece sono mostrate un esempio di curve a differenti illuminazioni (70, 100 e 130 mW/cm^2) di celle solari di lunghezza 400 μm , ed usate per determinare la $R_{s,light}$ con il metodo *different illumination* e sfruttando la (4.10). La curve a 100 mW/cm^2 sono usate pure per determinare la $R_{s,light}$ con il metodo *integral*. In Fig. 4.16 sono mostrati i valori ottenuti a differenti lunghezze della cella solare a geometria *strip* della $R_{s,light}$ con i tre metodi usati. Si nota come la resistenza serie sotto illuminazione sia più grande di quella misurata al buio e per diametri piccoli varia da circa $2\Omega cm^2$ a circa $50\Omega cm^2$ come mostrato in Fig. 4.16. I colori differenti indicano i differenti metodi usati per determinare la resistenza serie sotto illuminazione, in particolare in rosso sono presentati i valori ottenuti applicando il metodo *light-dark*, in blu quelli ottenuti con il metodo *different illumination* nel caso di $\Delta J = 1.05(J_{sc,1sun} - J_{mpp,1sun})$ e per tre differenti illuminazioni cioè 70, 100 e 130 mW/cm^2 , in nero invece sono presentati i valori ottenuti con il metodo *integral* considerando l'indice di idealità pari a quello misurato.

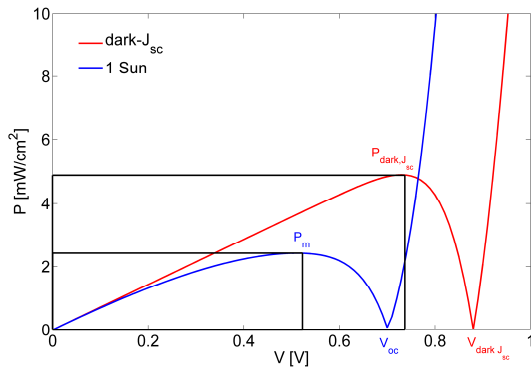


Fig. 4.15 Confronto tra la potenza della cella solare nel caso di lunghezza di 1600 μm e la potenza della curva misurata al buio e traslata della J_{sc}

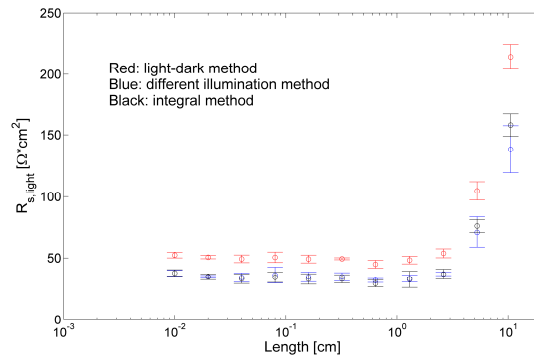


Fig. 4.16 Resistenze stimare con i metodi di *light-dark* (red), di *different illumination* (blue) e *integral* (black), al variare della lunghezza della cella solare per geometrie *strip*

Dalla Fig. 4.16 si notano piccole differenze nei valori ottenuti con i tre metodi usati, questo può essere dovuto all'accuratezza e robustezza del metodo [6].

Bisogna inoltre notare come la differenza tra resistenza serie sotto illuminazione e al buio tende a diminuire all'aumentare della lunghezza della cella solare, infatti si

passa da $\frac{R_{s,light}}{R_{s,dark}} \cong \frac{35}{2} \cong 18$ per piccole lunghezze a $\frac{R_{s,light}}{R_{s,dark}} \cong \frac{200}{70} \cong 3$ per 10.5 cm di

lunghezza. Quindi per grandi lunghezze la resistenza serie al buio tende a eguagliare quella sotto illuminazione, che risulta meno sensibile all'effetto della resistenza di strato del TCO.

4.5 Conclusioni

In questo capitolo è stato presentato lo studio dell'impatto dell'ossido conduttivo trasparente sulle misure di ammettenza delle celle solari in silicio amorfo idrogenato.

Inizialmente sono state misurate le impedenze di *sheet* del TCO *Asahi* ($\text{SnO}_2:\text{F}$) e del TCO *ST* ($\text{ZnO}:\text{Al}$) rispettivamente pari a $7 \Omega/\text{sq}$ e $12 \Omega/\text{sq}$. Dopo vengono presentati i modelli a linea di trasmissione a geometria *strip* e circolare. Tali modelli permettono di riprodurre gli effetti della natura distribuita della resistività dell'ossido

conduttivo trasparente sulla ammettenza misurata e, inoltre, sebbene siano stati applicati alle celle solari *p-i-n*, possono essere applicati ad altre tipologie di celle solari e dispositivi. In particolare tale effetto consiste nella diminuzione della capacità misurata all'aumentare della lunghezza della *strip* e della frequenza. La capacità a bassa frequenza delle celle solari per lunghezze di campioni L piccole e quindi nel caso in cui vengano trascurati gli effetti del TCO è pari a $50\text{nF}/\text{cm}^2$. Infine si sono fittate le curve di capacità al variare della lunghezza della *strip* e della frequenza utilizzando una conduttanza $G_s = 1.0\text{S}/\text{cm}^2$ e una impedenza del TCO pari alla somma delle resistenze di *sheet* misurate dei due TCO. Nel caso delle geometria *strip*, il modello permette di valutare la resistenza parassita serie R_s dovuta al TCO. Sono state eseguite quindi misure I-V al buio e sotto differenti illuminazioni al fine di estrarre i valori di resistenza serie al buio $R_{s,dark}$ e sotto illuminazione $R_{s,light}$ utilizzando differenti metodi tipicamente usati in letteratura [5,6]. I valori estratti hanno permesso di validare il modello a linea di trasmissione proposto per la stima di $R_{s,dark}$. Inoltre dalle analisi condotte è emerso come la $R_{s,light}$ ($50\Omega\text{cm}^2$) è più alta rispetto alla $R_{s,dark}$ ($2\Omega\text{cm}^2$) a causa del differente percorso di corrente dei portatori [8].

4.6 Riferimenti Bibliografici

- [1] *Agilent Technologies Impedance Measurement Handbook - Guide to Measurement Technology and Techniques* Agilent Technologies, USA, 2006.
- [2] S. Amari, J. Bornemann, “*LSE and LSM-mode sheet impedances of thin conductors*”, *Microwave Theory and Techniques*, IEEE Transactions on 44 (6) (1996) 967–970.
- [3] F. Principato, G. Cannella, S. Lombardo, M. Foti, “*Impact of transparent conductive oxide on the admittance of thin film solar cells*”, *Solid-State Electronics* 54 (2010) 1284–1290.
- [4] G. Cannella, F. Principato, M. Foti, C. Garozzo, S. Lombardo, “*Capacitance study of thin film SnO₂:F/p-type a-Si:H heterojunctions*” *Energia Procedia*, Proceeding EMRS Fall meeting 2010, (accettato).
- [5] M. Bashahu and A. Habyarimana, “*Review and test of methods for determination of the solar cell series resistance*”, *Renewable energy*, vol.6, n°2, (1995), pp129.
- [6] D. Pysch, A. Mette, S.W. Glunz, “*A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells*” *Solar Energy Materials & Solar cells*, 91 (2007) 1698-1706.
- [7] P. Chatterjee, “*Photovoltaic performance of a-Si:H homojunction p-i-n solar cells: A computer simulation study*”, *Jour. Appl. Phys.* 76, (1994), 1301.
- [8] A.G. Aberle, S.R. Wenham and M.A. Green, “*A new method for accurate measurements of the lumped series resistance of solar cells*” *Proceedings of the 23rd IEEE photovoltaic Specialist Conference*, Kentucky, USA, IEEE New York, 1993, p133

CAPITOLO 5

***SIMULAZIONI TCAD (TECHNOLOGY
COMPUTER AIDED DESIGN) DI CELLE
SOLARI A FILM SOTTILE IN SILICIO
AMORFO IDROGENATO***

Parallelamente alla caratterizzazione elettrica dei prototipi di celle solari *p-i-n* in a-Si:H a film sottile, presentata nei capitoli precedenti, è stato condotto un studio su tali dispositivi mediante simulazioni con il *software Atlas™* prodotto da *Silvaco*, utilizzato per la simulazione del comportamento elettrico, ottico e termico di dispositivi a semiconduttore. L'utilizzo di questo simulatore ha permesso di effettuare un'analisi di sensibilità dei parametri del a-Si:H al fine di trovare i parametri più critici per la prestazioni delle celle solari investigate.

In particolare sono state analizzate le proprietà di trasporto del materiale, il ruolo dei difetti, sia *bandtail* che MG-DOS (*mid-gap density of states*), del drogaggio, dello spessore della zona intrinseca del diodo *p-i-n* e infine dell'altezza di barriera all'interfaccia ossido conduttivo / *p-layer*.

Gli obiettivi di questo studio di simulazione sono quelli di comprendere i margini di miglioramento e i fattori limitanti oltre che le proprietà fisiche (sia elettriche che ottiche) del materiale sotto esame.

5.1 Software per la simulazione numerica di celle solari a film sottile

Sebbene esistano una varietà di metodi di misura per caratterizzare le proprietà e le prestazioni delle celle solari a film sottile, l'uso dei programmi numerici per simulare il funzionamento di questi dispositivi è molto diffuso nella comunità fotovoltaica poiché permette di modellizzare accuratamente i meccanismi fisici alla base del loro funzionamento e progettare strutture con migliori prestazioni. In linea di principio, qualsiasi programma numerico in grado di risolvere le equazioni di base dei semiconduttori potrebbe essere utilizzato per la modellistica di celle solari a film sottile. Le equazioni di base sono l'equazione di *Poisson* e le equazioni di continuità per i portatori. I termini di ricombinazione, contenuti nelle equazioni di continuità rendono il problema non lineare.

Un programma di simulazione per celle solari a film sottile deve soddisfare inoltre alcuni requisiti quali ad esempio la possibilità di inserire un certo numero di strati di semiconduttore, gestire correttamente i materiali classificati in modo che le loro proprietà (*bandgap*, drogaggio, etc.) possono variare con le coordinate spaziali, descrivere correttamente le eventuali discontinuità nelle bande di energia all'interfaccia tra gli strati e simulare la misura dei parametri elettro-ottici.

L'utilizzo della simulazione per celle solari richiede generalmente un numero elevato di parametri di *input* (circa 50), quindi è opportuna una conoscenza dettagliata delle caratteristiche dei materiali utilizzati, che, dove possibile, è preferibile ricavare da misure. La simulazione, se fatta con criterio e confrontata con risultati sperimentali, è uno strumento utile per comprendere più a fondo il funzionamento delle strutture e investigare l'influenza dei parametri critici.

Esistono diversi *software* di simulazione per celle solari, alcuni dei quali *freeware*, tra esse citiamo AMPS (*Analysis of Microelectronic and Photonic Structures*) sviluppato da S. Fonash [1] e collaboratori della Università di *Pennsylvania*; SCAPS [2] sviluppato alla Università di *Gent* e usato principalmente per celle CdTe e CIGS/CIS; ASA (*Amorphous Semiconductor Analysis*) scritto da M. Zeman [3] e collaboratori della *Delft University of Technology*, progettato per

dispositivi in silicio amorfo e PC1D, scritto originariamente da *P. Basore* [4] e collaboratori al *Sandia National Labs*.

Questi simulatori sono ad una dimensione (1D), con interfaccia interattiva e vengono usati dalla comunità di ricerca nel fotovoltaico. Esistono delle differenze tra questi *software* che riguardano ad esempio la possibilità di implementare alcuni modelli di trasporto quali il *tunneling* o la distribuzione e la natura dei difetti. Nelle Tabella 5.1 [5] è riportato un confronto sinottico dei citati programmi di simulazione. In particolare i simulatori vengono confrontati rispetto ai principali “*issues*” posseduti da un tipico simulatore numerico per celle solari a film sottile quali ad esempio dalla possibilità di mettere molti strati a quella di poter considerare ricombinazione e cariche all’interfaccia e negli strati *bulk*, dalla possibilità di simulare J-V e C-V alla facilità di utilizzo.

	<i>AMPS</i>	<i>SCAPS</i>	<i>ASA</i>	<i>PC1D</i>	<i>ATLAS</i>
Maximum number of layers	30	7	Unlimited	5	Unlimited
Graded bandgaps	No	Yes	Yes	No	Yes
Deep bulk states	50	3	4	No	Unlimited
Deep interface states	No	Yes	No	No	Yes
Charge in deep states	Yes	Yes	Yes	No	Yes
Tunneling at the interface	No	Yes	No	No	Yes
Numerical Robustness	++	ok	++	ok	ok
User friendliness	+	++	-	++	-

Tabella 5.1 Proprietà di alcuni programmi di simulazione per celle solari a film sottile

Nel capitolo successivo verrà usato il *software freeware* SCAPS 2.9.03, tale software di simulazione permette di inserire al massimo 7 strati ma a differenza degli altri *software freeware* permette di inserire non solo i difetti di interfaccia ma anche di attivare l’*intraband tunneling* (*tunneling* dei portatori all’interno della stessa banda) e il tunneling attraverso difetti tra la banda di conduzione di un semiconduttore e quella di valenza di un altro per mezzo dell’attivazione dell’opzione “*allow tunneling to traps*” (opzione *TT*). Questa opzione permette di attivare il tunnel da (verso) un difetto di interfaccia verso (da) i *bandedge* ed è valido solo per i difetti di interfaccia e non per i difetti *bulk* nel materiale. È necessario

inserire inoltre la massa effettiva di *tunnel* delle lacune e degli elettroni all'interfaccia. I parametri dei difetti sono la densità, il tipo (accettore, donore o neutro), la posizione energetica rispetto ad un riferimento, la distribuzione di energia (Gaussiana, esponenziale, etc) e le sezioni di cattura degli elettroni e delle lacune.

Tra i programmi non sviluppati dai centri di ricerca vi è *Atlas*TM, un simulatore commerciale 3D e 2D di dispositivi a semiconduttore prodotto da *Silvaco*. *Atlas*TM risolve le equazioni di *Poisson* e di continuità utilizzando modelli fisici complessi e tipici nei dispositivi a semiconduttori quali ad esempio *drift-diffusion* ed *energy balance transport equations*, *surface/bulk mobility*, ricombinazione, ionizzazione ad impatto e modelli di *tunneling*. Le equazioni vengono risolte numericamente utilizzando un metodo numerico a scelta dall'utente tra quello di *Newton* e quello di *Gummel*. Inoltre permette di implementare sia singole giunzioni che complesse strutture multigiunzione ed eterogiunzioni. In questo capitolo è stato usato *Atlas*TM come simulatore in quanto tale studio nasce da una collaborazione con il TCAD group (CAD & Design Solutions) di *STMicroelectronics* di Catania e alcuni risultati sono stati presentati in un report interno[6].

I modelli fisici usati per simulare la cella solare sono il modello a mobilità costante, il DOS, il modello di ricombinazione di *Shockley Read Hall* (SRH) e per le simulazioni ottiche è stato utilizzato il metodo della matrice di trasferimento. Tali modelli verranno descritti più approfonditamente nel paragrafo successivo.

5.2 I parametri e i modelli fisici usati in *Atlas*TM

Le celle solari implementate nel simulatore *Atlas*TM sono state realizzate utilizzando i medesimi spessori dei prototipi di celle solari esaminati nel capitolo precedente. In particolare la struttura usata è la 20-250-20 e quindi le zone drogate sono spesse 20 nm e quella intrinseca 250 nm. La scelta dei parametri è critica nel determinare le prestazioni di una cella solare e per tale motivo è stata fatta una ricerca bibliografica dei parametri tipicamente usati per il silicio amorfo idrogenato.

In Fig. 5.1 è mostrata la struttura implementata e in Tabella 5.2 sono mostrati i valori della cella solare *p-i-n* di riferimento e la loro descrizione.

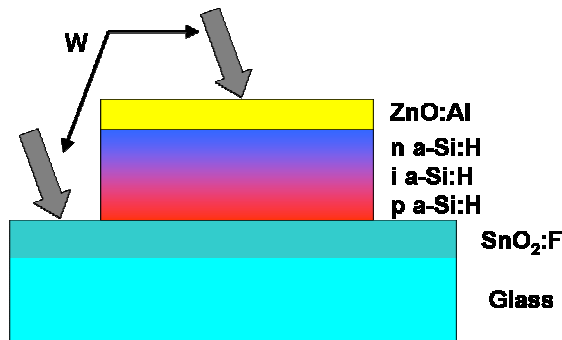


Fig. 5.1 Struttura fisica della cella solare simulata

Il primo materiale da inserire è il vetro spesso qualche *mm*. Data la grande trasparenza del vetro e considerando più importanti le perdite di riflessione di interfaccia più che le perdite dovute allo spessore, il vetro è stato implementato come un materiale spesso solo *0.1mm* che agisce solo otticamente con un indice di rifrazione $n = 1.5$ e un coefficiente di assorbimento $k = 0$. Per garantire la corretta interfaccia tra luce entrante e vetro è stato inserito uno strato composto da $20 \mu m$ di aria con $n = 1$ e $k = 0$, trascurando così l'assorbimento dovuto alla distanza tra sorgente e dispositivo da illuminare.

Nella simulazione il TCO è stato considerato, da un punto di vista elettrico, come un metallo e, da un punto di vista ottico, sono stati inseriti sia l'indice di assorbimento che l'indice di rifrazione ad ogni lunghezza d'onda prese dall'archivio di Atlas™ e valide per l'ITO (*Indium tin oxide*) e non è stata fatta alcuna differenziazione tra il TCO del *back* e del *front contact*. La resistività considerata è pari a quella misurata cioè $2\Omega cm$. Lo spessore considerato nelle simulazioni è di *600 nm*.

Tabella 5.2 Parametri di *Atlas*TM usati per le simulazioni

<i>ATLAS</i>	<i>DESCRIZIONE</i>	<i>a-Si:H</i>
EG300	[eV] <i>energy gap</i>	1.78
Epsilon	costante dielettrica relativa	11.9
Affinity	[eV] affinità elettronica	4
NV300=NC300	[cm ⁻³] Densità degli stati di valenza e di conduzione	2.50x10 ²⁰
MUN	[cm ² /Vs] <i>band mobility</i> degli elettroni	2
MUP	[cm ² /Vs] <i>band mobility</i> delle lacune	1
NTD=NTA	[cm ⁻³ eV ⁻¹] prefattore di <i>bandtail</i> di valenza e conduzione	1.00x10 ²¹
WTD	[eV] larghezza <i>tail</i> di valenza	0.05
WTA	[eV] larghezza <i>tail</i> di conduzione	0.027
SIGMATDH=SIGMATAE	[cm ²] sezione d'urto di cattura <i>bandtail</i> neutri	1.00x10 ⁻¹⁷
SIGMATDE=SIGMATAH	[cm ²] sezione d'urto di cattura <i>bandtail</i> carichi	1.00x10 ⁻¹⁵
DANGLING BOND		
DONORI (0/+)		
NGD	[cm ⁻³ eV ⁻¹] densità dei <i>dangling bond</i> donori	1.00x10 ⁺¹⁵
EGD	[eV] posizione del livello di energia del donore rispetto ad E _v	0.78
WGD	[eV] deviazione <i>standard</i> del donore	0.15
SIGGDH	[cm ²] sezione d'urto di cattura del donore per una lacuna	1.00x10 ⁻¹⁶
SIGGDE	[cm ²] sezione d'urto di cattura del donore per un elettrone	1.00x10 ⁻¹⁵
ACCETTORI (0/-)		
NGA	[cm ⁻³ eV ⁻¹] densità degli <i>dangling bond</i> accettori	1.00x10 ⁺¹⁵
EGA	[eV] posizione del livello di energia dell'accettore rispetto ad E _c	0.62
WGA	[eV] deviazione <i>standard</i> dell'accettore	0.15
SIGGAH	[cm ²] sezione d'urto di cattura dell'accettore per una lacuna	1.00x10 ⁻¹⁵
SIGGAE	[cm ²] sezione d'urto di cattura dell'accettore per un elettrone	1.00x10 ⁻¹⁶
Ricombinazione SRH		
TAUN0	[sec] tempo di vita degli elettroni	1.00x10 ⁻⁶
TAUP0	[sec] tempo di vita delle lacune	1.00x10 ⁻⁶
ETRAP	[eV] differenza tra l'energia del livello trappola e quello intrinseco	0
Ricombinazione Auger		
AUGN0	[cm ⁶ /sec] parametro moltiplicativo nella formula di ricombinazione <i>Auger</i> per gli elettroni	2.80x10 ⁻³¹
AUGP0	[cm ⁶ /sec] parametro moltiplicativo nella formula di ricombinazione <i>Auger</i> per le lacune	9.90x10 ⁻³²

Per la cella solare *p-i-n*, da un punto di vista ottico sono stati utilizzati l'indice di rifrazione e di assorbimento n e k dati da *Atlas*™ e validi per il silicio amorfo, da un punto di vista elettrico invece sono stati inseriti i parametri tipicamente usati per l'a-Si:H. I drogaggi sono stati estratti a partire dalle misure di energia di attivazione su campioni realizzati *ad hoc* e si rimanda al capitolo successivo per maggiori informazioni. Si è ottenuto una energia di attivazione del silicio amorfo di tipo p pari a circa 0.38 eV e di quello di tipo n pari a circa 0.22 eV e una resistività di, rispettivamente, $2 \times 10^4 \Omega cm$ e $5 \times 10^2 \Omega cm$ a temperatura ambiente. Dalla resistività è stato ottenuto il drogaggio attivo usando la seguente espressione: $N = 1/q\mu\rho$ [7]. Dove q è la carica dell'elettrone, μ è la *band mobility* e ρ la resistività. Il modello usato nelle simulazioni per le mobilità è quello a mobilità costante in cui la dipendenza dalla temperatura per gli elettroni segue una legge del tipo: $\mu_{n0} = MUN(T_L/300)^{-TMUN}$ e per le lacune una legge duale: $\mu_{p0} = MUP(T_L/300)^{-TMUP}$. Dove $TMUN = 1.5$ tipicamente usato per il silicio cristallino e $TMUP = 0$ in quanto la mobilità delle lacune non dipende dalla temperatura nell'a-Si:H [8]. MUN e MUP sono rispettivamente le *band mobility* degli elettroni e delle lacune. Le mobilità considerate in queste simulazione sono quelle tipicamente usate nell'a-Si:H e quindi per le lacune e per gli elettroni sono stati considerati i seguenti valori di *band mobility*: $1 cm^2/Vs$ e $2 cm^2/Vs$ [8,9]. Si ottengono, rispettivamente, i seguenti valori di drogaggio 3.1×10^{14} e $7.8 \times 10^{15} cm^{-3}$. Da notare però che il valore del drogaggio non corrisponde al livello di impurità presenti in realtà nel materiale poiché negli amorfici non tutto il drogaggio si attiva. La concentrazione di impurità non attivate va a incrementare la densità dei *dangling bond* come previsto dalla regola 8-N [9] tipica nei materiali non cristallini.

La *bandgap* del silicio amorfo idrogenato (*EG300*) consiste nella *bandgap* elettrica ed è stata presa pari a $1.78 eV$ ed è costante con la temperatura. Adesso è necessario inserire i difetti dell'a-Si:H: *bandtail* e *dangling bond*.

I *bandtail* hanno una distribuzione di stati esponenziali nei pressi della banda di conduzione (BC) e di valenza (BV). La distribuzione di densità di stati di *bandtail* nella BV e nella BC sono rispettivamente in *Atlas*™ [10]:

$$g_{TD} = NTD \exp[(E_V - E)/WTD] \quad (5.1)$$

$$g_{TA} = NTA \exp[(E - E_C)/WTA] \quad (5.2)$$

dove NTD ed NTA sono le densità degli stati agli *edge* delle bande e WTD e WTA l'energia di decadimento caratteristica. Come detto nel capitolo 2 i valori tipici nell'a-Si sono: $\Delta E_V = 40 - 60 \text{ meV}$ e $\Delta E_C = 20 - 40 \text{ meV}$ e il fattore moltiplicativo $NTA = NTD$ si attesta tra 2×10^{20} e $6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

I parametri necessari per implementare i *dangling bond* sono quelli tipici di implementazione di un difetto accettore e donore con distribuzione Gaussiana. In particolare i *dangling bond* seguono una distribuzione della densità degli stati del difetto del tipo:

$$g_{GA} = NGA \exp[-(E_{GA} - E/WGA)^2] \quad (5.3)$$

per il tipo accettore ($D^-/0$) analogamente per il tipo donore ($0/D^+$). Sono quindi necessari tre parametri per implementare ogni difetto e cioè la densità degli stati al picco NGA ed NGD , la posizione energetica del difetto rispetto alla banda di conduzione (EGA) o di valenza (EGD) e la deviazione *standard* WGA e WGD .

I valori tipici della densità NGA ed NGD al picco sono tipicamente di 10^{15} cm^{-3} per l'intrinseco. Nel caso in cui il materiale è drogato, il suo valore aumenta a 10^{18} , 10^{19} [9] a causa del drogaggio infatti la maggior parte delle impurità come fosforo e boro producono siti inattivi coordinati con tre legami e producono difetti simili a quelli di coordinazione [9]. La posizione dei livelli energetici è posta normalmente più vicino alla banda di conduzione e sono distanti dalle bande intorno ai 0.50-0.70 eV con una energia di correlazione che varia da 0.30 a 0.70 eV [9]. Nelle simulazioni è stata usata una energia di correlazione di 0.38 eV con una distanza del difetto di tipo donore dalla banda di valenza di 0.78 eV e del difetto di tipo accettore di 0.62 dalla banda di conduzione.

Per simulare correttamente la cella solare bisogna inserire dei modelli fisici opportuni. In particolare sono stati inseriti la ricombinazione *Shockley Read Hall* (SRH) e quella *Auger* usando la statistica di Fermi. Anch'essi necessitano di parametri ma dato l'assenza in letteratura di valori tipici per l'a-Si, sono stati usati i

parametri tipicamente usati in *Atlas*™ per il silicio cristallino. Queste due tipi di ricombinazione producono effetti del secondo ordine infatti quella che domina è la ricombinazione tramite trappole che intervengono per mezzo delle loro rispettive sezioni d'urto sul termine finale di ricombinazione. In particolare i valori inseriti per la ricombinazione SRH e per la ricombinazione *Auger* sono mostrati in Tabella 5.2. Le espressioni del rate di ricombinazione sono rispettivamente:

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{TAUP0[n + n_i \exp(ETRAP/kT_L)] + TAUN0[p + n_i \exp(-ETRAP/kT_L)]} \quad (5.4)$$

$$R_{Auger} = AUGN(pn^2 - nn_i^2) + AUGP(np^2 - pn_i^2) \quad (5.5)$$

Dove p è la concentrazione di lacune, n di elettroni e n_i quella dei portatori intrinseci, TAUP0, TAUN0, ETRAP, AUGN e AUGP sono spiegati in Tabella 5.2.

È necessario inoltre inserire per ogni difetto presente nella struttura i rispettivi valori di sezione d'urto necessari per determinare correttamente la funzione di ricombinazione.

Le sezioni d'urto incidono sul rate di ricombinazione. In particolare il rate di ricombinazione di SRH sarà modificato in funzione dei difetti e dipenderà dalla densità dei difetti ionizzati p_{defect} :

$$p_{defect} = \int_{E_V}^{E_C} g_{defect} \cdot f_{t,defect} dE \quad (5.6)$$

Dove g_{defect} e $f_{t,defect}$ sono rispettivamente la distribuzione del difetto e la probabilità di ionizzazione che è espressa come nel caso di *dangling bond* di tipo accettore e donore rispettivamente:

$$f_{t,acceptor} = \frac{v_n \cdot SIGGAE \cdot n + v_p \cdot SIGGAH \cdot n_i \exp[(E_i - E)/kT]}{v_n \cdot SIGGAE \cdot (n + n_i \exp[(E_i - E)/kT]) + v_p \cdot SIGGAH \cdot (p + n_i \exp[(E_i - E)/kT])}$$

$$f_{t,donor} = \frac{v_p \cdot SIGGDH \cdot p + v_n \cdot SIGGDE \cdot n_i \exp[(E - E_i)/kT]}{v_n \cdot SIGGDE \cdot (n + n_i \exp[(E - E_i)/kT]) + v_p \cdot SIGGDH \cdot (p + n_i \exp[(E - E_i)/kT])}$$

Dove v_n e v_p sono rispettivamente le velocità termiche degli elettroni e delle lacune ed E_i la posizione energetica del livello intrinseco. Analogamente accade per i *bandtail*. (Per la definizione degli altri parametri riferirsi alla Tabella 5.2)

Le sezioni d'urto nei *bandtail* si differenziano a seconda se il difetto è carico (accettore con un elettrone o donore senza elettrone) o neutro. In generale la sezione d'urto dei difetti carichi è più alta [9] e tipicamente vale intorno a $10^{-14} - 10^{-15} \text{ cm}^2$, invece per quelli neutri è di $10^{-15} - 10^{-17} \text{ cm}^2$ [11,12,13,14].

Le sezioni d'urto per i *dangling bond* si differenziano pure tra quelle del difetto carico (con due elettroni D^- o senza elettroni D^+) e neutri (con un elettrone). Le sezioni d'urto dei difetti carichi è intorno a $10^{-14} - 10^{-15} \text{ cm}^2$, invece per quelli neutri è di $10^{-15} - 10^{-16} \text{ cm}^2$ [11,12,13].

Per le simulazioni ottiche è stato usato il simulatore ottico *luminous* di *Atlas*TM. È stato inserito come spettro solare incidente lo standard AM 1.5G, che incide perpendicolarmente sulla superficie della cella solare simulata. Il metodo usato per la simulazione ottica è il metodo delle matrici che permette di simulare la propagazione di un onda elettromagnetica in un *layer* e di stimare il *rate* di generazione di portatori. In particolare la matrice M permette di legare il campo elettromagnetico (E ed H) incidente sul *layer* e quello uscente da uno strato di lunghezza L quindi è possibile scrivere la seguente relazione:

$$\begin{bmatrix} E(0) \\ H(0) \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E(L) \\ H(L) \end{bmatrix} \quad (5.7)$$

dove si indica con

$$M = \begin{bmatrix} \cos \varphi & j \sin \varphi / Y \\ jY \sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix} \quad (5.8)$$

la matrice caratteristica, con $\varphi = 2\pi nL \cos \Theta / \lambda$ lo *shift* di fase dell'onda elettromagnetica attraverso lo strato, con n indice di rifrazione complesso del mezzo, con λ è la lunghezza d'onda, con Θ è l'angolo di propagazione dell'onda nello strato, con Y è l'ammettenza ottica dello strato. Quindi per m strati z_i si può scrivere:

$$\begin{bmatrix} E(z_0) \\ H(z_0) \end{bmatrix} = M_1 M_2 \dots M_i \dots M_m \begin{bmatrix} E(z_m) \\ H(z_m) \end{bmatrix} \quad (5.9)$$

A partire da queste equazioni il simulatore determina la riflettività, l'assorbimento e la trasmittività dell'onda elettromagnetica incidente su uno strato.

5.3 Obiettivi e criteri di simulazione

La simulazione ha l'obiettivo di determinare i parametri che assumono un ruolo significativo nelle caratteristiche elettriche ed ottiche della cella solare e quali possono essere le possibili migliorie da effettuare sui prototipi investigati. Per tale motivo è stato condotto uno studio di sensibilità dei parametri inseriti nel simulatore.

In *Atlas*TM, come in qualsiasi altro simulatore numerico, dopo un attento studio di letteratura e aver deciso i valori che i parametri devono assumere, è necessario definire la *mesh*, e quindi i punti in cui risolvere le equazioni di *Poisson* e di continuità. In Fig. 5.2 sono mostrate le *mesh* (in verde) implementate nel simulatore *Atlas*TM. Si è proceduto ad infittire tali punti nei pressi delle zone critiche, quali ad esempio quelle di interfaccia, raggiungendo un compromesso tra accuratezza dei risultati e tempi di simulazioni accettabili.

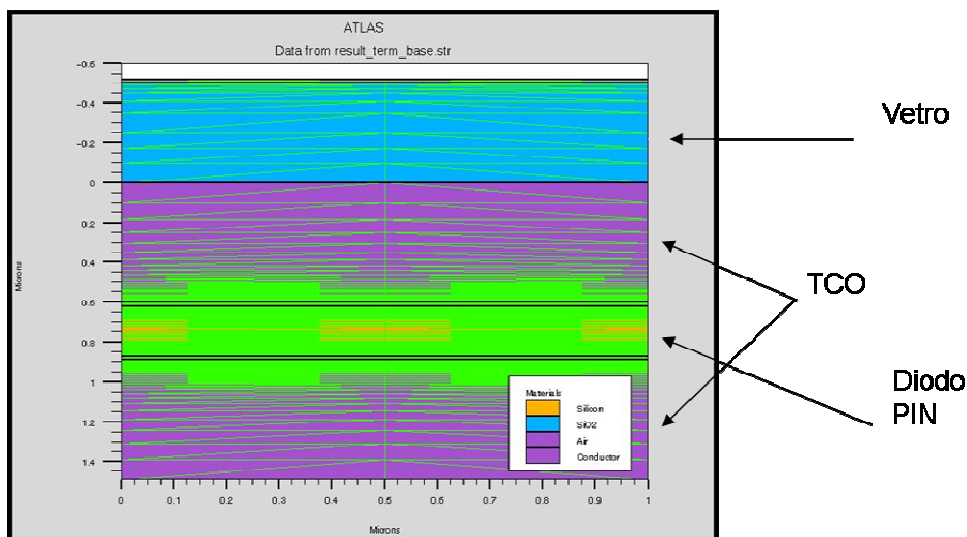


Fig. 5.2 *Mesh* implementate nel simulatore *Atlas*TM

Per la realizzazione dell'analisi di sensibilità, dopo aver opportunamente scelto un valore da conferire ai parametri usati in base a quelli presenti in letteratura, si è proceduto allo studio della struttura base di riferimento. Inoltre non è stata fatta alcuna differenziazione tra le varie regioni della cella solare, i parametri quindi sono uguali sia per le regioni drogate che per quella intrinseca, eccezion fatta per i drogaggi. I parametri sono stati variati una alla volta e per tutte le regioni mantenendo gli altri parametri pari a quelli definiti inizialmente. Le simulazioni ottiche sono state eseguite considerando lo spettro dell' AM 1.5G, con una densità di potenza di 100 mW/cm^2 . La risposta spettrale (EQE ed IQE) è stata simulata inviando un fascio monocromatico con una densità di potenza di 1 W/cm^2 sul campione e risolvendo le equazioni ottiche per ogni lunghezza d'onda. Per ogni *set* di parametri sono state effettuate tre simulazioni: la prima consiste nella simulazione della corrente al buio e la seconda della corrente sotto illuminazione e infine è stata determinata la risposta spettrale ad ogni lunghezza d'onda nel visibile. Dalle curve sotto illuminazione sono stati determinati i parametri fondamentali di una cella solare quali: la tensione di circuito aperto $V_{oc} [V]$, la corrente di corto circuito $I_{sc} [mA/cm^2]$, la potenza massima $P_{max} [W/cm^2]$ e il *fill factor* FF . Infine dalla simulazione della risposta spettrale si sono ottenuti l'EQE e l'IQE. L'EQE consiste nell'efficienza quantica esterna ed è definita come il rapporto tra la corrente in uscita e la corrente di fotoni incidenti, invece l'IQE è efficienza quantica interna ed è definita come il rapporto tra la corrente in uscita e la corrente fotogenerata (che dipende dal numero di coppie e/h fotogenerate dalla radiazione incidente).

L'obiettivo delle simulazioni consiste nel comprendere quali siano i parametri critici che influenzano le prestazioni di una cella solare partendo dai valori dei parametri precedentemente discussi. In particolare le analisi eseguite sono state focalizzate sui difetti e sui drogaggi per determinare quali di essi sia più critico per le prestazioni di una cella solare. I primi parametri analizzati sono la densità dei *dangling bond*, la loro deviazione *standard* e la posizione energetica, poi sono state analizzate le variazioni sulla concentrazione e larghezza dei *bandtail* sia di conduzione che di valenza. Sono stati inoltre testati l'effetto della variazione dei

drogaggi delle zone n e p , della temperatura e dell'*energy gap*. È stata effettuato uno studio al variare dello spessore della zona intrinseca a partire dal lavoro di Schiff et al. [15] in cui viene analizzato l'effetto dei difetti sulle prestazioni della cella solare. Infine viene studiata la dipendenza delle prestazioni della cella considerando il TCO come un metallo con una certa barriera all'interfaccia con lo strato p del fotodiode.

5.4 La cella solare di riferimento

La cella solare di riferimento è la struttura che utilizza tutti i parametri mostrati in Tabella 5.1. In Fig. 5.3a è mostrata la corrente ottenuta al buio e in Fig. 5.3b la corrente ottenuta simulando la curva sotto illuminazione. Per tale cella sono stati estratti i seguenti parametri: $I_{sc} \cong 7 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} \cong 0.8 \text{ V}$, $P_{max} \cong 4.5 \text{ mW/cm}^2$ e $FF \cong 0.8$.

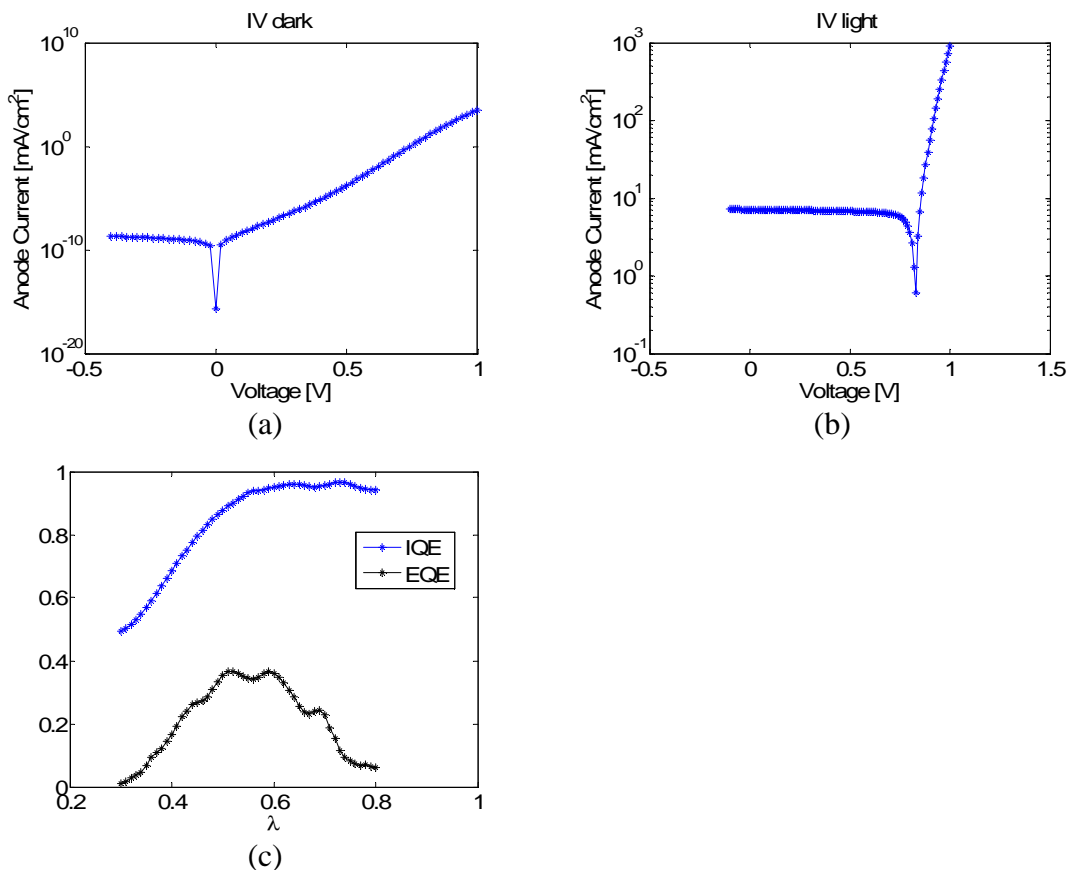


Fig. 5.3 Corrente al buio (a), sotto illuminazione (b), IQE ed EQE (c) della cella solare implementata di riferimento

Infine in Fig. 5.3c sono mostrati l'efficienza quantica interna (IQE) ed esterna (EQE). Si nota come per $\lambda > 600\text{nm}$ tutti i fotoni che diventano coppie e/h producono corrente in quanto l'IQE è pari a 1. Al diminuire della lunghezza d'onda, IQE diminuisce. L'EQE invece ha il suo massimo tra 500 e 600 nm dove solo il 40% dei fotoni incidenti produce una coppia e/h. Infatti l'EQE diminuisce molto ai margini dello spettro del visibile.

5.5 Analisi di sensibilità dei *dangling bond*

In questo paragrafo vengono studiati la sensibilità delle curve J-V sotto illuminazione al variare delle proprietà dei *dangling bond* e quindi della loro densità, deviazione *standard* e posizione energetica.

5.5.1 Analisi di sensibilità della densità dei *dangling bond*

In Fig. 5.4a,b e c sono mostrate la corrente simulata al buio, sotto illuminazione e le efficienze quantiche interne ed esterne ottenuti al variare della densità dei *dangling bond* N_G da 10^{15} a 10^{18}cm^{-3} . La densità dei *dangling bond* è stata fatta variare contemporaneamente per tutte e tre le regioni ed influenza molto l'andamento dei parametri principali della cella solare, in particolare vi è un valore critico di 10^{17}cm^{-3} , superato il quale si ha una diminuzione di tutti i parametri principali della cella solare e in particolare in Fig. 5.4d è mostrata la potenza massima ottenuta variare della densità e si nota come la potenza diminuisce da 4.5 a circa il 3 mW/cm². All'aumentare della densità aumenta pure la corrente in polarizzazione inversa al buio. La corrente sotto illuminazione invece mostra sempre il medesimo andamento tranne per densità di 10^{18}cm^{-3} . In corrispondenza di tale densità si verifica un evidente diminuzione sia della V_{oc} e una piccola diminuzione della I_{sc} , con conseguente diminuzione della potenza massima e del FF della cella solare.

In Fig. 5.4c sono mostrati l'EQE che l'IQE. Tali parametri non mostrano evidenti cambiamenti per $N_G < 10^{17}\text{cm}^{-3}$. Per $N_G > 10^{17}\text{cm}^{-3}$ si ha un evidente peggioramento, l'EQE peggiora molto per le lunghezze d'onda superiori a 500 nm,

invece l'IQE a 500 nm ha un massimo e diminuisce rapidamente sia per λ maggiori che minori. Tali effetti sono dovuti alla maggiore presenza di difetti che limitano il trasporto di portatori in quanto aumenta l'intrappolamento dei portatori e quindi la ricombinazione peggiorando così le prestazioni della cella solare.

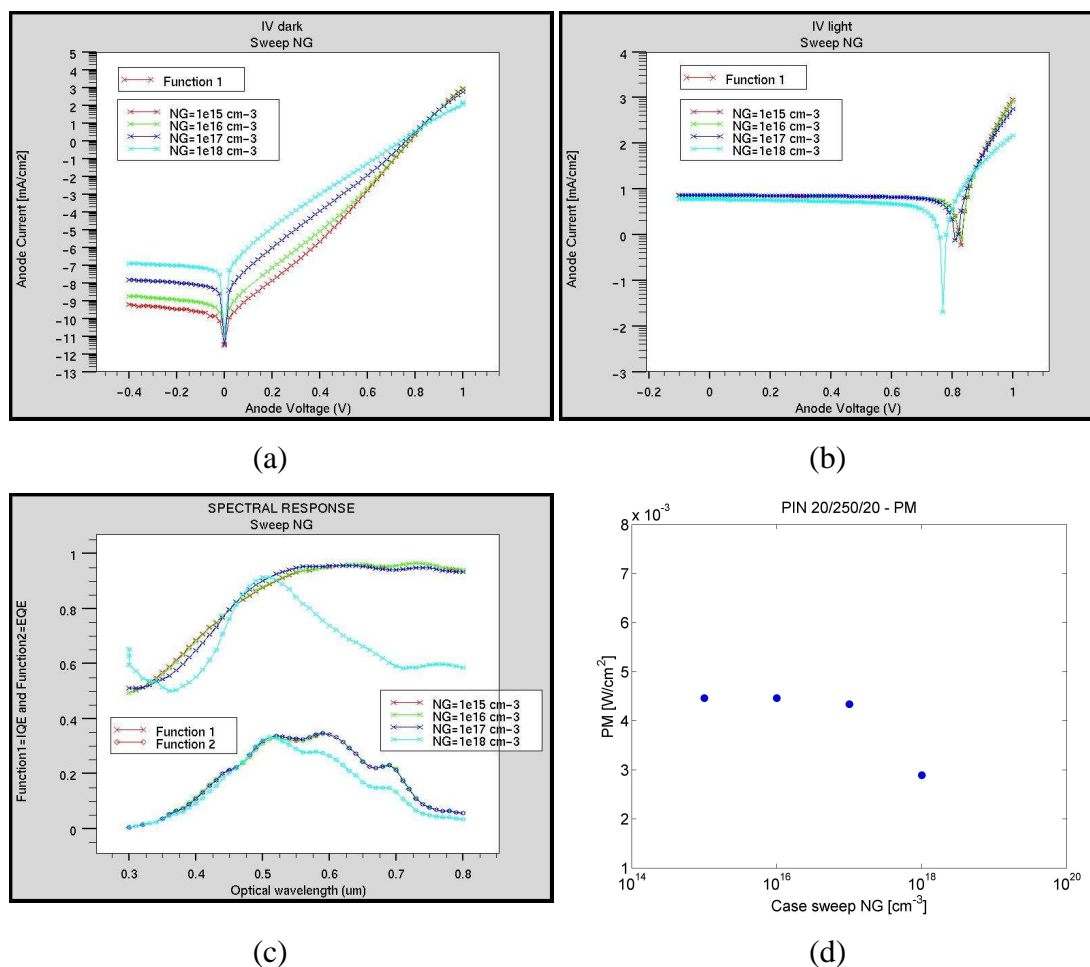


Fig. 5.4 Curve J-V simulate al buio (a) e sotto illuminazione (b), IQE (*function 1*) ed EQE (*function 2*) (c) e potenza massima (d) della cella solare implementata al variare della densità dei *dangling bond*

Infine è stata variata la densità dei *dangling bond* prima solo nella zona *p* e poi solo nella zona *n*, in quanto essendo regioni drogate la densità dei *dangling bond* è maggiore. In Fig. 5.5a è mostrata la curva simulata sotto illuminazione all'aumentare della densità dei *dangling bond* solo della zona *p*. Si nota una piccola diminuzione della V_{oc} simile al caso in Fig. 5.4b (dove N_G è stata cambiata per tutte

le regioni dell'a-Si:H). La risposta spettrale (sia IQE che EQE) migliora a basse lunghezze d'onda (Fig. 5.5b).

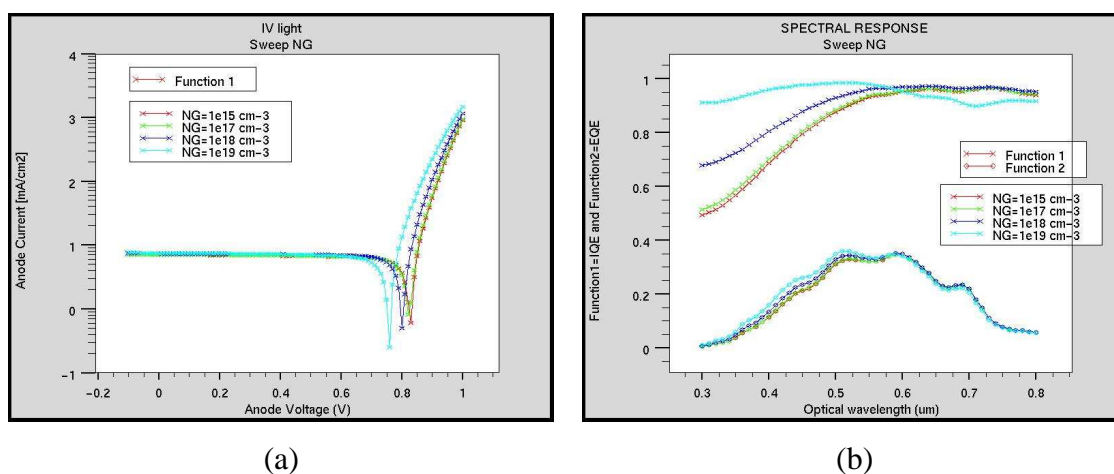


Fig. 5.5 Curve J-V simulate sotto l'illuminazione AM 1.5G (a) e IQE ed EQE (b) al variare della densità dei *dangling bond* presenti solo della zona *p* della cella solare implementata

In Fig. 5.6a è mostrata la curva simulata sotto illuminazione al variare della densità dei *dangling bond* della zona *n* del diodo *p-i-n*. All'aumentare della densità i principali parametri della cella solare (V_{oc} , I_{sc} , P_{max} , FF) non subiscono grandi variazioni. L'effetto della densità dei *dangling bond* della zona *n* è piccolo confrontato con quello causato dalla zona *p* in quanto la luce proviene dal lato *p* della cella solare ed è lì che si deve evitare un'alta ricombinazione di portatori. In Fig. 5.6b sono mostrate l'EQE e l'IQE. Per densità di 10^{19} cm^{-3} si verifica un peggioramento dell'IQE per lunghezze d'onda nel blu. L'EQE invece non mostra variazioni significative.

In conclusione quando la densità dei *dangling bond* viene aumentata per tutte e tre le regioni si nota un brusco cambiamento sia della potenza massima sia dell'IQE e dell'EQE per $N_G > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Tali brusche variazioni non vengono notate nel caso in cui vengono fatte variare singolarmente le due regioni drogate. Per tale motivo è più critica la presenza di *dangling bond* nella zona intrinseca più che nelle zone drogate perché in questo strato vi è la fotogenerazione di portatori.

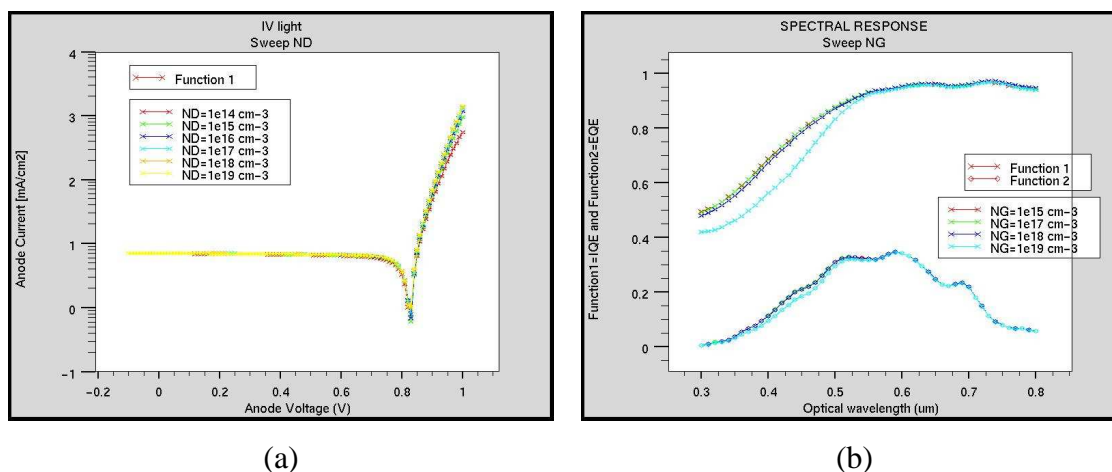


Fig. 5.6 Curve J-V simulate sotto l'illuminazione AM 1.5G (a) e IQE ed EQE (b) al variare della densità dei *dangling bond* presenti solo della zona *n* della cella solare implementata

5.5.2 Analisi di sensibilità della deviazione *standard* e posizione energetica dei *dangling bond*

Un altro parametro che è stato variato per determinare la sua influenza sulle prestazioni della cella solare simulata è la deviazione *standard* dei *dangling bond*, $WGA=WGD=WG$ a $T=300$ K. Tale valore è stato fatto variare da 0.1 a 0.2 eV senza però ottenere significative variazioni nelle prestazioni della cella solare simulata come mostrato per la corrente sotto illuminazione in Fig. 5.7. Stessi risultati sono ottenuti per la corrente sotto illuminazione al variare della posizione del difetto D^- rispetto alla banda di conduzione (da 0.4 a 0.8 eV) e al variare della posizione del difetto D^+ rispetto alla banda di valenza (da 0.4 a 0.9 eV) (non mostrato).

Successivamente è stata eseguita un'analisi di sensibilità al variare della posizione *EGA* ed *EGD* rispettivamente del *dangling bond* accettore rispetto a BC e di quello donore rispetto a BV, a $T = 300K$ con $NG = 10^{18} cm^{-3}$ e non pari a $NG = 10^{15} cm^{-3}$ della cella solare di riferimento.

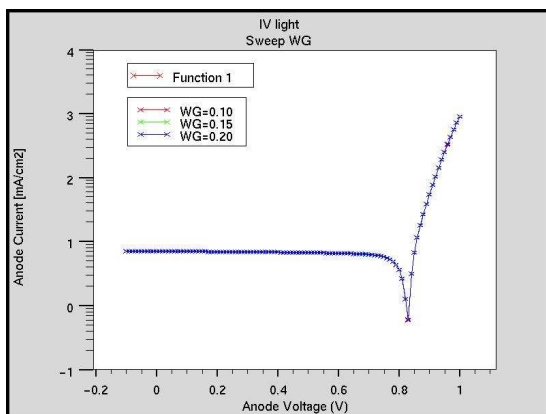


Fig. 5.7 Curve J-V simulate sotto l'illuminazione AM 1.5G e al variare della deviazione *standard* WG dei *dangling bond* dell'a-Si:H

In Fig. 5.8a sono mostrati l'EQE e l'IQE al variare di *EGA* da 0.40 a 0.80 eV. I parametri principali della cella solare rimangono pressoché inalterati (non mostrati). Si nota invece che l'IQE diminuisce per lunghezze d'onda inferiori a 500 nm perché il livello del *dangling bond* si avvicina al centro della *gap* (miglior centro di ricombinazione). Stesso fenomeno accade in Fig. 5.8b, dove sono mostrati l'EQE e l'IQE al variare di *EGD* da 0.40 a 0.90 eV. Infatti l'IQE diminuisce per lunghezze d'onda superiori a 500 nm perché anche in questo caso il livello del *dangling bond* avvicinandosi al centro della *gap* diventa un miglior centro di ricombinazione.

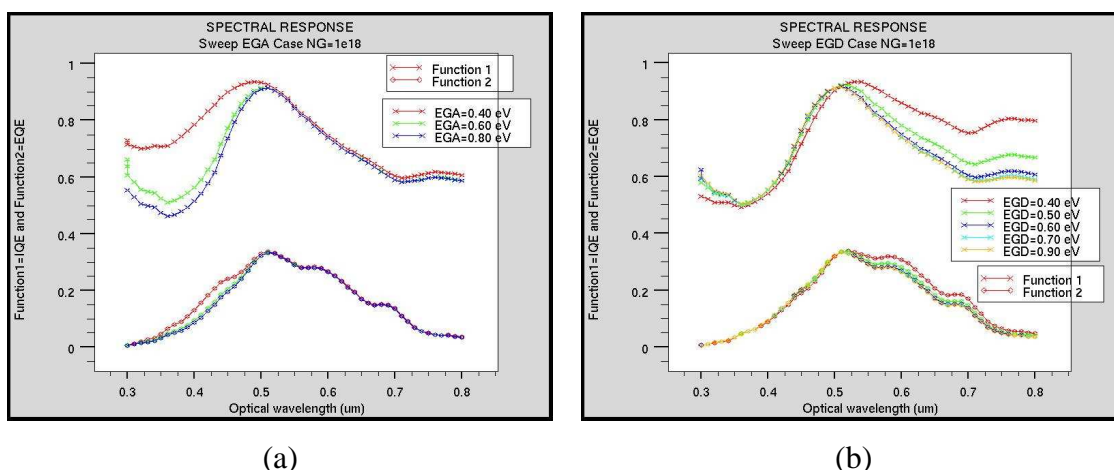


Fig. 5.8 IQE ed EQE della cella solare implementata al variare della distanza del livello D⁻ dalla banda di conduzione (a) e del livello D⁺ dalla banda di valenza (b) dell'a-Si:H

5.6 Analisi di sensibilità della densità e larghezza dei *bandtail*

In questo paragrafo viene studiata la sensibilità delle curve J-V sotto illuminazione al variare delle proprietà dei *bandtail* e quindi della loro densità e larghezza.

In Fig. 5.9a sono mostrate le efficienze quantiche interne ed esterne ottenute al variare della densità dei *bandtail* $NTA = NTD = NT$ da 10^{19} a 10^{22} cm^{-3} . La densità dei *bandtail* influenza poco l'EQE e più marcatamente l'IQE ma ciò non causa un evidente peggioramento delle prestazioni della cella solare infatti, come mostrato in Fig. 5.9b, la potenza massima rimane pressoché costante, così come tutti i parametri principali della cella solare (non mostrati). L'IQE migliora per lunghezze d'onda nel blu e peggiora per quelle nel rosso. L'EQE invece non subisce variazioni significative. Il valore ottimale della densità dei *bandtail* sembra essere intorno a 10^{21} cm^{-3} .

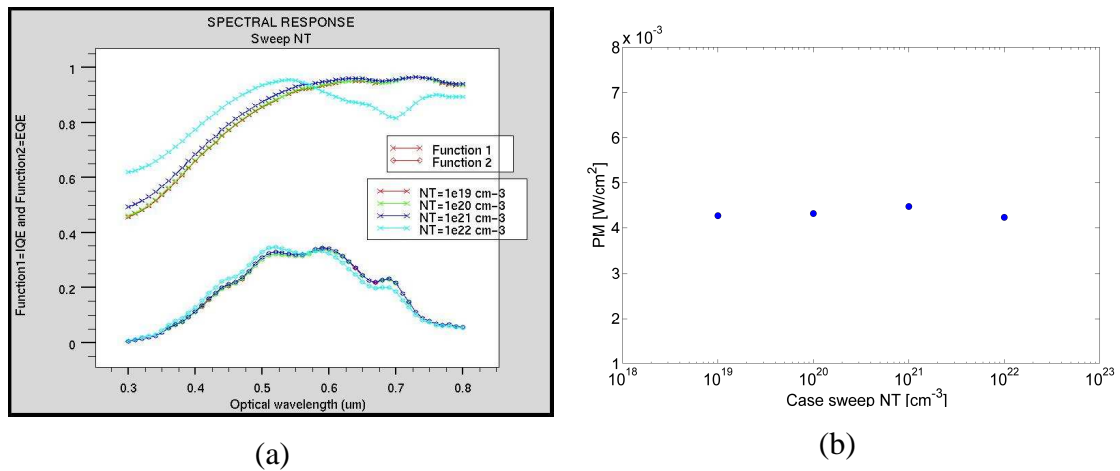


Fig. 5.9 IQE ed EQE (a) e Potenza massima (b) della cella solare implementata al variare della densità dei *bandtail*

Sono stati variati inoltre le larghezze dei *bandtail* di valenza da 0.04 a 0.06 eV e quella dei *bandtail* di conduzione da 0.02 a 0.04 senza però ottenere significativi miglioramenti o peggioramenti delle prestazioni della cella solare (non mostrati).

5.7 Analisi di sensibilità del drogaggio dei strati p ed n (N_A e N_D)

In Fig. 5.10 e Fig. 5.11 sono mostrate le correnti sotto illuminazione, l'IQE e l'EQE, il FF e la potenza massima ottenuti al variare della densità del drogaggio N_A della zona p della cella solare simulata da 10^{13} a 10^{19} cm^{-3} .

In Fig. 5.10a è mostrata l'incidenza della variazione della drogaggio N_A sulla corrente J-V sotto illuminazione. In particolare è evidente un aumento della V_{oc} mentre la I_{sc} rimane pressoché costante all'aumentare di N_A . In Fig. 5.10b è evidente un miglioramento dell'IQE per lunghezze d'onda nel blu fino a un drogaggio di 10^{17} cm^{-3} per cui raggiunge un massimo, per drogaggi maggiori infatti l'IQE peggiora. L'EQE invece non mostra variazioni significative.

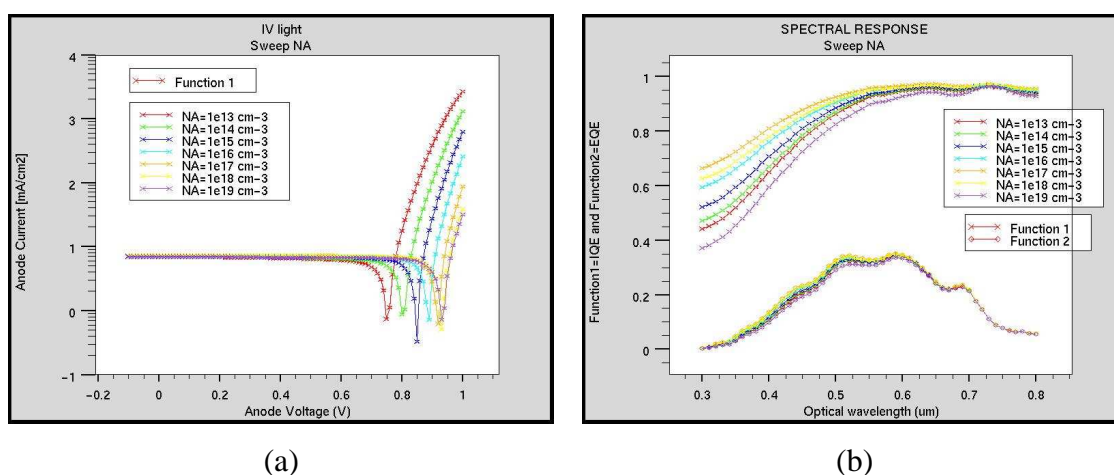


Fig. 5.10 Curve J-V simulate al buio (a) e IQE ed EQE (b) al variare della densità dei drogaggio della zona p della cella solare implementata

In Fig. 5.11a è mostrato l'andamento della potenza massima al variare di N_A . La potenza massima raggiunge un ottimo per un drogaggio N_A compreso tra 10^{17} e 10^{18} cm^{-3} e per drogaggi maggiori non vi sono ulteriori miglioramenti. In Fig. 5.11b è mostrato come all'aumentare del drogaggio della zona p , il FF subisce un leggero miglioramento.

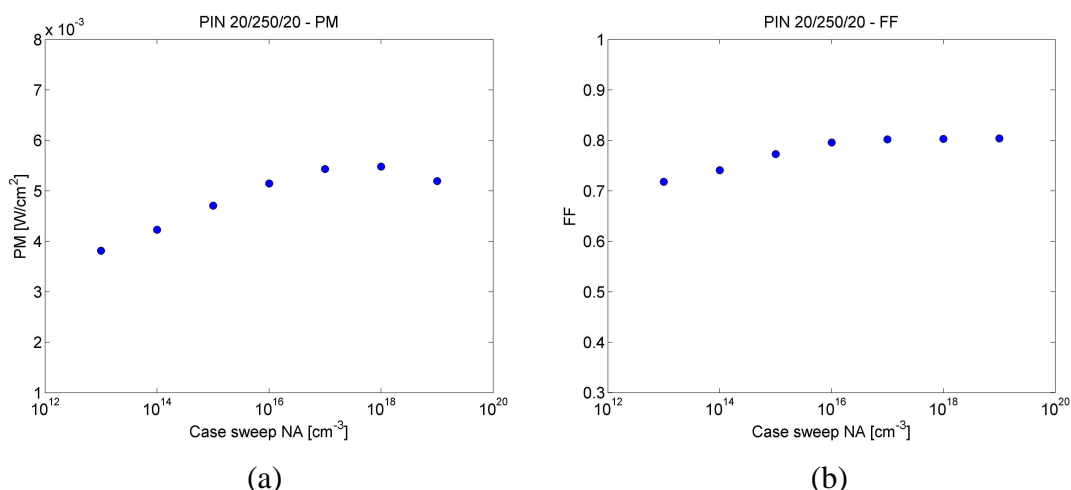


Fig. 5.11 Potenza massima (a) e *Fill Factor* (b) ottenuti al variare della densità del drogaggio della zona *p* della cella solare implementata

È stata variata inoltre la densità del drogaggio N_D della zona *n* della cella solare simulata da 10^{14} a 10^{19} cm^{-3} , il comportamento della cella solare rimane pressoché inalterato. Si ottiene solo un leggero miglioramento della risposta spettrale interna (IQE) per lunghezze d'onda nel blu (non mostrata). Quindi in una cella solare è critica la densità del drogaggio della zona *p* e non della zona *n*, tale risultato è da imputare al fatto che i portatori che limitano il trasporto della cella solare sono le lacune e non gli elettroni in quanto sono i portatori più lenti e la configurazione usata è di tipo *superstrate*.

5.8 Analisi di sensibilità dell'energy gap dell'a-Si:H

In Fig. 5.12a è mostrata la corrente sotto illuminazione AM1.5G al variare dell'energy gap E_G dell'a-Si:H usato nella cella solare simulata. Si nota come la I_{sc} rimane pressoché costante, invece la tensione V_{oc} diminuisce in quanto dipende fortemente dal potenziale V_{bi} della cella solare e quindi dalla E_G . Una *bandgap* più grande causa infatti un aumento della V_{oc} (Fig. 5.12b) poiché $V_{oc} = E_G + f(G, b_R, b_T)$ [15] dove G è la generazione di portatori, b_R e b_T sono i

coefficienti di ricombinazione ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) *band to band* e dovuto alle trappole. Quindi all'aumentare di E_G si ha un aumento della V_{oc} .

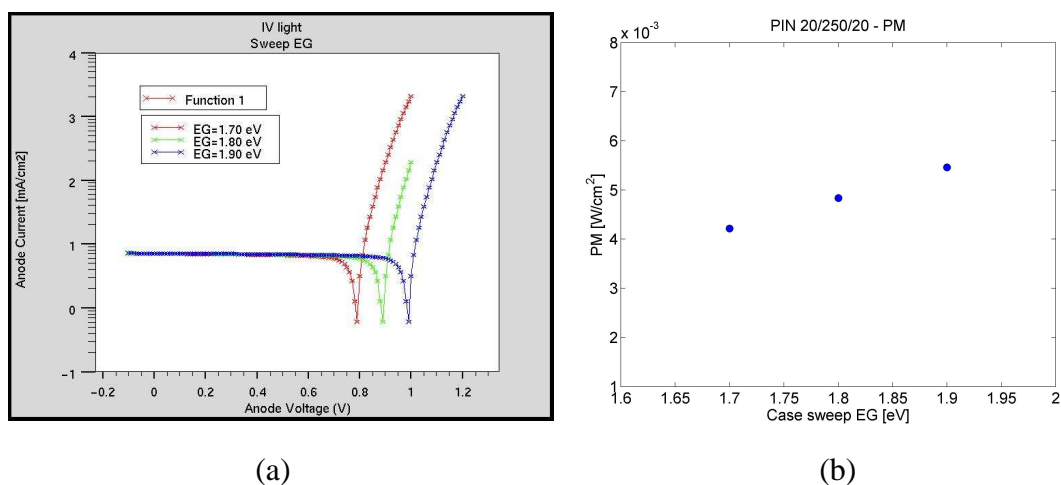


Fig. 5.12 Curve J-V simulate al buio (a) e potenza massima (b) al variare dell'*energy gap* dell'a-Si:H della cella solare implementata

5.9 Analisi di sensibilità della temperatura con una densità dei *dangling bond* di 10^{17}cm^{-3}

E' stata effettuata un'analisi a varie temperature (300, 330, 360 e 400 K) per una densità di *dangling bond* pari a 10^{17}cm^{-3} (valore utilizzato come confronto in quanto si ha un drastico cambiamento delle caratteristiche per densità dei *dangling bond* tra 10^{17} e 10^{18}cm^{-3} . Il comportamento ottenuto a 300 K (Fig. 5.4) si ottiene pure a temperature più alte e le prestazioni subiscono una riduzione quando la densità supera 10^{17}cm^{-3} .

In Fig. 5.13a è mostrata la corrente sotto illuminazione simulata al variare della temperatura con densità dei *dangling bond* fissa (10^{17}cm^{-3}). Si nota come all'aumentare della temperatura diminuiscono tutti i parametri principali della cella solare. La V_{oc} diminuisce da 0.80 a 0.45 V e la potenza massima dal 4.5 al 2 mW/cm^2 (Fig. 5.13b). Inoltre aumenta la corrente in polarizzazione inversa al buio (non mostrata).

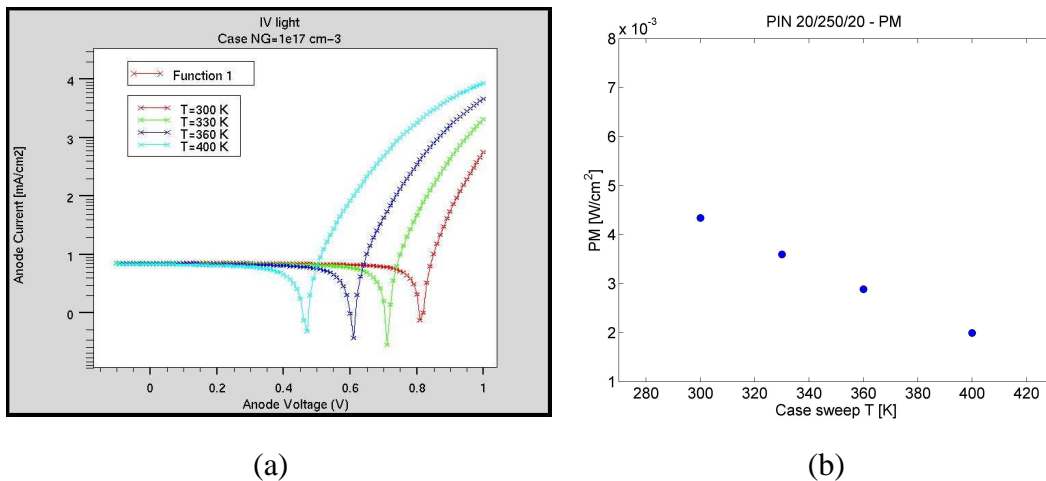


Fig. 5.13 Curve J-V simulate (a) e potenza massima (b) sotto l'illuminazione AM 1.5G e al variare della temperatura e con una densità dei *dangling bond* $N_G=10^{17} \text{ cm}^{-3}$

L'effetto di diminuzione dei valori assunti dai parametri della cella solare sono da imputare ad un aumento della concentrazione dei portatori intrinseci all'aumentare della temperatura e quindi ad una maggiore corrente di ricombinazione I_0 . La I_{sc} generalmente dipende poco dalla temperatura [16]. Invece V_{oc} risente molto dell'effetto della temperatura in quanto $V_{oc} \approx \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{sc}}{I_0}$, allora accade che V_{oc} diminuisce con T a causa principalmente dell'aumento della I_0 . La risposta spettrale (IQE ed EQE) non mostra importanti variazioni. Solo l'IQE diminuisce leggermente con T perché la ricombinazione aumenta all'aumentare di T (non mostrata).

5.10 Confronto curve simulate e misurate e conclusioni analisi di sensibilità

Alla luce delle simulazioni eseguite si è notato come i parametri più importanti e che causano le maggiori variazioni sono la densità dei *dangling bond*, la densità dei *bandtail*, la concentrazione dello strato drogato p , la temperatura e l'*energy gap*.

La concentrazione dei *dangling bond* nelle simulazioni gioca il ruolo principale. La qualità di una cella solare dipende molto da questo valore. Per avere discrete

prestazioni bisogna mantenere una concentrazione inferiore a 10^{17} cm^{-3} . In particolare la concentrazione che incide maggiormente sulle prestazioni di una cella solare è la concentrazione dei difetti nella zona intrinseca.

La concentrazione dei *bandtail* invece causa un effetto ridotto rispetto a quelli visti con i *dangling bond*. Si nota un comportamento ottimale per concentrazioni di 10^{21} cm^{-3} .

L'aumento della concentrazione di drogaggio della zona *p* causa un miglioramento nelle prestazioni della cella solare fino a un valore di 10^{18} cm^{-3} .

Gli altri due parametri e cioè temperatura ed *energy gap* mostrano effetti importanti ma considerati di secondo ordine così come la variazione della posizione energetica dei *bandtail* o dei *dangling bond*.

In Fig. 5.14 è mostrato un confronto tra le curve misurate e simulate al buio e sotto illuminazione. Le curve simulate sono quelle ottenute con la cella di riferimento e una densità dei *dangling bond* di 10^{18} cm^{-3} per tutte le regioni. Le curve misurate valgono per un campione di diametro $1600 \mu\text{m}$.

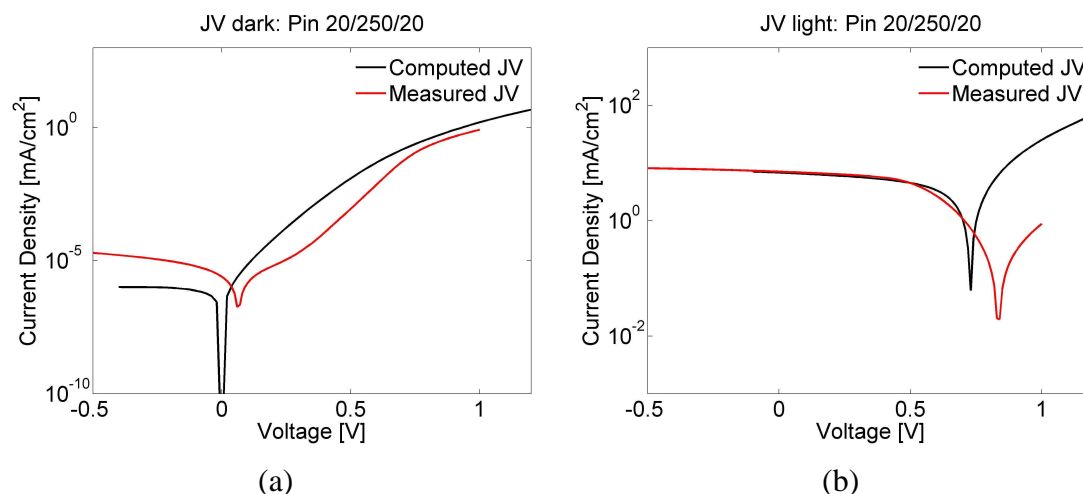


Fig. 5.14 Confronto tra le correnti al buio (a) e sotto illuminazione (b) misurate (rosso) e simulate (nero)

Bisogna tuttavia far presente che sebbene i valori simulati delle J-V non riproducono sufficientemente bene quelli misurati, questa analisi ha come obiettivo quello di, tramite un'analisi abbastanza approssimativa dei valori inseriti, capire

quali possano essere i margini di miglioramento di queste celle solari nonostante si siano trascurati effetti come quello della resistenza del TCO e della barriera all'interfaccia TCO/p. Le simulazioni hanno quindi permesso di individuare un *set* limitato di parametri a cui le prestazioni della cella sono maggiormente sensibili è quindi la densità dei *dangling bond*, dei *bandtail* e la concentrazione di drogante della zona *p*. Tutti questi parametri si possono direttamente o indirettamente gestire nella fase di fabbricazione della cella solare. Quindi per migliorare i nostri campioni bisogna aumentare il drogaggio della zona *p* ed *n*, stando attenti ad non aumentare troppo la densità dei *dangling bond* nella zona intrinseca. Su questo limitato *set* di parametri è infatti incentrata l'analisi successiva proprio per comprendere meglio l'effetto sulle celle solari e i margini di miglioramento.

5.11 Effetto dello spessore dello strato intrinseco

L'obiettivo di questo paragrafo consiste nell'analizzare il comportamento della cella solare al variare dello spessore della zona intrinseca della cella solare *p-i-n* e al variare dei difetti implementati nella cella solare. In queste simulazioni gli spessori delle zone drogate sono entrambe di 20 nm. Il *front* e il *back* contact sono ideali, ovvero contatti ohmici, e si è considerata la temperatura di lavoro di 300 K.

L'analisi di sensibilità eseguita precedentemente ci ha permesso di stabilire che i parametri che influenzano maggiormente le prestazioni della cella sono: la densità degli *dangling bond*, dei *bandtail* e la concentrazione di drogaggio della zona *p*.

Le simulazioni eseguite in questo caso partono dal lavoro fatto da Schiff [15], nel quale sono simulati i parametri di una cella solare *p-i-n* a-Si:H al variare dello spessore dello strato intrinseco, basandosi su due casi fondamentali: nel primo caso discute della struttura senza trappole in cui si inserisce solo la mobilità e la ricombinazione diretta. Nel secondo caso invece discute della cella solare *p-i-n* con la presenza di *bandtail* con distribuzione esponenziale. È stato introdotto un terzo caso studio in cui la struttura simulata considera sia i *bandtail* che i *dangling bond* con illuminazione AM1.5G. Infine è stato fatto un confronto nel caso di illuminazione dal lato *p* e dal lato *n* con una lunghezza d'onda fissa $\lambda = 0.63\mu\text{m}$.

Sono state eseguite simulazioni e sono stati determinati i parametri più importanti delle celle solari come J_{sc} [mA/cm^2], V_{oc} [V], P_{\max} [W/cm^2] e il FF.

5.11.1 La struttura *p-i-n* senza e con *bandtail*

Il primo caso analizzato è quello di verificare l'effetto dei *bandtail* al variare dello spessore di una cella solare in a-Si:H. Inizialmente sono state simulate celle solari senza *bandtail* in cui l'unica fonte di ricombinazione possibile è quella diretta, e con valori di mobilità usati per le lacune di $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e per gli elettroni di $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Il drogaggio delle zone *n* e *p* usato è di 10^{18} cm^{-3} . Inoltre per studiare meglio l'effetto di questi difetti è stato analizzato il caso di fotogenerazione uniforme nello strato assorbente (intrinseco) pari a $10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. I parametri usati sono mostrati in Tabella 5.3.

Tabella 5.3 Parametri inseriti nel caso senza trappole

ATLAS	DESCRIZIONE	a-Si:H
EG300	[eV] energy gap	1,78
Epsilon	Costante dielettrica relativa	11,9
Affinity	[eV] affinità elettronica	4
NV300=NC300	[cm^{-3}] Densità degli stati di valenza e conduzione	5×10^{20}
MUN	[cm^2/Vs] band mobility degli elettroni	2
MUP	[cm^2/Vs] band mobility delle lacune	1×10^{-2}
photogenerate	[$\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$] specifica la fotogenerazione di portatori all'interno del dispositivo	1×10^{21}

In Fig. 5.15a sono mostrati la J_{sc} e la V_{oc} al variare dello spessore. Per le celle solari più sottili la J_{sc} è proporzionale allo spessore d (curva rossa). Tale dipendenza è una semplice proprietà del modello di assorbimento ottico che è stato usato che assume un rate di generazione costante G nello strato assorbente.

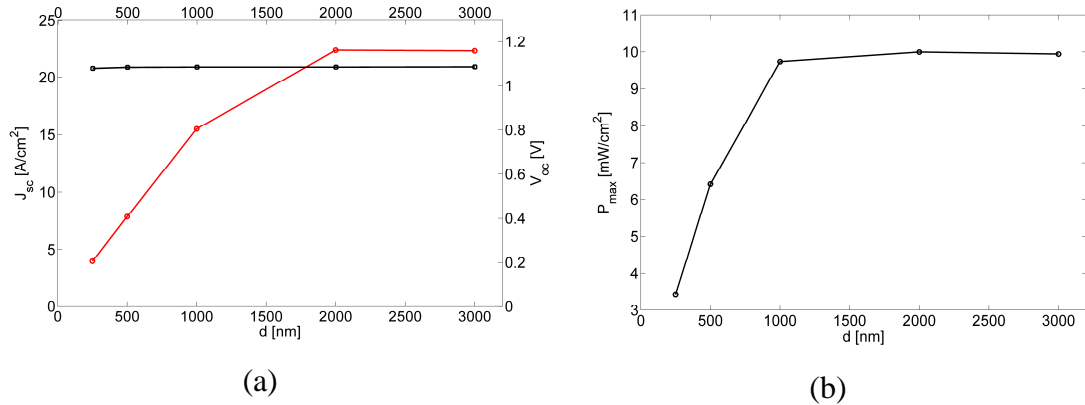


Fig. 5.15 Dipendenza della J_{sc} e della V_{oc} (a) e della potenza massima (b) dallo spessore della zona intrinseca della cella solare nel caso senza trappole

Altro aspetto importante in una cella solare consiste nel fatto che la V_{oc} non cambia con lo spessore (curva nera in Fig. 5.15a). Inoltre la V_{oc} non dipende neanche dalla mobilità ma dipende principalmente dalla ricombinazione e in particolare dal coefficiente di ricombinazione diretta b_R [$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$]:

$$V_{oc} = E_G + kT \ln(G/b_R N_C N_V) \quad (5.10)$$

dove N_V ed N_C sono le densità degli stati in banda di valenza e conduzione rispettivamente, k è la costante di Boltzmann e T è la temperatura in K. La ricombinazione $R = b_R np$, dove n e p sono rispettivamente il numero di elettroni e lacune liberi. La potenza massima (Fig. 5.15b) satura ad un valore di spessore più piccolo rispetto alla J_{sc} . In particolare satura non appena supera la larghezza di collezione d_C che dipende dalla velocità delle lacune e dal collasso del campo elettrico a causa della lentezza di queste ultime.

Una stima della potenza massima è possibile ottenerla usando:

$$P_{max} = \left((2/3) V_{oc} \right)^{3/2} \left(\mu_h \varepsilon (qG)^3 \right)^{1/4} \quad (5.11)$$

Dove $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ è la costante dielettrica del materiale assorbente.

La differenza nel valore di spessore in cui saturano rispettivamente J_{sc} e la P_{max} consiste nel fatto che il campo elettrico attraverso la cella in condizioni di cortocircuito (cc) è più grande rispetto a quando si è nella condizione di massima potenza. Quindi i fotoportatori che sono generati a distanze più profonde rispetto alla

distanza di collezione possono essere collezionati in condizione di cc ma non contribuiscono alla generazione della potenza finale.

Il *fill factor* (Fig. 5.16) che è definito implicitamente dalla relazione: $P_{\max} = FF \cdot J_{sc} V_{oc}$, indica la deviazione dal comportamento ideale e naturalmente all'aumentare dello spessore diminuisce e satura allo stesso valore per cui la J_{sc} satura. In Fig. 5.17 è mostrato un esempio di collasso del campo elettrico nel caso di spessore dello strato intrinseco di 2000 nm. La distanza di collezione in questo caso è di circa 500 nm.

Eventuali differenze tra i parametri stimati dalla simulazione e da espressioni analitiche possono essere attribuite al fatto che si siano trascurati i processi di diffusione dei portatori.

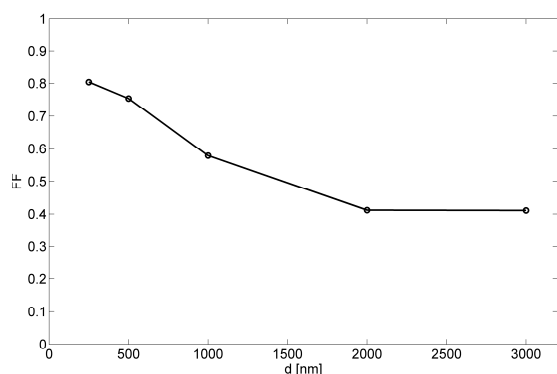


Fig. 5.16 Dipendenza del FF dallo spessore della zona intrinseca della cella solare nel caso senza trappole

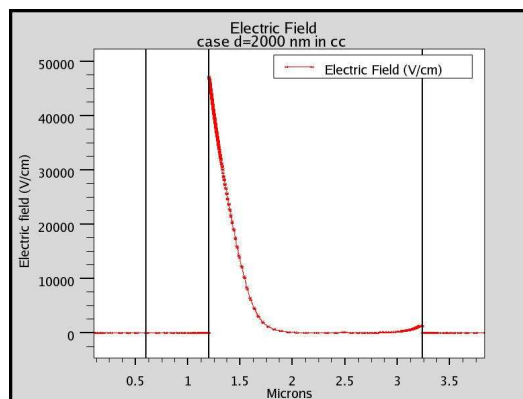


Fig. 5.17 Dipendenza del campo elettrico per uno spessore di 2000 nm della zona intrinseca della cella solare nel caso senza trappole

Adesso consideriamo il caso di inserire i difetti *bandtail*. Si usano gli stessi parametri visti in precedenza, con l'aggiunta dei parametri mostrati in Tabella 5.3 e aumentando la mobilità delle lacune a $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Tabella 5.4 Parametri inseriti nel caso con *bandtail*

<i>ATLAS</i>	<i>DESCRIZIONE</i>	<i>a-Si:H</i>
MUN	$[cm^2/Vs]$ band mobility degli elettroni	2
MUP	$[cm^2/Vs]$ band mobility delle lacune	1
NTD=NTA	$[cm^{-3}eV^{-1}]$ prefattore di <i>bandtail</i> di valenza e conduzione	1.0×10^{21}
WTD	$[eV]$ larghezza <i>tail</i> di valenza	0.05
WTA	$[eV]$ larghezza <i>tail</i> di conduzione	0.027
SIGMATDH=SIGMATAE	$[cm^2]$ sezione d'urto di cattura <i>bandtail</i> neutri	1.0×10^{-17}
SIGMATDE=SIGMATAH	$[cm^2]$ sezione d'urto di cattura <i>bandtail</i> carichi	1.0×10^{-15}

In Fig. 5.18a, b e c sono mostrati i risultati ottenuti della cella solare simulata con i *bandtail* al variare dello spessore della zona intrinseca e sono mostrati la V_{oc} e la J_{sc} , la P_{max} ed il FF. Le curve qualitativamente assomigliano al caso senza trappole visto precedentemente.

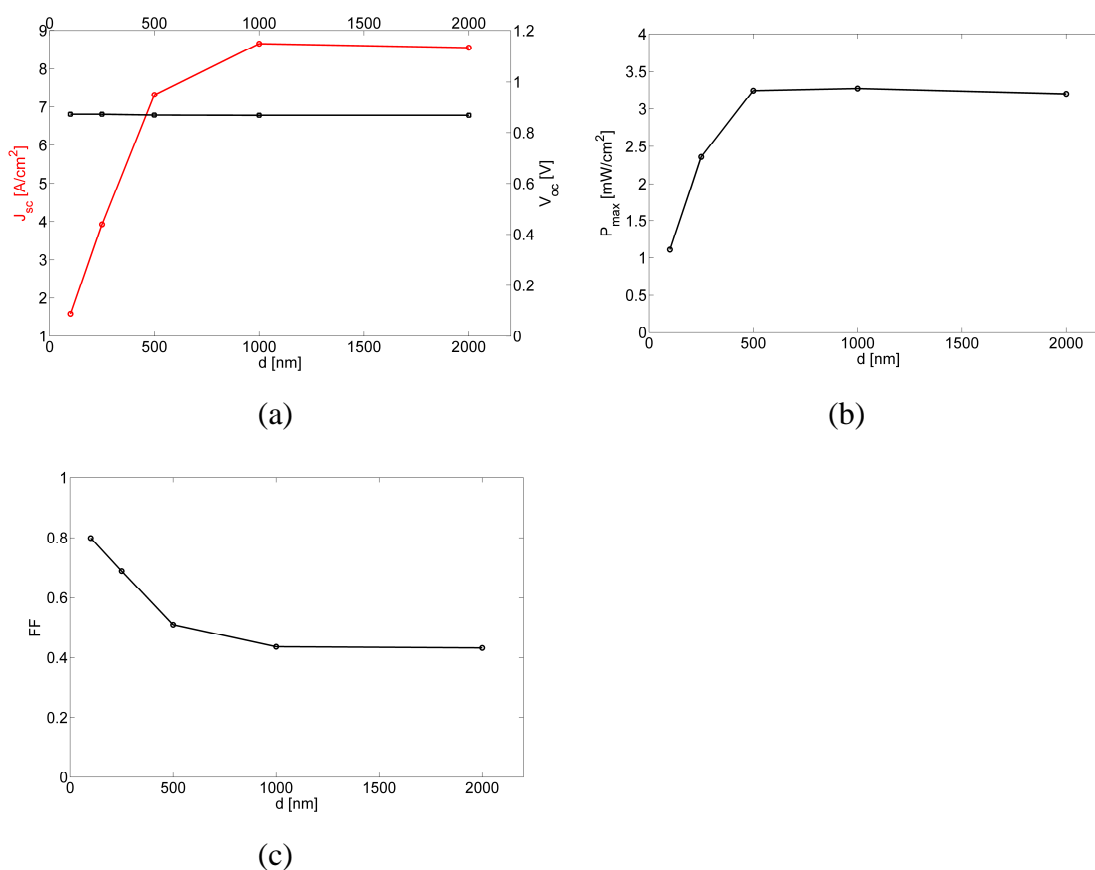


Fig. 5.18 Dipendenza della J_{sc} e della V_{oc} (a), della P_{max} (b) e del FF (c) dallo spessore della zona intrinseca della cella solare nel caso con *bandtail*

La differenza sostanziale tra il caso senza trappole e con *bandtail* consta nel peggioramento delle prestazioni nonostante l'aumento della *band mobility* delle lacune. La J_{sc} assume un valore di saturazione di circa 9 mA/cm^2 contro i 20 mA/cm^2 nel caso senza trappole. La V_{oc} diminuisce da circa 1.1 a 0.8 V e la potenza massima diminuisce da 10 a 3.3 mW/cm^2 . Tale prestazione di potenza massima corrisponde nel caso di modello senza trappole ad una mobilità di circa $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a partire dalla (5.11) e che corrisponde alla mobilità effettiva della cella solare sotto esame. Altra importante nota riguarda la diminuzione della distanza di collezione che diminuisce da circa 2000 a 500 nm.

In conclusione l'effetto dei *bandtail*, come aspettato, è principalmente di una diminuzione della mobilità effettiva delle lacune, infatti nonostante la *band mobility* sia di $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, la mobilità effettiva è di $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La mobilità infatti dipende dalla ricombinazione delle coppie e/h fotogenerate. Nel caso senza trappole accade che l'unica possibile ricombinazione è quella diretta, nel caso con i *bandtail* si aggiunge la ricombinazione dovuta alle trappole. In particolare di stati localizzati (*bandtail*) tra i *bandedge* che catturano ed immobilizzano le lacune e gli elettroni a seconda se sono rispettivamente *tail* di valenza o di conduzione. Il portatore rimane intrappolato finché essi non sono termicamente eccitati verso le bande o alternativamente finché non si ricombinano. La bassa mobilità effettiva è quindi dovuta al fatto che i portatori rimangono poco tempo mobili (nei *bandedge*) e molto tempo nelle trappole (*bandtail*).

5.11.2 La struttura *p-i-n* con *dangling bond* e spettro AM1.5G

Nel paragrafo precedente è stato visto l'effetto dei *bandtail* sulla mobilità e in funzione dello spessore della zona intrinseca nel caso di fotogenerazione uniforme. Adesso anziché supporre una fotogenerazione costante è stata illuminata la cella solare con uno spettro solare AM1.5G. Infatti nella realtà non si avrà una fotogenerazione uniforme nello strato intrinseco, ma dipendente dal coefficiente di assorbimento del silicio amorfo, per tale motivo è stato inserito il coefficiente di assorbimento del silicio amorfo idrogenato presente nel database di *Atlas*TM. In

questo caso l'effetto dei difetti rispetto al caso senza trappole è sempre lo stesso e quindi un effetto di diminuzione della mobilità effettiva. In questo set di simulazioni si è analizzato il caso con *bandtail* per poi confrontarlo con il caso in cui vengono inseriti i *dangling bond* uguali per tutte e tre le regioni della cella solare. I parametri aggiunti sono mostrati in Tabella 5.5.

Tabella 5.5 Parametri inseriti nel caso di cella solare con *dangling bond* con distribuzione Gaussiana

DONORI (0/+)		
NGD	[cm^{-3}/eV] densità dei <i>dangling bond</i> donori	1.0×10^{15}
EGD	[eV] posizione del livello di energia rispetto ad E_v	0.78
WGD	[eV] deviazione <i>standard</i> del donore	0.15
SIGGDH	[cm^2] sezione d'urto di cattura del donore per una lacuna	1.0×10^{-16}
SIGGDE	[cm^2] sezione d'urto di cattura del donore per un elettrone	1.0×10^{-15}
ACCETTORI (0/-)		
NGA	[cm^{-3}/eV] densità degli <i>dangling bond</i> accettori	1.0×10^{15}
EGA	[eV] posizione del livello di energia rispetto ad E_c	0.62
WGA	[eV] deviazione <i>standard</i> dell'accettore	0.15
SIGGAH	[cm^2] sezione d'urto di cattura dell'accettore per una lacuna	1.0×10^{-15}
SIGGAE	[cm^2] sezione d'urto di cattura del accettore per un elettrone	1.0×10^{-16}

In Fig. 5.19 sono mostrate le simulazioni ottenute inserendo lo spettro solare nel caso di presenza di *bandtail* (BT) e di *bandtail* con l'aggiunta dei *dangling bond* (BT+D-center). Ci si aspetta una diminuzione di tutti i parametri in quanto aumenta la ricombinazione dovuta alle trappole. Infatti la potenza massima diminuisce da 15 a 8 mW/cm^2) e pure tutti gli altri parametri (J_{sc} , V_{oc} e FF) subiscono un decremento appunto a causa dell'aumento dei difetti e quindi a causa dell'aumento delle perdite di ricombinazione coi difetti in quanto i portatori non rimarranno solo intrappolati nelle *tail* ma anche negli stati profondi.

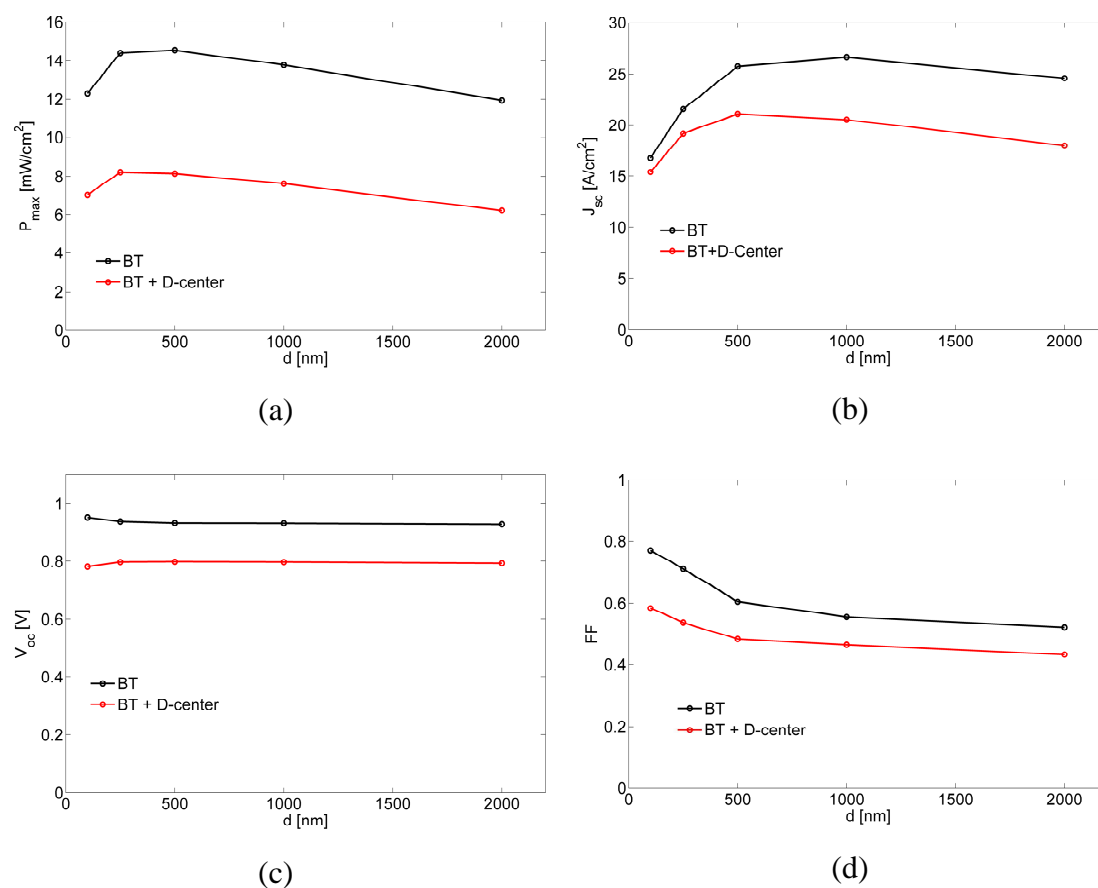


Fig. 5.19 Confronto della P_{max} (a), J_{sc} (b), V_{oc} (c) e FF (d) al variare dello spessore della zona intrinseca della cella solare nel caso con BT e BT+D-center

5.11.3 La struttura $p-i-n$ nel caso di illuminazione dal lato p o n .

Dopo avere analizzato l'effetto dello spessore e della mobilità al variare della presenza o meno di *bandtail* e di *dangling bond*. Adesso viene verificato un effetto tipico di celle solari $p-i-n$ a seconda della provenienza dell'illuminazione e viene spiegato meglio perché la potenza massima satura superato un certo spessore.

L'effetto dello spessore dell'intrinseco in celle solari $p-i-n$, secondo studi simulativi [16], cambia a seconda se la luce proviene dal lato p o dal lato n . In questo studio si suppone di illuminare la cella solare con una luce monocromatica con $\lambda = 0.63 \mu m$ per cui il silicio amorfo ha un coefficiente di assorbimento di circa $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Se la cella solare viene illuminata da p accade che per celle solari

sottili, all'aumentare dello spessore, aumenta proporzionalmente il numero di fotoni assorbiti in quanto è il prodotto dello spessore per il coefficiente di assorbimento. Per spessori più grandi accade che la potenza satura per spessori maggiori della lunghezza tipica per cui un fotone viene assorbito (Fig. 5.20a). La V_{oc} sotto illuminazione dal lato p è pressoché costante e la potenza massima segue principalmente l'andamento della J_{sc} come mostrato in Fig. 5.20b.

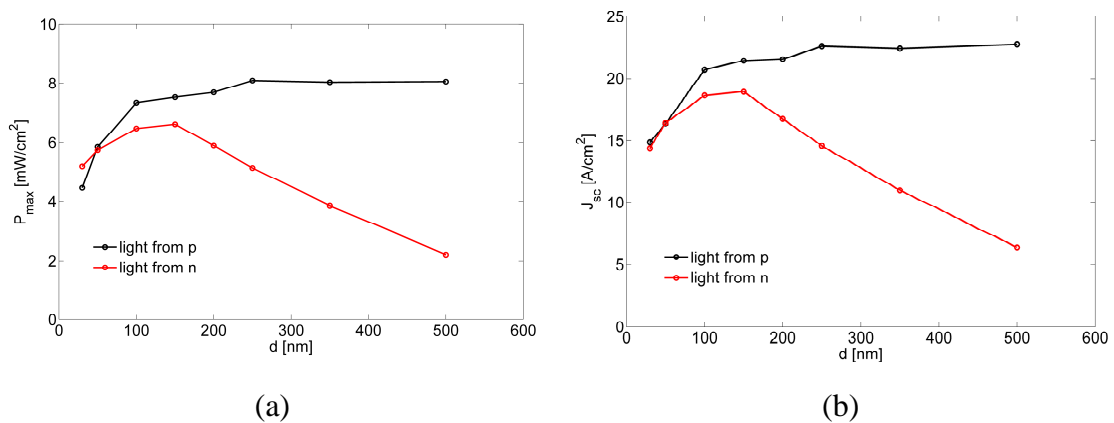


Fig. 5.20 Confronto della P_{max} (a) e della J_{sc} (b) al variare dello spessore della zona intrinseca della cella solare nel caso di illuminazione da n e da p con $\lambda=0.63 \mu\text{m}$

Il fenomeno della saturazione della potenza per spessori grandi avviene quando il campo elettrico collassa. È conosciuto che il trasporto per le lacune in un materiale amorfo a temperatura ambiente è dispersivo e per gli elettroni è Gaussiano [9]. Quando una cella solare è illuminata si vengono a generare idealmente una coppia di e/h per ogni fotone incidente. Se l'intensità dei fotoni incidenti è bassa allora il campo elettrico è uniforme in tutta la zona intrinseca. Se invece aumenta l'intensità accade che le lacune generate lontano dalla zona p , essendo più lente degli elettroni non riescono a raggiungere l'elettrodo e quindi si accumulano vicino la zona n causando il collasso del campo elettrico. Conseguentemente, vicino la zona p , si ha un incremento del campo elettrico.

Se la cella solare viene illuminata da n accade che per celle solari più sottili la potenza mantiene lo stesso andamento della cella solare illuminata da p . Per spessori più grandi la potenza inizia a diminuire perché le lacune in media devono percorrere molto spazio prima di arrivare all'elettrodo p , ciò provoca il collasso del campo

elettrico per distanze di collezione minori e quindi l'aumento della ricombinazione e la perdita di potenza. Infatti si è trovato dalle simulazioni eseguite come la distanza di collezione in questo caso sia intorno a 150 nm e di 250 nm nel caso di illuminazione dal lato p .

5.12 Analisi dell'effetto dell'altezza di barriera al contatto TCO/p

Una cella solare in a-Si:H è formata da un fotodiodo $p-i-n$ e agli estremi è presente un ossido conduttivo che funge da contatto elettrico e ottico. In particolare il TCO deve essere un contatto elettrico con bassa resistività in maniera tale che abbia caratteristiche al più vicine a quelle di un metallo e un contatto ottico il più possibile trasparente alla luce in maniera tale che l'assorbimento di luce sia ridotto al minimo. In una cella solare quindi oltre che capire la dipendenza dei parametri principali bisogna studiare attentamente le regioni critiche e in particolare le interfacce tra TCO e silicio di tipo p ed n e l'interfaccia tra la zona drogata p e quella intrinseca [17].

In questo paragrafo e nel capitolo successivo si è studiata l'interfaccia TCO/p poiché considerata come la parte più critica di una cella solare omogiunzione in quanto le lacune provenienti dallo strato p si ricombinano con gli elettroni del TCO causando perdite di potenza. Bisogna inoltre dire che a seconda del TCO usato si viene a creare una zona di svuotamento tra TCO e silicio amorfo e quindi una possibile barriera all'interfaccia [18].

In letteratura il contatto TCO/p è stato largamente studiato ed è tipicamente trattato come un contatto *Schottky* con una barriera all'interfaccia sia con studi simulativi [13] che sperimentali [19]. Allora a partire dallo studio eseguito nei paragrafi precedenti è stato implementato il TCO come metallo e senza alcun assorbimento di fotoni incidenti, infine è stato fatto variare il tipo di contatto, da ohmico a *Schottky* con differenti funzioni lavoro del TCO e quindi differenti barriere all'interfaccia TCO/p.

Si è partiti dalla cella solare implementata con *dangling bond* e studiata precedentemente e si è inserito il TCO come metallo con un indice di rifrazione

$n = 3$ e un coefficiente di assorbimento $k = 0$. I parametri della cella solare sono uguali a quelli usati nel paragrafo precedente e si è considerato uno spessore dello strato intrinseco di 250 nm e un drogaggio della zona p di 10^{19} cm^{-3} . Infine è stata variata la funzione lavoro del metallo e si sono determinati i parametri principali della cella solare.

In Fig. 5.21a è mostrata la dipendenza della J_{sc} (curva rossa) e della V_{oc} (curva nera) a seconda della funzione lavoro del TCO. All'aumentare della funzione lavoro, come previsto, migliorano le prestazioni della cella solare sia in termini di J_{sc} che di V_{oc} e quindi di P_{max} (Fig. 5.21b), in quanto il contatto tra TCO/p diventa più ohmico.

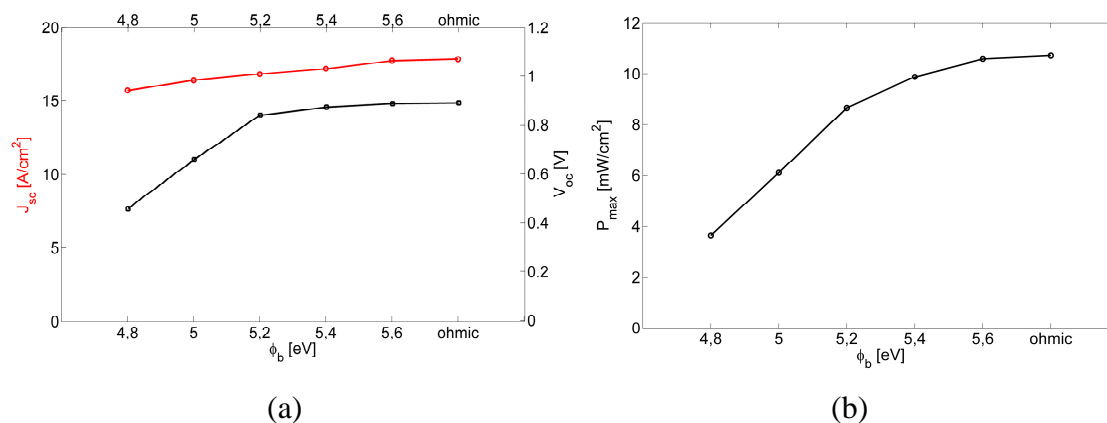


Fig. 5.21 Dipendenza della J_{sc} e della V_{oc} (a) e della P_{max} (b) dall'altezza di barriera all'interfaccia TCO/p di una cella solare

In Fig. 5.22a sono mostrate le I-V simulate a differenti valori di funzione lavoro del TCO. Si nota come la curva I-V nel caso di funzione lavoro pari a 5.6 eV corrisponda al considerare il contatto ohmico in quanto sovrapposte e che una piccola barriera fa diminuire di molto la V_{oc} che quindi è il parametro che più ne risente nel caso di presenza di barriera.

In Fig. 5.22b è mostrato il diagramma a bande (BC, BV e livello di Fermi), al variare della funzione lavoro. Si viene a generare all'interfaccia tra TCO e p un piccolo *band bending* dipendente dalla funzione lavoro del materiale usato.

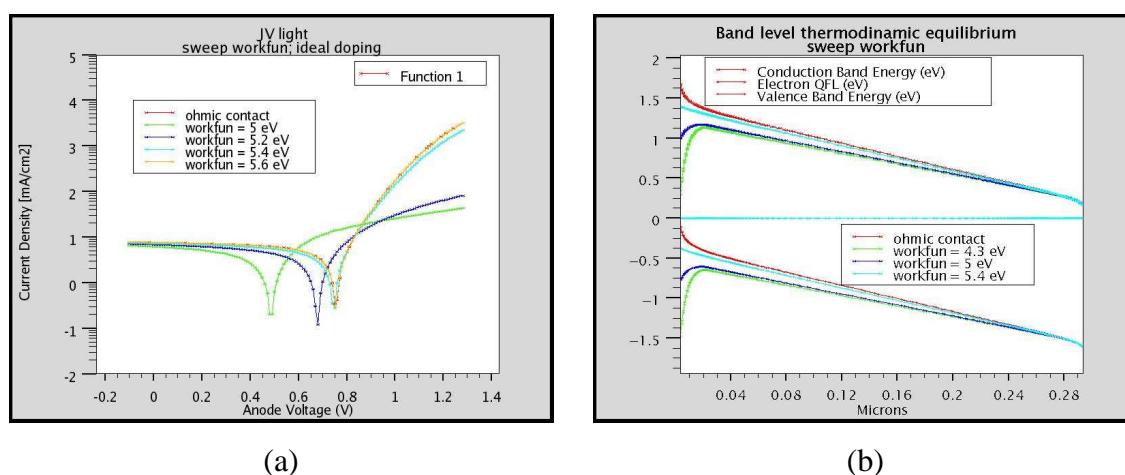


Fig. 5.22 Dipendenza della corrente sotto illuminazione (a) e diagramma a bande (b) in funzione dell'altezza di barriera all'interfaccia TCO/p di una cella solare

La formazione del *band bending* visto in Fig. 5.22b non è altro che un inversione del campo elettrico (diventa positivo) nei pressi della zona drogata di tipo *p*. Tale inversione ostacola l'accumulazione di lacune fotogenerate. Allora il *band bending* è una misura della barriera che vedono le lacune al contatto TCO/p. Le lacune che si accumulano vicino il *front contact* e vanno a riempire le trappole nello strato *p*, riducono lo spazio di carica negativo nella regione e quindi il potenziale attraverso il dispositivo che è responsabile della collezione di portatori. Quindi tale *band bending* è il principale responsabile del decremento della J_{sc} , della potenza massima, del FF e principalmente della V_{oc} .

Il *band bending* può essere causato dalla riduzione dell' SnO_2 . Infatti quando si deposita il silicio amorfo idrogenato su substrati di SnO_2 vi sarà un flusso di idrogeno, inserito per migliorare le proprietà elettriche dell'amorfo. Accade quindi che questi atomi di H riducono l' SnO_2 [16]. Tale rate di riduzione aumenta significativamente con la temperatura del substrato. La riduzione consiste nella diffusione di atomi di Sn che migrano nello strato *p* mentre l'ossigeno reagisce con il Si formando SiO_x . Sia Sn che SiO_x inducono stati di difetti di interfaccia che richiedono ulteriore carica compensativa nello strato *p*. Si ha quindi un decremento della V_{bi} e quindi della V_{oc} . Inoltre la presenza di Sn può ridurre la trasmissione della luce nello strato assorbente e quindi il rate dei portatori fotogenerati e conseguentemente si ottiene una ridotta J_{sc} . La presenza di una barriera può anche

essere dovuta ad un non perfetto accrescimento dell'a-Si:H sull'ossido conduttivo SnO₂. In definitiva cambiare la barriera nelle simulazioni consiste nel cambiare nella realtà il processo di riduzione dell'SnO₂. In alcuni casi per risolvere questo problema si protegge l'SnO₂ inserendo uno strato sottile di ZnO conduttivo perché è più stabile a contatto con plasma [17] contenente idrogeno come nel caso di deposito dell'a-Si:H per PECVD.

In conclusione è importante nella progettazione di una cella solare tenere conto dell'interfaccia TCO/p in quanto ciò, causando *band bending*, può diminuire fortemente tutti i parametri principali della cella solare. Una buona caratterizzazione della cella solare deve tenere conto del TCO in maniera tali che si interfacci in modo ohmico con il semiconduttore drogato di tipo *p*. L'oggetto del prossimo capitolo è lo studio più approfondito di questo tipo di giunzione separatamente dal diodo *p-i-n* e nel considerare il TCO stesso come un semiconduttore e non come un metallo.

5.13 Conclusioni

In questo capitolo è stato eseguito uno studio di sensibilità dei parametri inseriti in un simulatore commerciale molto potente come Atlas™ al fine di determinare quale di essi influenza maggiormente le prestazioni della cella solare.

Nella prima parte delle simulazioni si è eseguito un'analisi di sensibilità atta a comprendere quali dei parametri tipicamente usati in celle solari in a-Si:H contribuiscano maggiormente a modificare le prestazioni delle celle solari. Si è notato come i parametri più importanti e che causano le maggiori variazioni sono la densità dei dangling bond, la densità dei bandtail, la concentrazione dello strato drogato *p*, la temperatura e l'energy gap.

La concentrazione dei dangling bond nelle simulazioni gioca il ruolo principale e la qualità di una cella solare dipende molto da questo valore. Per avere discrete prestazioni bisogna mantenere una concentrazione di dangling bond inferiore a 10^{17} cm^{-3} . In particolare la concentrazione che incide maggiormente sulle prestazioni di una cella solare è la concentrazione dei difetti nella zona intrinseca.

La concentrazione dei bandtail invece causa un effetto ridotto rispetto a quello visto variando i dangling bond e si è notato un comportamento ottimale della cella solare simulata per concentrazioni di 10^{21} cm^{-3} .

La concentrazione di drogaggio della zona p invece causa miglioramenti nelle prestazioni della cella solare fino a un valore di 10^{18} cm^{-3} , dopo iniziano a farsi sentire gli effetti della grande presenza di impurità droganti.

Gli altri due parametri e cioè temperatura ed energy gap mostrano effetti importanti ma considerati di seconda approssimazione così come la variazione della posizione energetica dei tail o dei dangling bond.

Nella seconda parte è stato studiato l'effetto dei difetti sulle prestazioni della cella solare. In particolare sono state eseguite simulazioni atte a comprendere meglio l'effetto dei difetti come bandtail e dangling bond. Tali difetti producono un forte decremento della mobilità delle lacune e quindi nelle prestazioni della cella solare. Infatti le lacune sono i portatori che limitano il trasporto nell'a-Si:H e quindi un aumento della concentrazione dei difetti causa un aumento della ricombinazione dovuto alle trappole e quindi del tempo di intrappolamento del portatore fotogenerato e una diminuzione della mobilità effettiva di questi portatori.

Sono state studiate inoltre gli effetti prodotti dalla variazione dello spessore del materiale intrinseco sulle prestazioni della cella solare. Se si illumina da p la potenza massima satura per grandi spessori a causa del collasso del campo elettrico dovuto alla bassa mobilità delle lacune. Se invece si illumina da n accade che il collasso del campo elettrico avviene per distanze di collezione minori in quanto le lacune in media devono percorrere molto più spazio prima di arrivare all'elettrodo p. La potenza quindi cresce finché non raggiunge un massimo per poi iniziare a decrescere.

Infine è stato studiato l'effetto della barriera nel caso di inserimento del TCO come metallo con una certa resistività e una funzione lavoro. Si è notato come la presenza di una barriera causa pesanti peggioramenti nella Voc e in generale nelle prestazioni della cella solare. La grande sensibilità delle prestazioni della cella solare in funzione di questa interfaccia ha messo in risalto l'importanza nell'avere una interfaccia TCO/p di buona qualità. Per tale motivo il capitolo successivo è stato

dedicato allo studio basato sulla caratterizzazione elettrica e sulla simulazione di questa interfaccia con l'obiettivo di determinare la presenza di una eventuale barriera e il meccanismo di trasporto.

5.14 Riferimenti Bibliografici

- [1] Il software *Analysis of Microelectronic and Photonic Structures* (AMPS) è stato sviluppato alla Pennsylvania State University sotto la direzione di S.J. Fonash con i fondi dell' *Electric Power Research Institute*. Il sito internet a cui riferirsi è <http://www.psu.edu/dept/AMPS/>
- [2] M. Burgelman, P. Nollet, S. Degrave. “*Modeling polycrystalline semiconductor solar cells*”. *Thin Solid Films* 361–362, (2000), 527–532. Il sito internet a cui riferirsi è <http://www.elis.ugent.be/ELISgroups/solar/projects/scaps.html>
- [3] R. Schropp, M. Zeman, “*Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells*”. Kluwer: Boston, 1998.
- [4] P. Basore “*Numerical modeling of textured silicon solar cells using PC-1D*”, *IEEE Transactions on Electron Devices* 37(2), (1990); 337.
- [5] M. Burgelman, J. Verschraegen, S. Degrave and P. Nollet, “*Modeling Thin-film PV devices*”, *Progress in Photovoltaics: Research and applications* 12, (2004), 143.
- [6] G. Cannella, report “*Simulazione ATLAS di celle solari a film sottile in a-Si:H*” per il TCAD group di STMicroelectronics, Catania, Maggio 2009.
- [7] S.M. Sze, “*Physics of Semiconductor Devices*”, 2nd edition, Wiley Interscience, 1981
- [8] E.A. Schiff, “*Drift-mobility measurements and mobility edges in disordered silicons*”, *J. Phys.:Condens. Matter* 16, (2004) S5265-5275.
- [9] R.A. Street, “*Hydrogenated amorphous silicon*”, Cambridge University Press, 1991
- [10] Manuale di *Atlas*TM. Il sito internet di riferimento è: <http://www.silvaco.com/>
- [11] T. Sawada; H. Tarui, N. Terada, M. Tanaka, T. Takahama, S. Tsuda, S. Nakano, “*Theoretical analysis of textured thin-film solar cells and a guideline to achieving higher efficiency*” 23rd Photovoltaic Specialists Conference, (1993), 803.

- [12] J. Liang, E.A. Schiff, S. Guha, Baojie Yan, and J. Yang, "*Hole-mobility limit of amorphous silicon solar cells*", Appl. Phys. Lett. 88, (2006), 063512.
- [13] J.K. Arch, F.A. Rubinelli, J.Y. Hou, S.J. Fonash, "*First principles computer model showing the effect of p-layer thickness and front contact barrier height on the performance of a-Si:H p-i-n solar cells*" Photovoltaic Specialists Conference, 1990, Conference Record of the Twenty First IEEE, 1636.
- [14] F.A. Rubinelli, J.K. Arch, and S.J. Fonash, "*Effect of contact barrier heights on a-Si:H p-i-n detector and solar-cell performance*", J. App. Phys., vol. 72, no. 4, (1992)
- [15] E.A. Schiff, "*Low mobility solar cells: a device physics primer with application to amorphous silicon*", Solar Energy Mat. & Solar Cells, 78, (2003), 567.
- [16] A. Luque, S. Hegedus, "*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*", Wiley Interscience, 2003.
- [17] H. Stiebig, F. Siebke, W. Beyer, C. Beneking, B. Rech, H. Wagner, "*Interfaces in a-Si:H solar cell structures*", Solar Energy Mat. & Solar Cells 48, (1997), 351
- [18] M. Kubon, E. Boehmer, F. Siebke, B. Rech, C. Beneking and H. Wagner, "*Solution of the ZnO/p contact problem in a-Si:H solar cells*", Solar Energy Mat. & Solar Cells 41/42 1996, 485.
- [19] F.S. Sinencio and R. Williams, "*Barrier at the interface between amorphous silicon and transparent oxides and its influences on solar cell performance*", J. Appl. Phys, 54 (5), May 1983, 2757.

CAPITOLO 6

CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA DELL'INTERFACCIA TRA OSSIDO CONDUTTIVO E SILICIO AMORFO

Come visto nel capitolo precedente, l'interfaccia a-Si:H / TCO presente nelle celle solari in silicio amorfo idrogenato influisce sulle prestazioni della cella solare. Nelle celle studiate vi sono due tipi di interfaccia a-Si:H / TCO: una è l'eterogiunzione SnO₂:F / p-type a-Si:H che è lo strato *windows* da dove la luce entra e si raccolgono le lacune, l'altra è l'eterogiunzione ZnO:Al / n-type a-Si:H. Queste eterogiunzioni devono costituire un contatto ohmico con bassi valori di resistenza in modo da non degradare le prestazioni della cella solare a diodo *p-i-n*. Quindi risulta interessante studiare queste eterogiunzioni al fine di valutarne la qualità e di comprendere il meccanismo di trasporto. Dallo studio di simulazione presentato nel precedente capitolo è emerso che l'eterogiunzione SnO₂:F / p-type a-Si:H è più critica dell'interfaccia ZnO:Al / n-type a-Si:H.

In questo capitolo viene presentato lo studio di queste eterogiunzioni. Sebbene sia possibile estrarre informazioni concernenti queste eterogiunzioni dalla caratterizzazione elettrica della cella solare [1,2] tale studio è stato svolto caratterizzando dei dispositivi costituiti dalle sole eterogiunzioni a-Si:H /TCO, che sono state appositamente progettate e commissionate alla *STMicroelectronics* di Catania, che successivamente le ha realizzate.

Vengono presentati in questo capitolo i risultati dell'eterogiunzione $\text{SnO}_2\text{:F}$ / p-type a-Si:H di cui è stata fatta una caratterizzazione elettrica completa con misure di capacità e di corrente. Mediante l'utilizzo di modelli analitici e di simulazioni TCAD è stato trovato che il meccanismo di trasporto in questa eterogiunzione è il “*thermally assisted tunneling*” attraverso trappole accettori all'interfaccia.

Infine sono state eseguite misure I-V delle eterogiunzioni ZnO:Al / n-type a-Si:H e si prevede in futuro un ulteriore approfondimento di questi dispositivi.

6.1 Materiali

Le eterogiunzioni $\text{SnO}_2\text{:F}$ / p-type a-Si:H sono state prodotte dalla *STMicronics* di Catania su fette da 6'' come mostrato in Fig. 6.1. Il substrato usato è un vetro commerciale della compagnia AGC ASAHI GLASS usato per accrescere celle solari in silicio amorfo. Esso consta di una base di vetro spessa 1 mm con accresciuto sopra 800 nm di $\text{SnO}_2\text{:F}$ (ossido di stagno drogato con fluoro). Il silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) è stato poi accresciuto come visto nel capitolo 3 con uno spessore degli strati di a-Si:H di 20 e 100 nm. D'ora in poi chiameremo le strutture con questi spessori rispettivamente P20 e P100. Per realizzare il contatto metallico sono stati depositati per *sputtering* sull'a-Si:H 800 nm di Molibdeno.

Le eterogiunzioni n-type a-Si:H / ZnO:Al sono state anch'esse prodotte dalla *STMicronics* di Catania. Il substrato usato è un comune substrato di silicio di tipo *n Czochralski* da 6'' su cui è stato depositato per *sputtering* 800 nm di Molibdeno. Dopo è stato accresciuto l'a-Si:H di tipo *n* spesso 20 nm e 100 nm (le strutture con questi spessori sono indicati rispettivamente con N20 e N100) su cui è stato depositato uno strato di ZnO:Al spesso 800 nm come visto nel capitolo 3. Inoltre nel caso di spessore 20 nm è stato realizzato un campione con trattamento HF (che indicheremo con N20HF) prima di depositare lo ZnO:Al con l'obiettivo di eliminare eventuali ossidi nativi tra i due semiconduttori.

Una tipica fetta da 6'' usata è mostrata in Fig. 6.1; essa è formata da 19 *die*. Ogni *die* è composto da dispositivi (*pad*) a geometria circolare e con diametri

compresi tra 0.01 e 0.64 *cm* e a geometria *strip* con larghezza 0.01 *cm* e lunghezza da 0.01 a 15.4 *cm*.

Per misurare la resistività del materiale amorfo sono stati fabbricati campioni *ad hoc*. Su un substrato di silicio sono stati accresciuti 900 nm di SiO₂ (ossido di silicio) su uno spessore di 1 μm di a-Si:H drogato di tipo *n* e *p*.

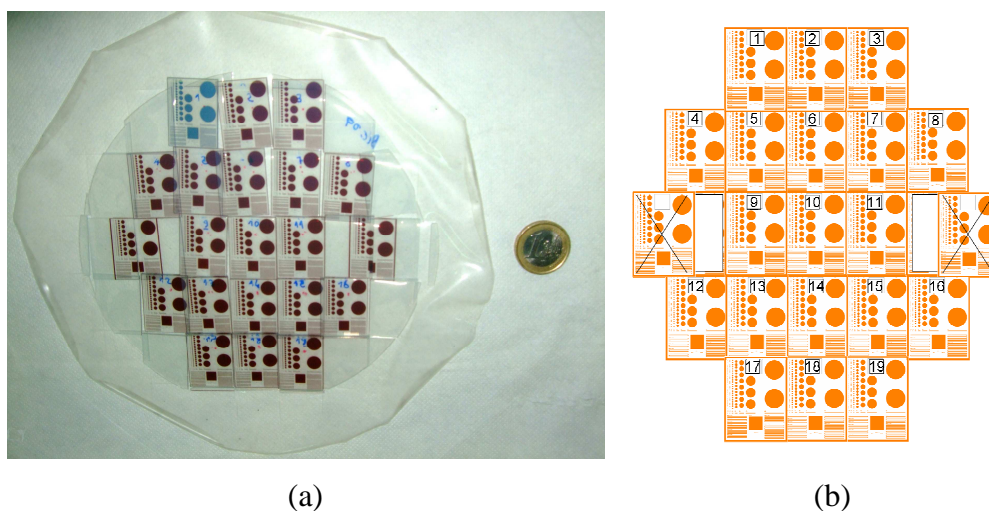


Fig. 6.1 Tipica fetta da 6'' usata confrontata con la moneta da 1 € (a) e maschera dei *die* presenti (b) nelle eterogiunzioni studiate

6.2 Misure elettriche

In questo paragrafo verranno discussi tutti i tipi di misure eseguite per la caratterizzazione dei campioni di cui precedentemente è stata discussa la composizione e le tecniche di accrescimento.

6.2.1 Misure di resistività

La misura di resistività dei *layer* di p-type e n-type a-Si:H sono state realizzate presso il CNR-IMM di Catania [3]. La resistenza di strato del *film* è stata misurata usando il metodo delle quattro punte (metodo *Kelvin*) in un *range* di temperature tra 300-600 K. La temperatura durante le misure è stata controllata usando MMR K-20 *temperature controller*, una resistenza per riscaldare e un *Joule-Thompson refrigerator*. La temperatura del campione è stata misurata con una termocoppia

posta sul campione. La dipendenza della temperatura dalla resistenza di strato R_{sh} è misurata a rate costanti (dT/dt) e segue una legge esponenziale del tipo: $R_s = R_0 \exp(qE_A/kT)$, dove R_0 è la temperatura misurata a 300 K, k è la costante di Boltzmann e q è la carica dell'elettrone. Dal grafico di Arrhenius è possibile estrarre l'energia di attivazione dalla pendenza del grafico $\ln(R)$ vs q/kT per i differenti layer.

In Fig. 6.2a sono mostrate le energie di attivazione determinate per i campioni analizzati. In particolare l'energia di attivazione del p-type a-Si:H è di circa 0.38 eV e dell'n-type a-Si:H è di circa 0.22 eV con una resistività di $2 \times 10^4 \Omega cm$ e di $5 \times 10^2 \Omega cm$, rispettivamente a $T=300 K$.

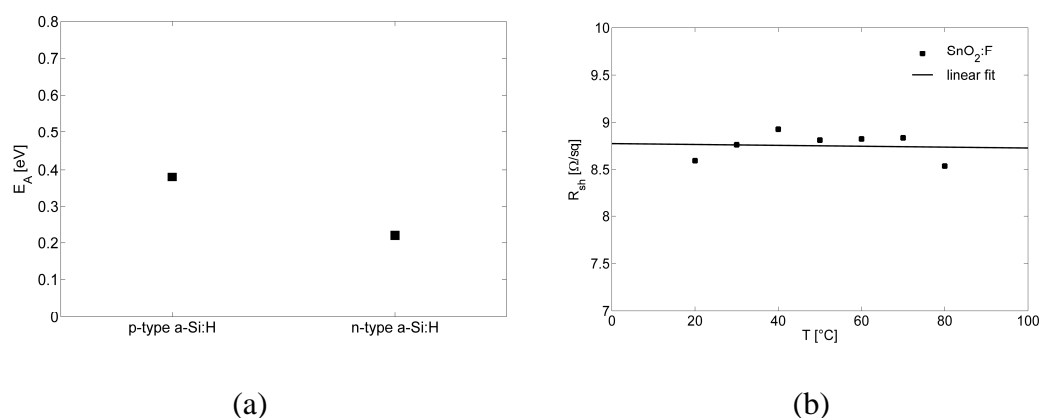


Fig. 6.2 Resistenza di strato misurata (a) degli strati n-type e p-type a-Si:H e (b) del layer di $SnO_2:F$ (pallini) con il fitting (linea continua) al variare della temperatura

Le misure di resistività dell' $SnO_2:F$ sono state realizzate presso il dipartimento di Fisica dell'Università di Palermo. Il metodo usato è quello delle 4 punte e la temperatura è stata controllata e regolata tramite una cella *peltier* e ponendo una termocoppia sulla superficie del campione da analizzare. Le temperature di analisi usate vanno da 20 a 80 $^{\circ}C$. La resistenza di *strato* del materiale misurata è di 8.8 Ω/sq ed è indipendente dalla temperatura come è mostrato in Fig. 6.2b. Per determinare il valore del drogaggio nel materiale è stata considerata una mobilità

tipica nell' SnO_2 e cioè $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [4] ed è stato ottenuto un valor di drogaggio pari a $2.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

6.2.2 Misure di corrente

La fase preliminare delle misure di corrente sono state realizzate presso il CNR-IMM di Catania utilizzando una probe station automatica della *Suss Microtech S300*, il *chuck* è mostrato in Fig. 6.3. La *probe station* è collegata ad un SCS 4200 della *Keithley* In Fig. 6.4 è mostrato il *setup* di misura usato. Le misure sono state realizzate con il metodo delle due punte, a temperatura ambiente e al buio. Si è usato il programma di automazione della *probe station* per stabilire prima i *die* da misurare e poi per ogni *die* i *pad*. Sono stati analizzati 12 dei 19 *die* presenti su fetta e sono stati scelti due campioni per ogni *die* con l'obiettivo di effettuare un'analisi di uniformità del *wafer*.

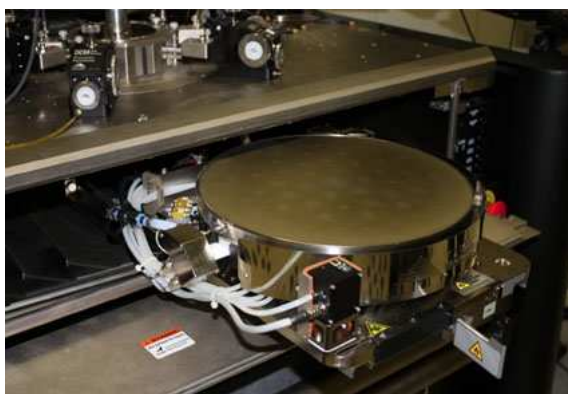


Fig. 6.3 *Chuck* della probe station automatica della *SUSS Microtech*.

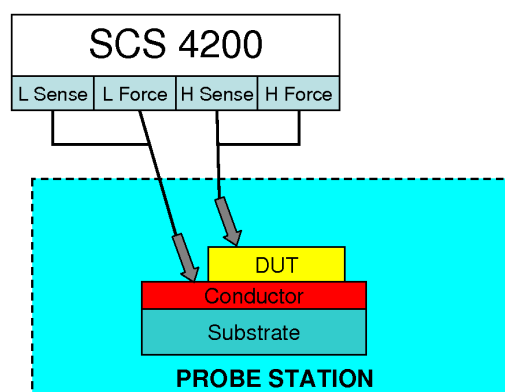


Fig. 6.4 *Setup* utilizzato per effettuare misure di corrente sulle eterogiunzioni SnO_2 :F/p-type a-Si:H

Le misure di corrente a varie temperature (J-V-T) delle strutture sotto esame sono state realizzate presso il dipartimento di Fisica dell'Università degli studi di Palermo. Il *setup* usato per l'implementazione delle misure di corrente è lo stesso di quello usato per le misure sulle celle solari visto nel capitolo 3. In più è stato utilizzato un sistema PID, interfacciato al PC tramite *Labview*, per il controllo di temperatura con una cella.

La tensione positiva è sempre applicata allo strato superiore e quindi nel caso delle eterogiunzioni con p-type a-Si:H è applicata al Molibdeno e nel caso delle eterogiunzioni con n-type a-Si:H è applicata allo ZnO:Al.

Tutte le misure sono state eseguite con il metodo delle 4 punte per eliminare l'effetto della resistenza del contatto con punte di tungsteno (W) di diametro $1\ \mu\text{m}$. Le misure J-V sono state realizzate a differenti temperature (da 30 a 80°C) e per tensioni $|V| < 0.4\ \text{V}$ e sotto flusso di azoto per evitare l'ossidazione della superficie del campione.

6.2.3 Misure di impedenza

Le misure di impedenza sono state realizzate presso il dipartimento di Fisica dell'Università degli studi di Palermo. Sono state realizzate misure di capacità a frequenza fissa e di impedenza a tensione fissa. Il *setup* usato per entrambe le misure è uguale a quello usato per le misure di impedenza delle celle solari visto nel capitolo 3. Unica differenza è la presenza del controllo di temperatura come realizzato precedentemente per le misure I-V. La configurazione dei *probe* usata per le misure è la 4TP che permette di avere un *range* di impedenza da $1\ \text{m}\Omega$ a $1\ \text{M}\Omega$. Tutte le misure sono state realizzate a differenti temperature (da 30 a 80°C). Le misure C-V sono state effettuate per tensioni $|V| < 0.1\ \text{V}$ e alla frequenza di $1\ \text{MHz}$. Le misure di impedenza invece sono state effettuate a $V=0\ \text{V}$ e per un *range* di frequenze da $20\ \text{Hz}$ a $2\ \text{MHz}$.

6.3 Riproducibilità delle strutture TCO/a-Si:H

La prima analisi eseguita ha come obiettivo quello di determinare la riproducibilità, l'uniformità su fetta e il contributo della resistenza distribuita del TCO.

Questa prima analisi è stata svolta presso il CNR-IMM di Catania con la probe station automatica della *SUSS Microtech S300*. Sono stati analizzati i campioni con geometria circolare e *strip* rispettivamente con diametro e lunghezza maggiore di

$400\mu\text{m}$, in quanto vi era la difficoltà di contattare i pad con dimensioni inferiori in maniera automatica.

La prima analisi eseguita è il confronto della curve I-V a temperatura ambiente con differenti diametri e lunghezze. In Fig. 6.5a sono mostrate le curve I-V nel caso di eterogiunzioni SnO₂:F / p-type a-Si:H 20 nm (P20) e in Fig. 6.5b sono mostrate quelle dell'eterogiunzione n-type a-Si:H / ZnO:Al (N20) entrambe al variare del diametro e per tensioni $|V| \leq 0.4\text{V}$. Le curve mostrano buona riproducibilità. Per diametri più grandi è evidente l'effetto di diminuzione della corrente simile a ciò che accadeva per le celle solari. Tale effetto non è presente per i diametri più piccoli ($d < 800\mu\text{m}$) e come visto precedentemente per le celle solari è da attribuire alla resistenza distribuita del rispettivo TCO in quanto dipende dall'area del campione. Medesimo effetto è evidente anche per le geometrie *strip* (non mostrato) e per spessori della zona *p* ed *n* di 100 nm (non mostrati). Le curve sono leggermente asimmetriche con la corrente per tensioni positive leggermente più alte rispetto a quelle per tensioni negative.

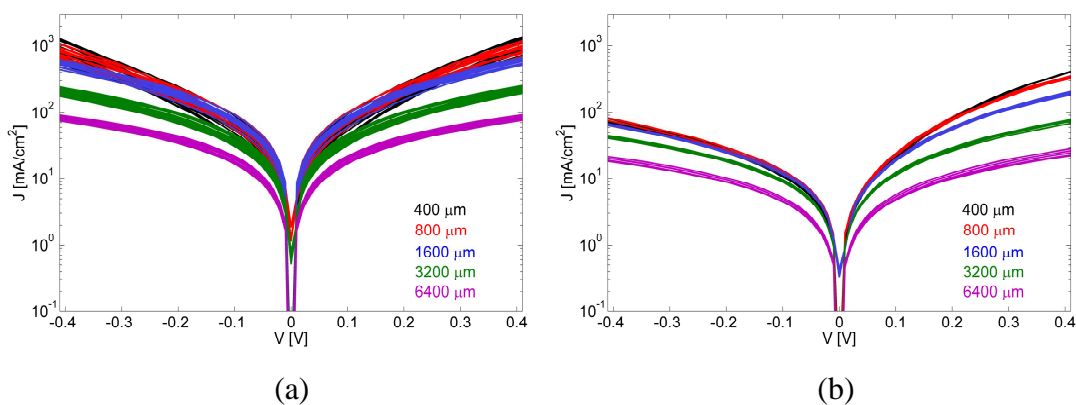


Fig. 6.5 Curve I-V per differenti *die* e diametri dell'eterogiunzione P20 (a) ed N20 (b)

Le correnti misurate nel P20 sono di un ordine di grandezza più alte rispetto a quelle misurate nel N20 quindi stando alle curve misurate sembrerebbe che il campione N20 limiti di più la corrente rispetto al P20.

Dopo aver eseguito questa analisi al variare dell'area del campione si è studiato l'effetto del *leakage*. Nel caso di geometria circolare l'area è $A = \pi \cdot r^2$ ed il

perimetro è $P = 2\pi \cdot r$, dove r è il raggio. Nel caso di geometria *strip* l'area è $A = WL$ ed il perimetro è $P = 2(W + L)$, dove W è la larghezza della *strip* ed L la lunghezza, con $L = 2^n W$ ed $n = 1, 2, 3, \dots, s$. In tabella sono mostrati i casi in cui la corrente è proporzionale all'area $I \propto A$ o al perimetro $I \propto P$ sia per geometrie circolari sia a geometria *strip* indicando con k una generica costante.

Geometria	$I \propto A$	$I \propto P$
Circolare	$I = k \cdot r^2$	$I = k \cdot r$
Strip	$I = k \cdot W^2 2^n$	$I = 2k \cdot W^2 (2^n + 1)$

In scala logaritmica (naturale) per le geometrie circolari si ha:

geometria	$I \propto A$	$I \propto P$
Circolare	$\ln(I) = \ln(k) + 2\ln(r)$	$\ln(I) = \ln(k) + \ln(r)$

Quindi se si fa un *fitting* lineare $\ln(I) = a + m \cdot r$, se la pendenza m è 2 allora $I \propto A$, se invece $m = 1$ allora $I \propto P$.

Invece per la geometria *strip* se si fa il *fitting* lineare $\log_2(I) = b + m \cdot n$, allora

Geometria	$I \propto A$	$I \propto P$
Strip	$\log_2(I) = \log_2(k \cdot W^2) + n$	$\log_2(I) = K + \log_2(2^n + 1)$

Quindi se la pendenza m è pari a 1 allora $I \propto A$, altrimenti se si verifica che $0.88 < m < 0.89$ allora $I \propto P$, come mostrato in Fig. 6.6 con un intervallo di confidenza del 95%. Dove I_A è la corrente ideale nel caso dipenda dall'area e I_P è la corrente ideale nel caso di dipendenza dal perimetro.

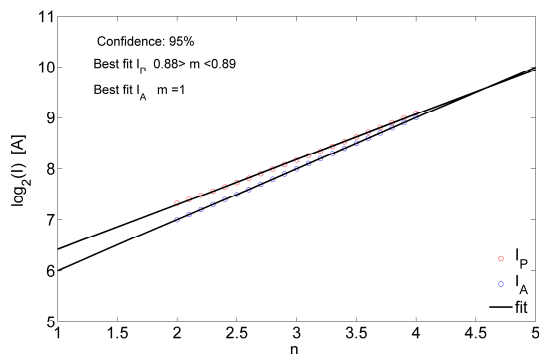


Fig. 6.6 Confronto $\log_2(I)$ vs n nel caso di geometrie *strip*

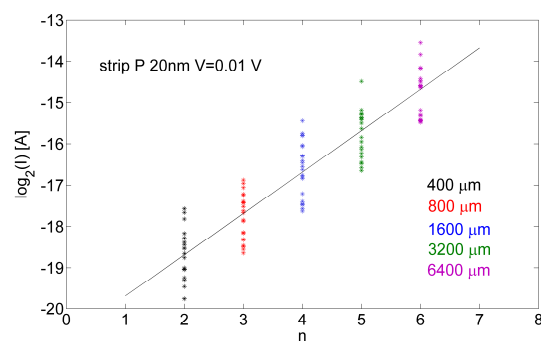


Fig. 6.7 Confronto $\log_2(I)$ vs r per le geometrie *strip* dei campioni P20 a $V=0.01V$

In Fig. 6.7 è mostrato il confronto $\log_2(I)$ vs n per la geometria *strip* del campione P20 alla tensione $V=0.01 V$. La linea nera è il *fitting* ottenuto con $m = 1$, ogni colore individua una lunghezza L della *strip* e ogni asterisco individua un valore misurato a vari diametri.

In Fig. 6.8a è mostrato un esempio di dipendenza dall'area per tutti i *pad* misurati per il campione P20 nel caso di geometrie circolari con raggio da 200 a 3200 μm (in legenda sono indicati i diametri da 400 a 6400 μm) alla tensione di $V = 0.01 V$. Si è eseguito il *fitting* per diametri minori 1600 μm , e si ottiene una pendenza $m = 2$. Quindi per diametri minori di 1600 μm vi è la dipendenza con l'area che non è garantita per diametri maggiori come si evince dalla Fig. 6.8a.

In generale allora è preferibile, per questo tipo di campioni, evitare di fare misure per campioni con diametro maggiore di 800 μm . Tale analisi diventa più stringente per correnti che attraversano il nostro campione più alte in quanto aumenta l'effetto della resistenza distribuita del TCO. In Fig. 6.8b è mostrato il *fit* nel caso di campioni a geometria circolare P20 a $V = 0.4 V$. La pendenza della curva $\ln(I)$ vs r in questo caso è di 1.8 quindi inizia a farsi sentire l'effetto della resistenza distribuita del TCO anche per i *pad* circolari di più piccole dimensioni.

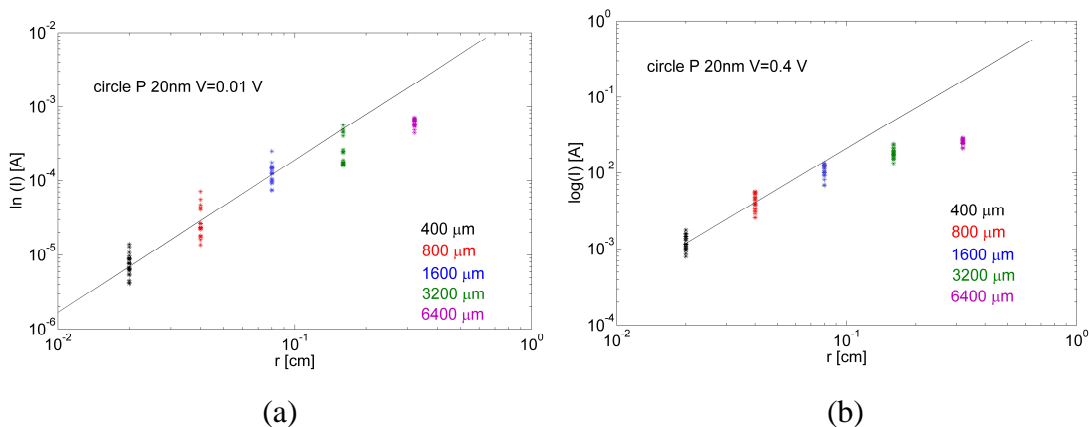


Fig. 6.8 Confronto $\ln(I)$ vs r per le geometrie circolari dei campioni P20 a (a) $V=0.01V$ e (b) $V=0.4V$

Queste analisi sono state eseguite per tutte le tipologie di strutture sia P100 che N20, N100 ed N20HF. Per tutte le strutture si è arrivati alla medesima conclusione di

usare diametri inferiori a $400 \mu\text{m}$ e tensioni inferiori a 0.4 V per essere sicuri dell'assenza dell'effetto della resistenza distribuita del TCO.

Infine, è stato determinato per ogni *wafers* analizzato la dispersione dei dati, in particolare è stato studiato il rapporto percentuale tra la deviazione *standard* della corrente e la corrente media, ad una data tensione, definito come indice di non uniformità $\text{NU} [\%] = \sigma(J) / \langle J \rangle$. In Fig. 6.9 e Fig. 6.10 sono mostrati il diagramma a barre nel caso del P20 rispettivamente con geometria circolare e con geometria *strip* a $V=0.4 \text{ V}$. Si nota come i *pad* circolari hanno minore dispersione che si attesta intorno al 20%, invece nel caso di *strip* si raggiungono valori massimi intorno al 35%. Tale analisi, come le precedenti, sono state eseguite per tutte le strutture studiate e sono stati ottenuti risultati analoghi.

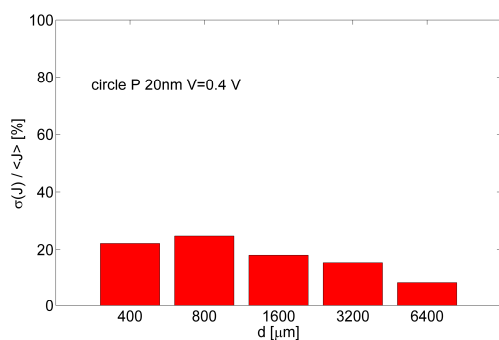


Fig. 6.9 Rapporto tra $\sigma(J)$ e $\langle J \rangle$ al variare del diametro d dei campioni a geometria circolare dell'eterogiunzione P20 a $V=0.4 \text{ V}$

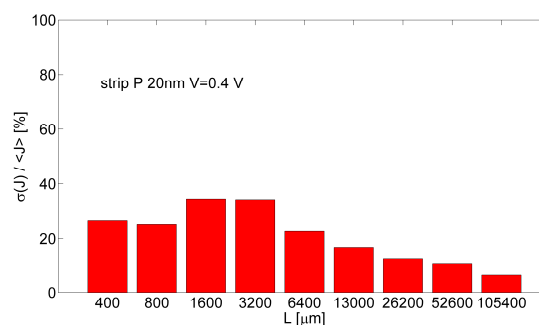


Fig. 6.10 Rapporto tra $\sigma(J)$ e $\langle J \rangle$ al variare della lunghezza L dei campioni a geometria *strip* dell'eterogiunzione P20 a $V=0.4 \text{ V}$

Il valore di NU è stato poi confrontato per tutti i campioni analizzati. I valori massimi e minimi di NU al variare del diametro o della lunghezza sono mostrati rispettivamente in Fig. 6.11 e in Fig. 6.12 per la tensione di 0.1 V . Si nota come le *strip* mostrano maggiore non uniformità al variare della lunghezza con picchi del 70%. I campioni circolari invece sono più uniformi con valori di non uniformità compresi tra 10 e 40 % per tutte le strutture prese in considerazione in questo lavoro. Nelle analisi successive quindi si è preferito analizzare solamente i campioni a geometria circolare in quanto più uniformi.

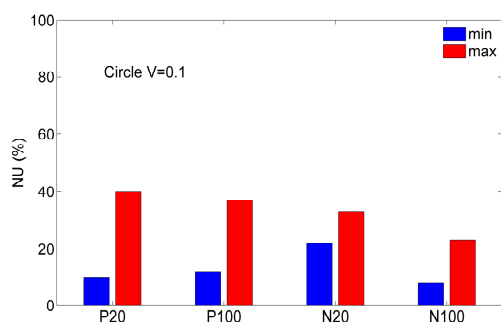


Fig. 6.11 Confronto massimo e minimo valore di non uniformità per i campioni analizzati con geometria circolare

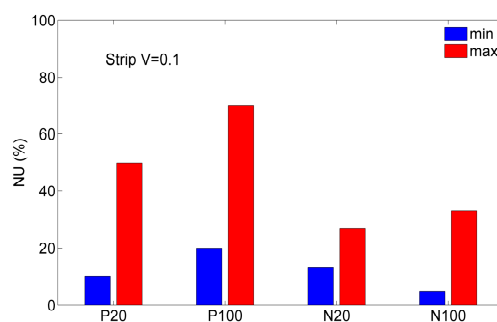


Fig. 6.12 Confronto massimo e minimo valore di non uniformità per i campioni analizzati con geometria *strip*

Infine è stata eseguita una analisi di riproducibilità su fetta. Sono state confrontate le correnti ottenute a tensione fissa per tutti i *die* esaminati. In Fig. 6.13 sono mostrati i risultati ottenuti per 12 *die* misurati e confrontati alla tensione di $\pm 0.4V$ nel caso della struttura P20 (le misure sui diametri più piccoli del *die* 4 sono state scartate in quanto fallite). La fetta è uniforme e non vi sono evidenti andamenti dipendenti dal *die*. Stessa conclusione è possibile farla per tutti gli altri campioni su cui è stata eseguita la medesima analisi (P100, N20, N100 e N20HF).

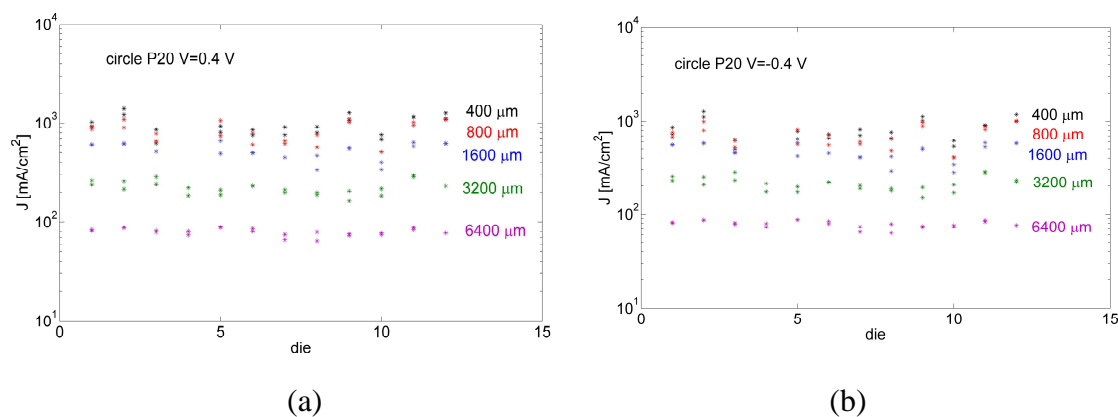


Fig. 6.13 Analisi di uniformità al variare del *die* per la struttura P20 alla tensione di (a) $V=0.4V$ e di (b) $V=-0.4V$

In seguito verranno analizzati più in dettaglio le strutture P20 ed N20. in particolare per le strutture P20 è stata eseguita una caratterizzazione elettrica completa, per le strutture N20 invece è stata svolta un'analisi preliminare per una eventuale

caratterizzazione futura più approfondita. Sono state scelte queste due strutture perché sono le strutture che si hanno nelle celle solari studiate nel capitolo 3 e 4 di cui era più interessante studiare il meccanismo di trasporto e le proprietà elettriche al fine di migliorare le prestazioni dei prototipi di celle solari.

6.4 Analisi I-V delle strutture SnO₂:F / p-type a-Si:H / Mo

Le curve I-V delle strutture SnO₂:F / p-type a-Si:H / Mo (P20) a 30°C sono leggermente asimmetriche e seguono un legge cubica: $J = aV^3 + bV$ come mostrato in Fig. 6.14 per un campione circolare di diametro 0.02 cm. La I-V è possibile dividerla in due regioni: per tensioni minori di $|V| < 0.1$ V il comportamento è ohmico, per tensioni più elevate il comportamento è super lineare e in particolare a legge di potenza. La struttura dei campioni investigati è mostrata in Fig. 6.15. Nella struttura da investigare vi sono due diodi in serie polarizzati in maniera opposta. Il primo è composto da Molibdeno e p-type a-Si:H, il secondo invece è composto da p-type a-Si:H e SnO₂:F.

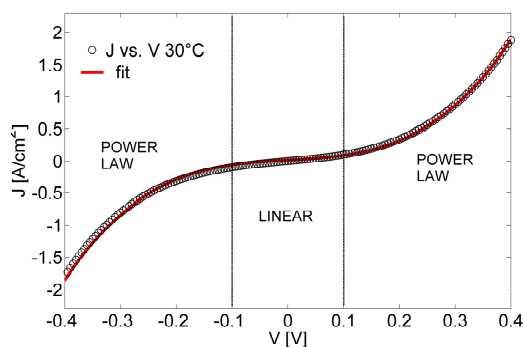


Fig. 6.14 Confronto tra la curva I-V misurata dell'eterogiunzione SnO₂:F/p-type a-Si:H e il fitting cubico (linea rossa) per un campione circolare di diametro 0.02 cm

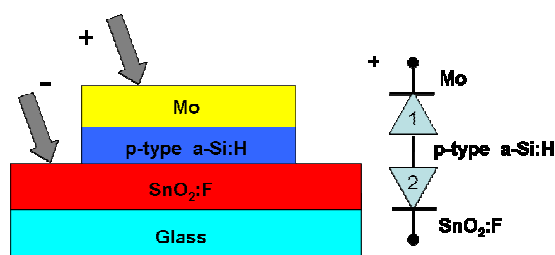


Fig. 6.15 Struttura Mo/p-type a-Si:H/SnO₂:F studiata e a destra la configurazione dei diodi equivalenti

6.4.1 Analisi preliminare sui meccanismi di trasporto

Nella prima fase di analisi si è deciso di studiare l'eterogiunzione considerando il contatto Mo / p-type a-Si:H ohmico. Dalle curve J-V è evidente che alcuni

meccanismi di trasporto come diffusione e ricombinazione non possono spiegare l'andamento simmetrico delle curve I-V e l'andamento a legge di potenza. Per questo motivo entrambi i meccanismi possono essere scartati come è evidente in Fig. 6.16.

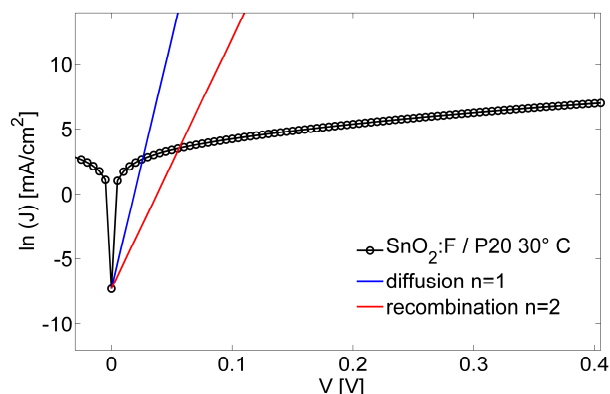


Fig. 6.16 Confronto tra le correnti misurate della eterogiunzione SnO₂:F / p-type a-Si:H (nera) e le correnti simulate nel caso di diffusione (blu) e ricombinazione (rossa)

Altro meccanismo da tenere in considerazione è lo *space charge limited current* (SCLC) [5]. In particolare le curve mostrano un andamento a legge di potenza $J = K \cdot V^m$, con l'esponente $m > 2$ per $|V| > 0.2$ V. Quindi supponendo che lo SCLC limiti la corrente per $|V| > 0.2$ V e che tale corrente sia limitata dai *bandtail* esponenziali di valenza, allora la corrente è possibile scriverla come $J \propto V^{(T_c/T)+1}$ [5,6], dove T_c è la temperatura caratteristica e dipende dalla larghezza della *tail* di valenza. Allora è possibile estrarre T_c , nella regione a legge di potenza, dall'esponente $m = (T_c/T) + 1$, ma la T_c estratta non è costante con la temperatura (non mostrato), quindi lo SCLC non è il meccanismo limitante ad alte tensioni. Inoltre in Fig. 6.17 è mostrato il confronto delle curve sperimentali per uno spessore dello strato *p* dell'a-Si:H di 100 nm (P100) e di 20 nm (P20). Le curve J-V non mostrano sostanziali differenze quindi il meccanismo di trasporto che li governa è lo stesso. Ad alte tensioni la corrente del P100 aumenta meno velocemente rispetto a quella del P20 e tale effetto è maggiore in polarizzazione inversa. In particolare per dispositivi governati da SCLC la corrente $J \propto L^{-3}$ [5] dove L è lo spessore del campione. Nel nostro caso possiamo affermare che SCLC non è il meccanismo

limitante perché il rapporto tra le correnti ad alte tensioni sia in diretta che in inversa dovrebbe essere 5^3 e quindi di due ordini di grandezza. In Fig. 6.17 invece è evidente come la differenza tra la corrente per il P20 e quella del P100 sia molto inferiore ed è pari a 1, in scala logaritmica contro una differenza attesa di $3 \times \ln(5) = 4.8$. Alla luce di questa semplice analisi è possibile affermare che lo SCLC non può essere il meccanismo limitante in quanto la mancanza della dipendenza con lo spessore automaticamente la esclude.

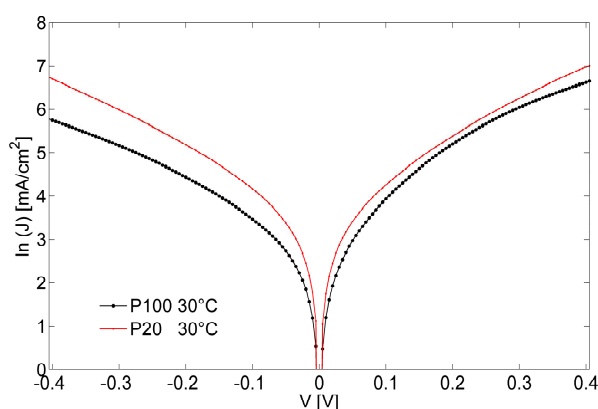


Fig. 6.17 Confronto tra -0.4 V e +0.4V delle curve I-V per le eterogiunzioni P20 (rosso) e P100 (nero)

6.4.2 Misure I-V al variare della temperatura su strutture $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{p-type a-Si:H} / \text{Mo}$ (P20)

Le prime misure effettuate riguardano le misure tensione – corrente al variare della temperatura con l'obiettivo di determinare il meccanismo di trasporto. Un esempio di misure di corrente a varie temperature per un campione circolare di 0.02 *cm* di diametro sono mostrate in Fig. 6.18. Si nota come all'aumentare delle temperature, la corrente aumenti. La dipendenza con T è evidente soprattutto per tensioni negative dove la corrente cresce più rapidamente rispetto che per tensioni positive.

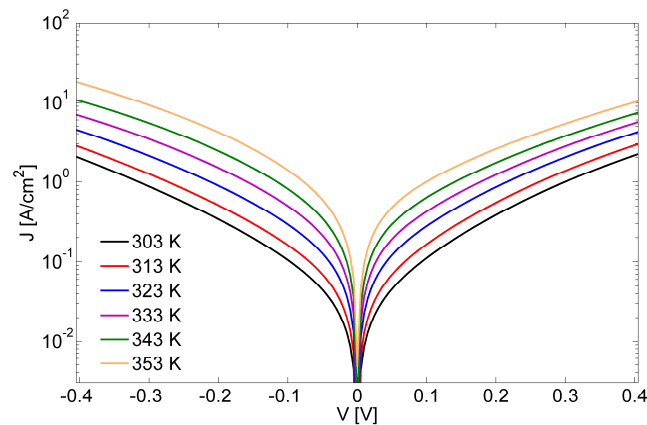


Fig. 6.18 Misura I-V dell'eterogiunzione SnO₂:F/p-type a-Si:H, al variare della temperatura T per un campione circolare di diametro 0.02 cm

6.4.3 Misure di impedenza su strutture SnO₂:F/ p-type a-Si:H / Mo

E' stata analizzata la curva di impedenza (modulo e fase) al variare della frequenza a $V=0$ V come mostrato in Fig. 6.19.

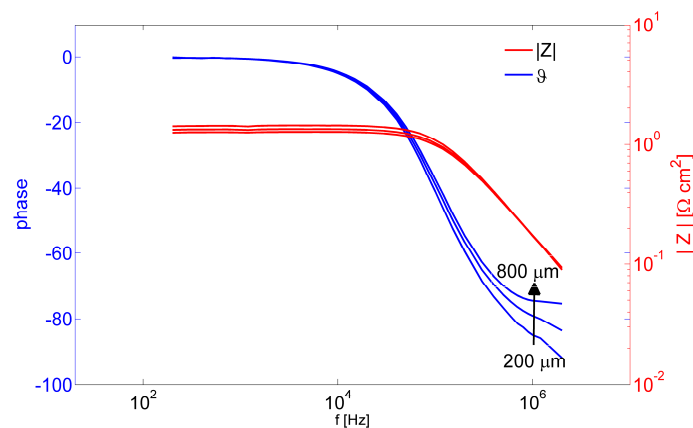


Fig. 6.19 Modulo (rosso) e fase (blu) dell'impedenza misurata a $V=0$ V al variare della frequenza e per differenti diametri dell'eterogiunzione P20

Il circuito equivalente a tensione fissa è un gruppo RC parallelo in cui il modulo dell'impedenza è costante fino a una frequenza di 100 kHz. Al variare del diametro si nota un aumento della fase e quindi della resistenza e una diminuzione della capacità

soprattutto ad alta frequenza. Tale effetto è dovuto alla natura distribuita del $\text{SnO}_2\text{:F}$ come visto nei capitoli precedenti.

La capacità è stata inoltre misurata nella zona lineare ($|V| < 0.1$ V) dell'eterogiunzione per evitare effetti dovuti all'alta corrente e alla frequenza di 1 MHz per evitare effetti dovuti alle trappole e agli stati di interfaccia [1] e perché è possibile estrarre la capacità con più precisione rispetto che a bassa frequenza perché la suscettanza di un gruppo RC parallelo aumenta con la frequenza. In Fig. 6.20. sono mostrate le curve C-V nella zona lineare per diametri inferiori a 800 μm e a 30°C. Se le trappole di interfaccia influenzano le eterogiunzioni, le curve C-V avrebbero un andamento decrescente con la tensione [7,8]. Nel nostro caso invece la capacità aumenta in maniera monotona e quindi il contributo delle trappole di interfaccia può essere trascurato.

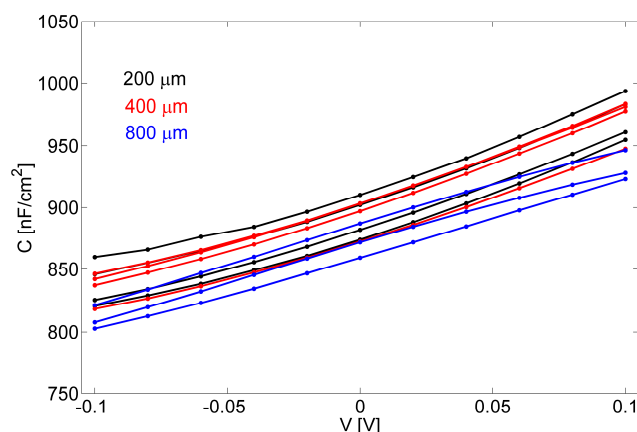


Fig. 6.20 Riproducibilità delle misure C-V a differenti diametri a 30°C dell'eterogiunzione P20

La riproducibilità delle curve C-V è abbastanza buona per diametri minori di 800 μm quindi le considerazioni fatte preliminarmente con le I-V valgono anche per le C-V. Per confermare questa analisi e per verificare l'impatto del TCO ad alta frequenza è stato usato il modello a linea circolare precedentemente descritto nel capitolo 3. In particolare è stato testato l'effetto della resistenza distribuita dell' $\text{SnO}_2\text{:F}$ sulle misure di capacità al variare del diametro e per una tensione di 0 V e alla frequenza di 1 MHz. Le misure di capacità sono state eseguite con il metodo delle 4 punte eliminando di fatto l'effetto della resistenza di contatto. Inoltre usare tale metodo

permette di aumentare il raggio di contatto che è circa uguale alla distanza tra i *probe* (un centinaio di *micron*), diminuendo di fatto l'effetto del TCO. Si sono confrontate le misure effettuate con i risultati simulati ottenuti usando il modello a linea di trasmissione per geometria circolare tramite la (4.5) (per maggiori dettagli vedere il paragrafo 4.2.2). La Fig. 6.21 mostra il confronto tra il modello e la capacità misurata a differenti diametri alla tensione di 0 V e alla frequenza di 1 MHz e a 30°C. La capacità diminuisce all'aumentare del diametro e il modello circolare spiega bene tale effetto. Infatti per diametri maggiori di 800 μm la capacità inizia a decrescere. Il modello a linea di trasmissione assicura che i valori misurati di capacità non siano influenzati dalla resistività del TCO per diametri minori della lunghezza caratteristica $\cong 1/\gamma = 500\mu\text{m}$. Per tale motivo sono stati caratterizzati i campioni con diametro di 200 μm.

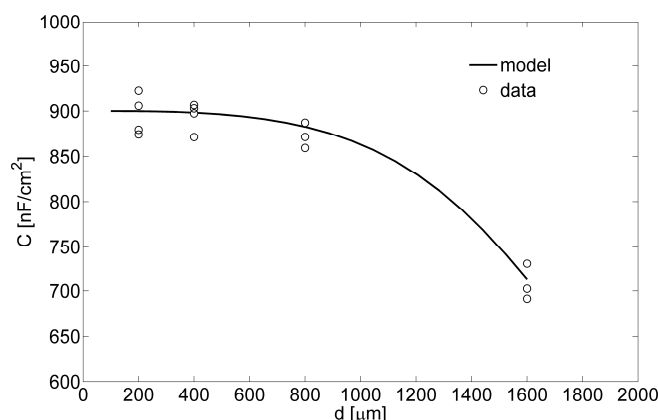


Fig. 6.21 Confronto tra capacità misurata ad 1 MHz e 30 °C a V=0 V e simulata con il modello circolare a linea di trasmissione in funzione del diametro *d* della cella solare

6.4.4 Analisi C-V: metodo dell'intercetta

Alla luce di tutta questa analisi è stato deciso di analizzare le curve C-V solo ad 1 MHz e per il diametro di 200 μm. Si è deciso inoltre di utilizzare il metodo di C²-V (metodo dell'intercetta) [1,2] per determinare i parametri principali della giunzione dato che la curva C-V ha un andamento monotonicamente crescente, tipico di giunzioni svuotate e di estrarre i seguenti parametri della giunzione: tensione *built-in* V_{bi} , larghezza di svuotamento W e portatori liberi nel *p-type* a-Si:H, N_A . Il metodo

consiste nell'analizzare il comportamento della capacità per unità di area nella zona di svuotamento supponendo che il drogaggio del silicio amorfo sia inferiore a quello del $\text{SnO}_2\text{:F}$, che l'eterogiunzione sia brusca ed il contatto Mo/p-type a-Si:H ohmico allora la capacità di svuotamento è data da:

$$C = \frac{\varepsilon}{W} \left[\frac{F}{\text{cm}^2} \right] \quad (6.1)$$

Questa equazione può essere scritta anche così:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\varepsilon N_A} (V_{bi} - V - V_T) \quad (6.2)$$

Dove ε è la costante dielettrica dell'a-Si:H e $V_T = kT/q$ è la tensione termica. Quindi dalla curva $1/C^2$ è possibile estrarre la concentrazione di portatori liberi N_A nel p-type a-Si:H dalla pendenza e la V_{bi} come il valore di tensione per cui $1/C^2 = 0$. A partire dal drogaggio è possibile determinare la larghezza di svuotamento W dalla capacità misurata a 0 V.

In particolare si è determinato per una temperatura di 30°C una concentrazione di portatori di $6.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, una zona svuotata larga 11.7 nm e una tensione di *built-in* di 0.66 V come mostrato in Fig. 6.22.

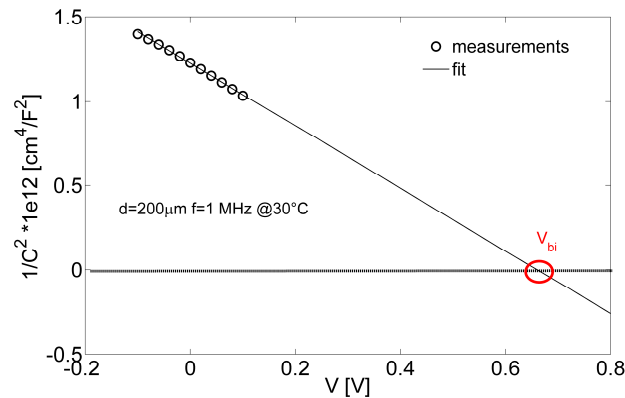


Fig. 6.22 Esempio di curva C^2 - V usata per il metodo dell'intercetta per determinare i parametri di giunzione

Inoltre dalle formule valide per una eterogiunzione brusca possiamo estrarre le rispettive larghezze di svuotamento nell'a-Si:H e nel $\text{SnO}_2\text{:F}$ e indicandoli rispettivamente con 1 e 2:

$$W_1 = \left[\left(\frac{2\epsilon_1\epsilon_2 V_{bi}}{q} \right) \cdot \left(\frac{N_A}{N_D(N_A\epsilon_2 + N_D\epsilon_1)} \right) \right]^{1/2} \quad (6.3)$$

$$W_2 = \left[\left(\frac{2\epsilon_1\epsilon_2 V_{bi}}{q} \right) \cdot \left(\frac{N_D}{N_A(N_A\epsilon_2 + N_D\epsilon_1)} \right) \right]^{1/2} \quad (6.4)$$

dove

$$V_{b1} = \frac{qN_D W_2^2}{2\epsilon_1} \quad (6.5)$$

$$V_{b2} = \frac{qN_A W_2^2}{2\epsilon_2}, \quad (6.6)$$

ed usando i valori tipici di letteratura per le costanti dielettriche ϵ e cioè rispettivamente 11.8 e 9 e per gli altri parametri il valore misurato allora otteniamo: $V_{b1}=0.07$ eV e $W_1=1$ nm nell' SnO₂:F, e $V_{b2}=0.60$ eV e $W_2=10.7$ nm nell'a-Si:H. Il valore ottenuto della barriera naturalmente è molto alto per le lacune per giustificare un andamento così simmetrico nelle curve J-V e quindi ci saranno all'interfaccia dei difetti (probabilmente accettori [9]) che abbasseranno la barriera delle lacune e permetteranno il trasporto all'interno della giunzione ma per meglio capire il meccanismo bisogna analizzare le curve C-V al variare della temperatura.

Dopo aver eseguito le misure a 30°C sono state svolte misure al variare della temperatura con le stesse modalità. In Fig. 6.23 sono mostrate le capacità misurate al variare della temperatura per un *pad* circolare di diametro 200 μ m.

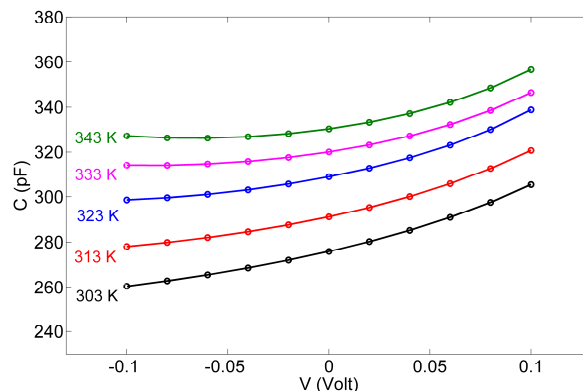


Fig. 6.23 Misure di capacità per un *pad* circolare di diametro 0.02 cm e al variare della temperatura

L'analisi eseguita a 30°C (metodo dell'intercetta) è stata ripetuta a varie temperature e sono stati estratti i parametri precedentemente visti e cioè la concentrazione di portatori nell'a-Si:H, lo spessore della zona svuotata e la tensione di *built-in* con l'obiettivo di determinare i parametri di giunzione principali dell'eterogiunzione. In Tabella 6.1 sono mostrati i risultati ottenuti.

All'aumentare della temperatura si nota naturalmente un aumento del drogaggio misurato N_A e quindi dei portatori liberi, di conseguenza la zona svuotata diminuisce e la tensione di *built-in* aumenta. Da notare che il valore del drogaggio stimato è più grande di quello ottenuto supponendo una certa energia di attivazione come fatto per le simulazioni. Tale effetto è immediatamente evidente per il fatto che la corrente che passa è molto alta. Inoltre negli amorfi normalmente il drogaggio coincide con la quantità di difetti gaussiani presenti nel materiale [10].

T [$^{\circ}\text{C}$]	W [nm]	σ	N_A [10^{18}cm^{-3}]	σ	V_{bi} [V]	σ
30	11,7	0,2	6,4	0,3	0,66	0,01
40	11,2	0,1	7,4	0,2	0,71	0,01
50	10,5	0,1	9,7	0,1	0,81	0,01
60	10,4	0,1	11,7	0,8	0,96	0,04
70	10,1	0,2	14,2	2,5	1,09	0,16
80	10,6	0,1	13,9	1,1	1,19	0,10

Tabella 6.1 Valori estratti della zona svuotata W , dei portatori liberi in a-Si:H N_A , e la tensione di *built-in* V_{bi} al variare della temperatura e con l'errore di misura

6.4.5 Studio del meccanismo di trasporto per le strutture Mo / p-type a-Si:H/ $\text{SnO}_2\text{:F}$

In questo paragrafo sono analizzati dei meccanismi di trasporto con l'obiettivo di determinare quale di essi limita la corrente nelle parte ohmica delle curve I-V mostrate in Fig. 6.18. È stato deciso di analizzare la parte ohmica delle curve I-V, come fatto per le C-V, perché le cadute di tensione su questa eterogiunzioni sono piccole e tipicamente minori di 0.1 V e per evitare problemi legati alla elevata corrente. Per determinare il meccanismo di trasporto in questa eterogiunzione è stato

assunto un drogaggio del silicio amorfo inferiore a quello dell'SnO₂ e che la giunzione sia di tipo $p-n^+$. In questo caso è come se lo strato n (SnO₂) si comporti da metallo e per tale motivo sono stati indagati i meccanismi di trasporto valevole per giunzioni metallo semiconduttore (*thermionic* e *field emission*) [1,11,12]. Tale approssimazione è stata molto usata nello studio di questo tipo di eterogiunzioni [13,14]. Il parametro di *fit* usato è la resistenza differenziale a 0 V anche detta di contatto definita come:

$$R_C = \left. \frac{dV}{dJ} \right|_{V=0V} \quad [\Omega cm^2] \quad (6.7)$$

Nel caso in cui il meccanismo di trasporto principale è l'emissione termoionica allora la resistenza di contatto assume questa espressione [11,12]:

$$R_C = \frac{k}{qA^*T} \exp\left(\frac{q(+\phi_B - \Delta\phi_B)}{kT}\right) \quad (6.8)$$

con

$$\Delta\phi_B = \left[\frac{2\pi q^2 N_A}{\epsilon_0 \epsilon_R} \left(V_{bi} - V - \frac{kT}{q} \right) \right] e \quad (6.9)$$

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad (6.10)$$

dove: k è la costante di *Boltzmann*, q è la carica dell'elettrone, A^* è la costante di *Richardson*, T è la temperatura in *kelvin*, ϕ_B è la barriera delle lacune nel semiconduttore p , $\Delta\phi_B$ è l'abbassamento dovuto alla carica immagine, ϵ_0 è la permeabilità elettrica nel vuoto e ϵ_R è quella relativa del semiconduttore p , m^* è la massa efficace delle lacune nel silicio amorfo, tipicamente simile a quella del silicio cristallino e pari a 0.3 per le lacune [15] e 0.1 [16] per gli elettroni, h è la costante di *Planck*.

Supponendo che l'emissione termoionica sia il meccanismo principale allora la resistenza di contatto può essere scritta come la (6.8). Inserendo al posto di N_A i valori trovati con il metodo dell'intercetta ed usando come m^* quella delle lacune e quindi pari a 0.3, si ottiene un buon *matching* tra i dati sperimentali e i dati simulati

con una barriera effettiva di 0.50 eV [17]. In Fig. 6.24 è mostrato il confronto $\ln(R_C T)$ vs $(1/T)$ tra i dati simulati e misurati.

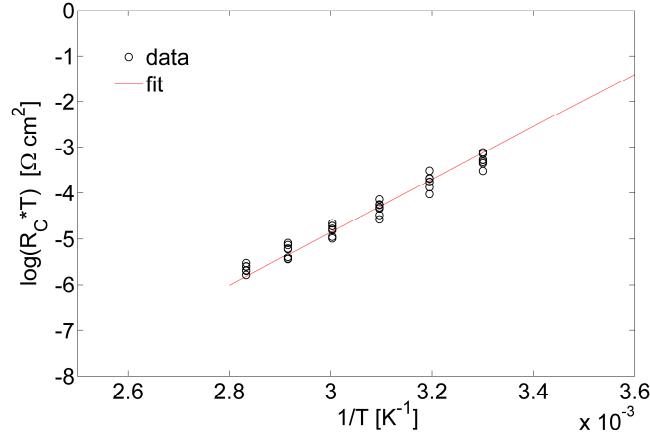


Fig. 6.24 Confronto tra la resistenza di contatto misurata (pallini) e simulata (linea) ottenuta con una barriera di 0.50 eV e una m^* di 0.3 per le lacune nel caso di *thermionic emission*

Nel caso in cui il meccanismo principale è la *field emission*, allora la resistenza di contatto si può stimare così [5]:

$$R_C \approx \frac{kT}{qA^*T^2} \sqrt{\frac{E_{00}}{qV_{bi}}} \exp\left(\frac{qV_{bi}}{E_{00}}\right) \exp\left(\frac{q\phi_B}{kT}\right) \quad (6.11)$$

Dove il coefficiente di *Padovani Stratton* E_{00} [8] è pari a:

$$E_{00} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_A}{\epsilon_0 \epsilon_R m^*}} \quad (6.12)$$

In Fig. 6.25 è mostrato il *fit* ottenuto supponendo una barriera di 0.60 eV e come ovvio tale meccanismo non è quello limitante in questa eterogiunzione.

Si è concluso che il meccanismo principale di trasporto in questa eterogiunzione supponendo il contatto Mo/p-type a-Si:H ohmico e considerando l' $\text{SnO}_2\text{:F}$ come un metallo è quello dell'emissione termoionica con barriera di 0.50 eV intorno a 0 V . Tale valore stimato è molto vicino ai valori ottenuti con metodi differenti e su strutture simili da *Itoh et al* [13] e da *Sinencio et al* [14] rispettivamente pari a 0.56 e 0.66 eV .

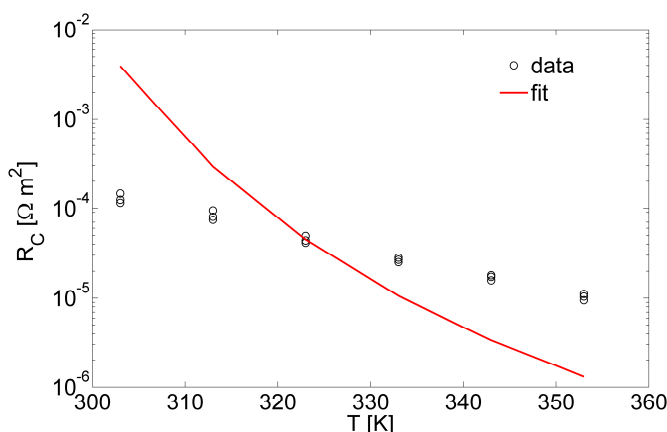


Fig. 6.25 Confronto curva misurata e simulata ottenuta con una barriera di 0.60 eV ed una $m^*=0.3$ nel caso di *field emission*

6.4.6 Passaggio dalla configurazione a un diodo a quello a due diodi in opposizione

Le analisi eseguite riescono a spiegare bene la zona intorno a 0 V delle curve I-V delle eterogiunzioni P20 ma non tutta la curva, infatti la corrente dovuta all'emissione termoionica è lineare solo intorno allo zero e per tensioni minori di kT/q in quanto solo in queste condizioni l'esponenziale ($\exp(qV/kT)$) è possibile approssimarla con una retta. Inoltre tale meccanismo non permette nemmeno di spiegare il comportamento a legge di potenza, la simmetria delle I-V e vale solo per contatti metallo-semiconduttore. La struttura investigata in realtà è una eterogiunzione e l'SnO₂:F è un semiconduttore e non un metallo. Bisogna quindi interpretare i dati in un modo diverso e cambiando le ipotesi su cui si era basata l'analisi precedente. In questa nuova analisi verrà considerato l'SnO₂:F come semiconduttore e il diodo Mo / p-type a-Si:H come contatto *Schottky*. Ciò cambia oltre che l'analisi delle I-V anche le analisi delle misure di capacità eseguite. In particolare le I-V saranno delle correnti di polarizzazione inversa di due diodi e questo spiegherebbe l'andamento simmetrico delle curve. Le correnti ottenute saranno delle correnti di generazione. Le curve C-V non si possono trattare più con il metodo dell'intercetta a causa della presenza di due diodi in opposizione ma bisogna considerare un modello che tenga conto delle giunzioni. Quindi nei paragrafi

successivi verranno confrontate le curve I-V simulate utilizzando un *software* di simulazione 1D SCAPS 2.9.03 [18] e le curve C-V simulate considerando la presenza delle due giunzioni in opposizione al fine di fittare le curve sperimentali e quindi di estrarre il drogaggio e le barriere dei due diodi e quindi avere maggiori informazioni sul meccanismo di trasporto.

6.4.7 Il *trap assisted tunneling* (TAT) in SCAPS

In base allo studio sperimentale, è stato usato un programma di simulazione 1D SCAPS 2.9.03 con l'obiettivo di definire correttamente il diagramma a bande e di simulare il meccanismo di trasporto dell'eterogiunzione sotto studio. È stato scelto SCAPS perché tra i simulatori *freeware* è quello che è sembrato più completo in quanto è possibile definire i difetti e il *tunneling* all'interfaccia e rispetto ad *Atlas*TM in quanto più semplice ed intuitivo da usare allo scopo di determinare il meccanismo di trasporto e in quanto *freeware*. In queste simulazioni è stata attivata l'opzione TT ("*allow tunneling to traps*") con la massa effettiva di tunnel delle lacune e degli elettroni prese rispettivamente pari a 0.3 e 0.1. Questa opzione permette di attivare il *thermally assisted tunneling by traps* (TAT) introdotto da *Vincent et al.* [19] e dimostra come in un diodo il *tunneling* è dominante ad alti campi elettrici e per bassi campi elettrici invece domina l'abbassamento *Poole Frenkel*. Le modifiche a questo modello introdotte da *Hurkx et al.* [20] e da *Furlan* [21] producono effetti trascurabili e non sono implementate in SCAPS.

L'idea di utilizzare questo meccanismo nasce perché l'eterogiunzione SnO₂:F / p-type a-Si:H è una eterogiunzione *p-N* di tipo II ed il silicio amorfo quando posto a contatto con un altro semiconduttore produce all'interfaccia una grande quantità di difetti [22,23]. Questo meccanismo è stato utilizzato per spiegare le curve I-V di giunzioni tunnel presenti in celle solari multigiunzione e dette anche TRJ (*tunnel recombination junction*). Tali giunzioni sono caratterizzate da bassi valori di resistenza e da comportamento non rettificante a causa dell'alto valore del drogaggio delle due regioni e dall'alta densità di difetti di interfaccia che permette il tunnel di portatori da una banda (i.e. di conduzione) ad un'altra (i.e di valenza). Una spiegazione qualitativa del TAT proposta da *Furlan* [21] consiste nel descrivere il

meccanismo delle trappole nella banda proibita, che possono catturare (Fig. 6.26) o generare un portatore, tramite l'imbuto di potenziale *Coulombiano* ad esse associato. Tale buca però nei pressi dell'interfaccia risente del campo elettrico e quindi della curvatura delle bande e dell'abbassamento dovuto alla carica immagine (Fig. 6.27) favorendo di fatto la generazione o ricombinazione di portatori all'interfaccia (a seconda se si è rispettivamente in polarizzazione inversa o diretta) da qui il nome del meccanismo “*thermally assisted tunnelling recombination/generation to/from interface defects*”.

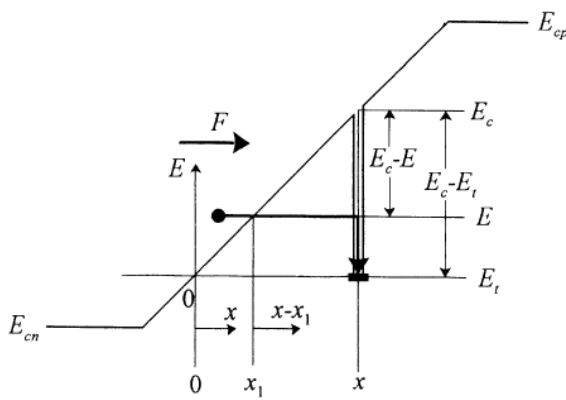


Fig. 6.26 Esempio di imbuto *coulombiano* generato da un difetto di interfaccia nella regione di carica spaziale di una giunzione *p-n* nel caso di cattura di un elettrone [21]

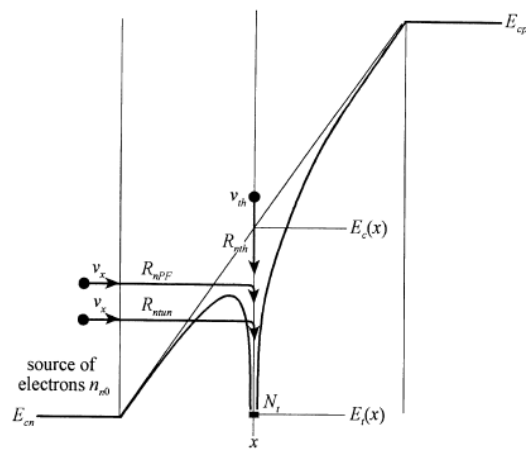


Fig. 6.27 Esempio di cattura per effetto *Poole Frenkel* e per *tunneling* di un elettrone [21]

6.4.8 Simulazioni dell'eterogiunzione SnO₂:F/p-type a-Si:H

L'implementazione in SCAPS della struttura SnO₂:F / p-type a-Si:H / Mo è stata realizzata utilizzando gli spessori e i parametri estratti dagli strati che compongono i campioni sperimentali.

Il contatto Mo / SnO₂:F è stato simulato come un metallo con una barriera $\phi_{B,1}$ e una velocità di ricombinazione dei portatori di 10^7 cm/s . I parametri usati in SCAPS sono mostrati in Tabella 6.2. Tali valori sono gli stessi usati da *Prentice* [9] e da *Smole* [4], e sono valori mediamente usati in letteratura. Gli unici valori cambiati rispetto a [4,9] sono i livelli di drogaggio di entrambi i semiconduttori, la densità dei

difetti di interfaccia tra SnO₂:F / p-type a-Si:H e l'altezza di barriera $\phi_{B,1}$. Per l'SnO₂:F è stato usato un livello di doping stimato dalla resistività e pari a $2.9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, simile a quello ottenuto sperimentalmente da altri gruppi [24,25].

Tabella 6.2 Parametri di *input* usati in SCAPS 2.9.03

PARAMETRI	SnO₂:F	p-type a-Si:H
Mobility gap, E _G [eV]	3.5	1.87
Costante dielettrica relativa, ϵ_R	9	11.8
Affinità elettronica, χ [eV]	4.8	3.9
Densità degli stati, N _C , N _V , [cm ⁻³]	10 ²¹	2.5x10 ²⁰
Band mobility degli elettroni, μ_e [cm ² /Vs]	30	10
Band mobility delle lacune, μ_h [cm ² /Vs]	3	1
Bandtail di conduzione		
Prefattore di <i>bandtail</i> di conduzione [cm ⁻³ eV ⁻¹]	–	6.0x10 ¹⁹
larghezza <i>tail</i> di conduzione, [meV]	–	40
Sezione di cattura degli elettroni, σ_n [cm ²]	–	2.1x10 ⁻¹⁷
Sezione di cattura delle lacune, σ_p [cm ²]	–	2.5x10 ⁻¹⁵
Bandtail di valenza		
Prefattore di <i>bandtail</i> di valenza [cm ⁻³ eV ⁻¹]	–	9.0x10 ¹⁹
larghezza <i>tail</i> di valenza, [meV]	–	59
Sezione di cattura degli elettroni, σ_n [cm ²]	–	2.5x10 ⁻¹⁵
Sezione di cattura delle lacune, σ_p [cm ²]	–	2.1x10 ⁻¹⁷
Dangling Bond donori (0/+)		
Densità [cm ⁻³]	–	3.6x10 ¹⁸
Deviazione <i>standard</i> [meV]	–	150
Sezione di cattura degli elettroni, σ_n [cm ²]	–	9.0x10 ⁻¹⁶
Sezione di cattura delle lacune, σ_p [cm ²]	–	10 ⁻¹⁴
Livello di energia rispetto alla banda di valenza, [eV]	–	1.00

All'interfaccia SnO₂:F / p-type a-Si:H sono stati inseriti dei difetti accettori con distribuzione gaussiana, deviazione *standard* pari a 0.15 eV e una posizione dei difetti di 0.4 eV sopra la banda di valenza del p-type a-Si:H. Il valore proposto è una

posizione intermedia tra la banda di conduzione dell'SnO₂:F e quella di valenza dell'a-Si:H ed è in accordo con i valori usati da *Prentice*. Le sezioni di cattura dei portatori sono le stesse usate per i *dangling bond*. Inoltre *Prentice* ha studiato l'effetto dei difetti di interfaccia con distribuzione Gaussiana di tipo accettore sul potenziale di contatto all'interfaccia SnO₂ / p-type a-Si:H. L'altezza di barriera vista dalle lacune per andare dal p-type a-Si:H verso l'SnO₂:F aumenta al diminuire della concentrazione dei difetti di interfaccia, tenendo fissa la loro posizione nella gap.

In questa simulazione gli unici parametri liberi sono la concentrazione dei difetti di interfaccia, il drogaggio dello strato *p* e l'altezza di barriera al contatto Mo/p-type a-Si:H.

Un *set* di simulazioni mostrano l'effetto dei difetti di interfaccia sul diagramma a bande dell'eterogiunzione. In Fig. 6.28 è mostrato il diagramma a bande simulato con una barriera di interfaccia SnO₂:F / p-type a-Si:H di 0.51 eV e una densità degli stati superficiali $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ posti 0.4 eV sopra la banda di valenza dell'a-Si:H.

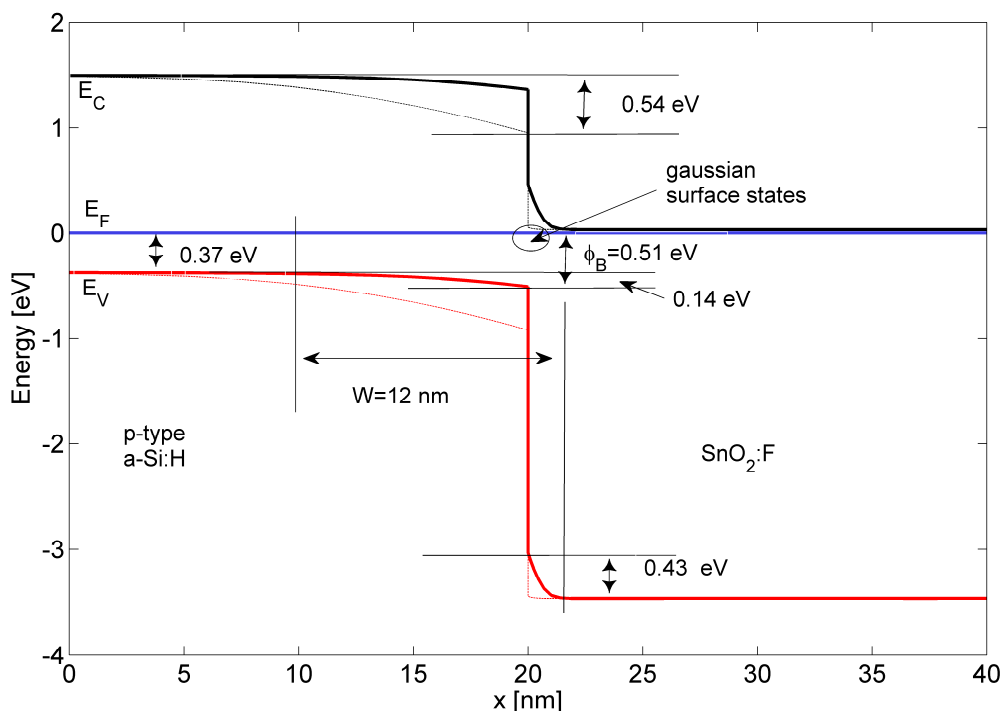


Fig. 6.28 Confronto tra il diagramma a bande simulato con SCAPS 2.9.03 a $V=0$ V con una densità degli stati di interfaccia di $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (linea continua) e senza stati di interfaccia (linea tratteggiata)

Dallo questo studio di simulazione si ottiene una energia di attivazione di 0.37 eV, una zona svuotata di 12 nm e una barriera degli elettroni di 0.13 eV. In Fig. 6.28 è anche mostrato il diagramma a bande (linea tratteggiata) nel caso di assenza di trappole di interfaccia. L'effetto quindi degli stati superficiali è quello di diminuire la barriera vista dalle lacune all'interfaccia SnO₂:F / p-type a-Si:H che passa da 0.54 a 0.14 eV e quindi il potenziale di contatto all'interfaccia SnO₂:F / p-type a-Si:H diminuisce.

Dopo sono state eseguite delle simulazione per verificare l'impatto del *tunneling* sull'emissività delle trappole di interfaccia con l'obiettivo di verificare se effettivamente tale meccanismo possa essere quello che limita la corrente in queste strutture. È stata così testata l'attivazione dell'opzione TT all'interfaccia SnO₂:F / p-type a-Si:H per simulare il TAT. La Fig. 6.29 mostra le curve simulate in polarizzazione inversa dell'eterogiunzione studiata ottenuta usando $N_{G,int} = 4.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $N_A = 5.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $\phi_{B,1} = 0.41 \text{ eV}$ con e senza l'attivazione dell'opzione TT. L'attivazione di questa opzione causa un aumento della corrente di polarizzazione inversa di alcuni ordini di grandezza rispetto al caso di tunneling non attivato. Inoltre tale corrente mostra una forte dipendenza dalla tensione di polarizzazione e ha un andamento pressoché simile a quello ottenuto dalle curve misurate sperimentalmente.

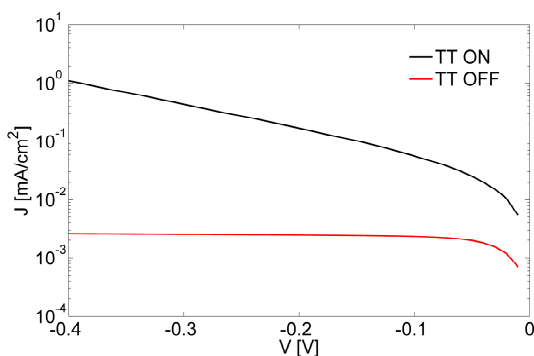


Fig. 6.29 I-V simulata e ottenuta attivando o disattivando l'opzione TT in SCAPS 2.9.03

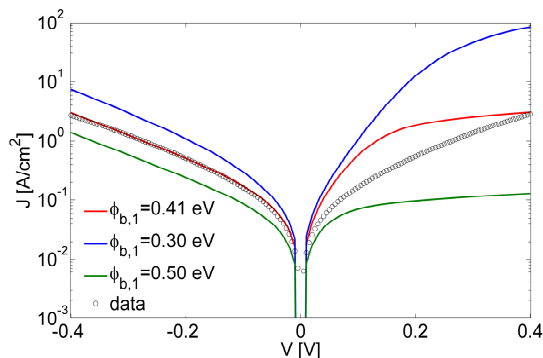


Fig. 6.30 Confronto tra la curva I-V misurata a T=313 K e le curve simulate con barriera tra Mo e p-type a-Si:H di 0.30 (blu), 0.41 (rosso) e 0.50 eV (verde)

Un'altra verifica è stata quella di capire se la barriera Mo / p-type a-Si:H possa incidere sulla corrente finale. In Fig. 6.30 sono confrontate le curve I-V misurate e quelle simulate supponendo differenti barriere all'interfaccia SnO₂:F / p-type a-Si:H a T=313K per differenti barriere $\phi_{B,1}$ e considerando $N_{G,int} = 4.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ e $N_A = 5.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Le curve simulate in fig. 6.32 sono state effettuate considerando una barriera di $\phi_{B,1}$ di 0.5 (verde), 0.41 (rosso) e di 0.3 eV (blu). Si nota come quando la barriera $\phi_{B,1}$ è pari a 0.41 eV, la curva simulata fitta bene la curva sperimentale solo per tensioni negative. Per tensioni positive le curve simulate hanno un andamento funzionale diverso rispetto a quello della curva misurata. Quindi la corrente misurata per tensioni positive è dominata dalla corrente di polarizzazione inversa del diodo Mo / p-type a-Si:H. All'aumentare della barriera si ottiene una riduzione della corrente sia per tensioni positive che negative ma le curve simulate per tensioni positive non seguono l'andamento a legge di potenza delle curve misurate. Quindi il modello proposto (generazione assistita da trappole di coppie elettrone/lacuna) può spiegare bene i dati sperimentali delle curve I-V delle strutture misurate per tensione negative.

Infine in Fig. 6.31 è mostrato l'andamento delle curve I-V simulate considerando una $\phi_{B,1} = 0.41 \text{ eV}$ ed $N_{G,int} = 4.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ a vari valori del drogaggio N_A del p-type a-Si:H e in particolare pari a $5.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (rosso), $4.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (blu) ed $6.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (verde). Si nota come l'effetto del drogaggio N_A sulle curve simulate per tensioni positive non produca un *matching* con la curva sperimentale. Invece per tensioni negative l'effetto dell'aumento del drogaggio consiste soltanto nel traslare la curva più in alto (più in basso) a seconda che il drogaggio aumenti (diminuisca). In conclusione l'effetto del drogaggio N_A è solo quello di traslare la curva I-V simulata e non incide sull'andamento funzionale delle curve simulate né per tensioni positive né per tensioni negative.

Alla luce di queste simulazioni vi saranno per un fissata densità di stati di interfaccia delle coppie di valori che assumono $\phi_{B,1}$ ed N_A tali che fittano la curva J-V per tensioni negative.

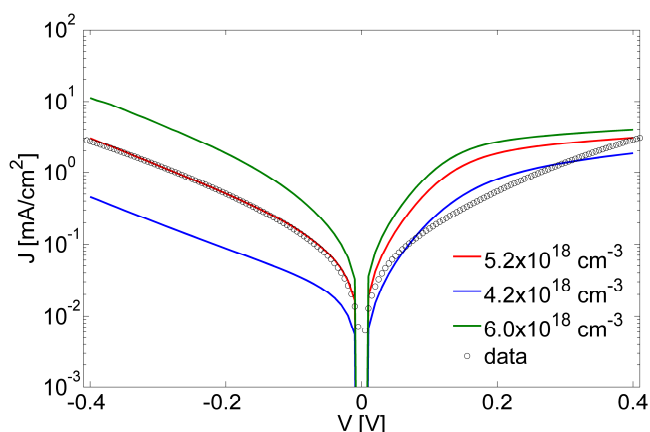


Fig. 6.31 Confronto tra la curva I-V misurata a $T=313$ K e le curve simulate con drogaggio del p-type a-Si:H di 4.2×10^{18} (blu), 5.2×10^{18} (rosso) e $5.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (verde)

In conclusione di queste analisi è stato provato che il modello proposto (generazione assistita da trappole di coppie elettrone/lacuna) può spiegare bene i dati sperimentali per tensioni negative e in particolare per tensioni di polarizzazione inversa dell'eterogiunzione $\text{SnO}_2\text{:F} / \text{p-type a-Si:H}$. Inoltre non è corretto considerare il diodo $\text{Mo} / \text{p-type a-Si:H}$ come un contatto ohmico, in quanto è stato dimostrato che la sua barriera incide sulle curve per tensioni positive applicate alla struttura sotto esame.

6.4.9 Capacità di svuotamento di due giunzioni p-n connesse in opposizione

Per completare l'analisi e quindi per riuscire a determinare la coppia di $\phi_{B,1}$ ed N_A che permettono di simulare le curve I-V per tensioni negative è stato sviluppato un modello di capacità che permetta di estrarre le barriere di due diodi in opposizione (modello *back to back*).

In una giunzione *Schottky* le curve C-V vengono tipicamente usate per determinare la densità del drogaggio e la tensione di *built in*. Nel nostro caso, il dispositivo è formato da due barriere *Schottky*: $\text{Mo} / \text{p-type a-Si:H}$ e $\text{p-type a-Si:H} / \text{SnO}_2\text{:F}$ che vengono supposte brusche e etichettate rispettivamente come 1 e 2 come

mostrato in Fig. 6.15. Si hanno quindi due capacità di svuotamento e la capacità totale verrà trattata come la serie di due capacità di svuotamento dei due diodi in opposizione.

Nel più semplice caso cioè nel caso di singola giunzione la capacità di svuotamento è pari alla (6.1, 6.2), con $V_{bi} = \phi_B - E_A$, dove ϕ_B è l'altezza di barriera che tiene conto del contributo degli stati di interfaccia [7,8] ed E_A è l'energia di attivazione dello strato a-Si:H.

Nel caso invece di due giunzioni brusche, come nel nostro caso, la tensione applicata $V = V_1 + V_2$ si distribuisce tra i due diodi: V_1 ai capi del diodo Mo / p-type a-Si:H e V_2 ai capi del diodo p-type a-Si:H / SnO₂:F. In questo caso viene trascurata la perdita di potenziale attraverso gli eventuali strati di ossido tra l'a-Si:H e rispettivamente Mo e SnO₂:F. Se la tensione applicata V è positiva ed applicata al Mo allora anche V_1 e V_2 saranno anch'essi positivi e quello che accade è che il diodo Mo / p-type a-Si:H sarà in polarizzazione inversa, invece il diodo p-type a-Si:H / SnO₂:F sarà in polarizzazione diretta. Se le barriere producono una corrente lineare al variare della tensione allora è possibile supporre che la corrente che attraversa il giunzione i sia [1]:

$$J_i = K_{0,i} \exp(-\phi_{B,i}/kT) \cdot V_i \quad (6.13)$$

dove $K_{0,i}$ dipende dalla temperatura, dal *doping* e la $\phi_{B,i}$ è l'altezza di barriera della giunzione. Nel nostro caso le giunzioni sono due e quindi, la corrente che fluisce dalle due giunzioni deve essere uguale e considerando $K_{0,1}/K_{0,2} \cong 1$ e quindi una maggiore dipendenza del rapporto tra V_1/V_2 dalla parte esponenziale più che dal termine moltiplicativo della J_i , si ottiene

$$\frac{V_1}{V_2} \cong \frac{\exp(-\phi_{B,1}/kT)}{\exp(-\phi_{B,2}/kT)} = \frac{\exp(-V_{bi,1}/kT)}{\exp(-V_{bi,2}/kT)} \quad (6.14)$$

Dove $V_{bi,1}$ e $V_{bi,2}$ sono le tensioni di *built-in* rispettivamente del diodo Mo / p-type a-Si:H e del diodo p-type a-Si:H / SnO₂:F.

Quindi, usando la relazione $V = V_1 + V_2$ e la (6.14) si ottiene $V_1 = V \cdot F(V_{bi,1}, V_{bi,2})$ e $V_2 = V \cdot (1 - F(V_{bi,1}, V_{bi,2}))$, dove

$$F(V_{bi,1}, V_{bi,2}) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{V_{bi,2} - V_{bi,1}}{kT}\right)} \quad (6.15)$$

La capacità di svuotamento totale può essere scritta come:

$$C = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2} = \frac{\epsilon^2}{W_1 W_2} \cdot \frac{1}{\epsilon/W_1 + \epsilon/W_2} = \frac{\epsilon}{W_1 + W_2} \quad (6.16)$$

dove W_1 e W_2 sono rispettivamente le zone di svuotamento dei diodi 1 e 2 ed equivalgono a:

$$W_1 = 2\epsilon/qN_A \cdot (V_{bi,1} + V_1 - V_T)^{1/2} \quad (6.17)$$

$$W_2 = 2\epsilon/qN_A \cdot (V_{bi,2} + V_2 - V_T)^{1/2} \quad (6.18)$$

Esplicitando il tutto usando la (6.14), (6.15), (6.16), (6.17) e (6.18) si ottiene che la capacità in funzione della tensione applicata V può essere espressa come:

$$C(V) = \sqrt{\frac{qN_A \epsilon}{2}} \frac{1}{\sqrt{V_{bi,1} + V \cdot F(V_{bi,1}, V_{bi,2}) - V_T} + \sqrt{V_{bi,2} - V \cdot (1 - F(V_{bi,1}, V_{bi,2})) - V_T}} \quad (6.19)$$

Quando i valori delle tensioni di *built in* sono comparabili allora sia la capacità C che il suo inverso al quadrato $1/C^2$ sono funzioni non lineari della tensione applicata e quindi il metodo dell'intercetta non può essere applicato per determinare la tensione di *built in* e il profilo del drogaggio. Per valori di drogaggio fissi, accade che la capacità è una funzione crescente o decrescente della tensione, a seconda del segno della differenza $\Delta V_{bi} = (V_{bi,2} - V_{bi,1})$.

In Fig. 6.32 sono mostrate le curve C-V normalizzate alla capacità a 0 V a vari valori della differenza ΔV_{bi} . Si nota come per $\Delta V_{bi} = 0$ la curva C-V è costante, mentre per $\Delta V_{bi} > 0$ ($\Delta V_{bi} < 0$) la capacità è una funzione decrescente (crescente) della tensione.

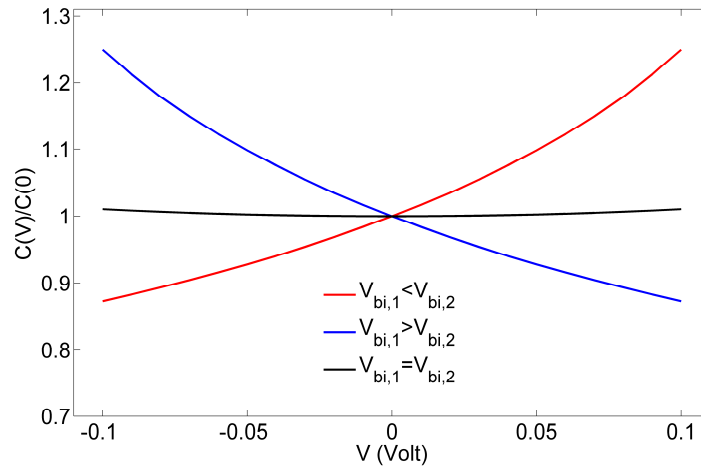


Fig. 6.32 Curva simulata C-V normalizzata a $V=0$ V e ottenuta usando il modello *back to back* e per tre differenti casi. Se $V_{bi,1}$ è più grande (blu) o più piccolo (rosso) rispetto $V_{bi,2}$ la capacità decresce o aumenta, rispettivamente. Se $V_{bi,1}$ è uguale a $V_{bi,2}$ allora la capacità è quasi costante

6.4.10 Risultati [26]

Per determinare i valori di tensione di *built in* $V_{bi,1}$ e $V_{bi,2}$, del drogaggio N_A oltre che della densità degli stati di interfaccia $N_{G,int}$ è stato utilizzato un metodo iterativo. Tale metodo consiste nel fittare inizialmente le curva I-V utilizzando una barriera $\phi_{B,1}$ e determinare i valori di N_A , $V_{bi,2}$ e $N_{G,int}$ al variare della temperatura.

Usando il valore ottenuto di N_A sono state simulate le curve C-V utilizzando il modello C-V sopra descritto per determinare $V_{bi,1}$ e $V_{bi,2}$ minimizzando l'errore:

$$err = \frac{\sum_i (C_{meas}^i - C_{sim}^i)^2}{\sum_i (C_{meas}^i)^2} \quad (6.20)$$

per confrontarle con quelle ottenute dalle I-V. In Fig. 6.33 è mostrato un esempio di funzione di minimo ottenuta. Usando poi il valore di barriera $\phi_{B,1}$ trovato si ripete il procedimento finché i valori estratti dalle simulazioni C-V e I-V non coincidano.

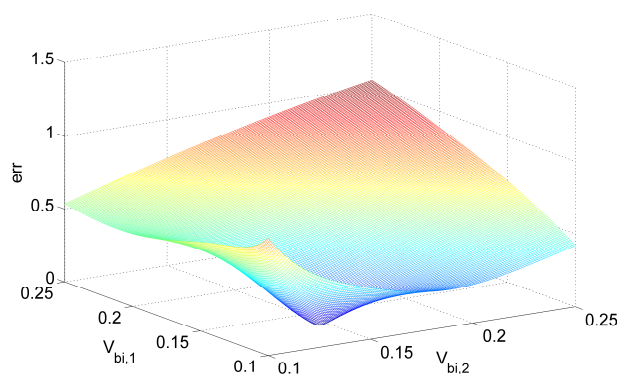


Fig. 6.33 Esempio di funzione di minimo per la determinazione delle barriere $V_{b,1}$ e $V_{b,2}$ con il modello di capacità *back to back*

Il “*best-fit*” ottenuto per $V_{bi,1}$, $V_{bi,2}$, N_A e $N_{G,int}$ dalle curve I-V simulate e dal modello di capacità, al variare delle temperature, sono rispettivamente: $0.14 \pm 0.02 V$, $0.16 \pm 0.03 V$, $5.6 \pm 0.5 \times 10^{18} cm^{-3}$ and $4.0 \pm 0.3 \times 10^{13} cm^{-2}$. Tali valori inoltre non variano con la temperatura. Dalle Fig. 6.34 e Fig. 6.35 è evidente un buon *matching* tra le curve I-V e le C-V misurate con le rispettive curve simulate al variare della temperatura, per un campione circolare di diametro $0.02 cm$ con i suddetti parametri.

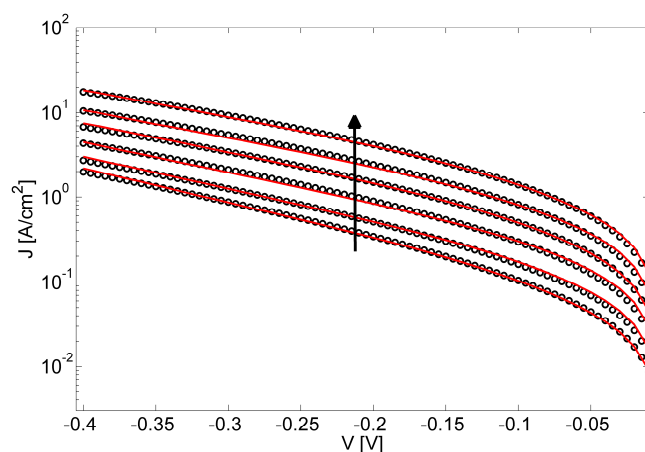


Fig. 6.34 Confronto tra le curve simulate (linee) dal modello di capacità e le misure (pallini) di corrente di un campione di diametro $0.02 cm$ a differenti temperature (da 303 a 353 K) usando il simulatore SCAPS con un'altezza di barriera di $0.49 eV$ all'interfaccia Mo/p-type a-Si:H

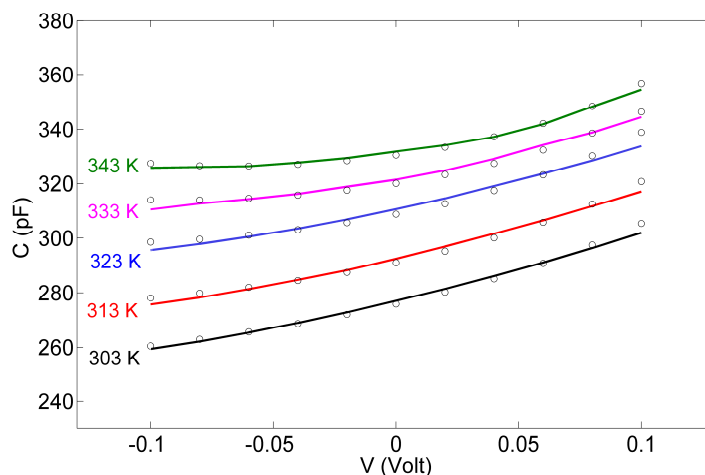


Fig. 6.35 Confronto tra le curve simulate (linee) dal modello di capacità e le misure (pallini) di capacità di un campione di diametro 0.02 cm a differenti temperature (da 303 a 343 K) usando la concentrazione di drogaggio estratta dalle curve I-V simulate con SCAPS

Da questa analisi è possibile affermare che il principale meccanismo di trasporto per tensioni negative, e quindi per polarizzazione inversa della eterogiunzione SnO₂:F / p-type a-Si:H, è la generazione di coppie e/h all'interfaccia che vengono emesse mediante tunnel assistito termicamente di elettroni trasferiti verso il fondo della banda di conduzione dello SnO₂:F e di lacune iniettate verso la cima della banda di valenza del p-type a-Si:H. Questo meccanismo, chiamato “*thermally assisted tunneling*”, spiega come la presenza di una elevata corrente di generazione ad alti campi elettrici sia dovuta alla grande quantità di portatori emessi dalle trappole di interfaccia poste nella *gap* che grazie al campo elettrico elevato possono essere iniettate per *tunneling* verso le bande. All'aumentare del campo elettrico la barriera diventa sempre più trasparente e l'effetto del tunnel sempre più importante. Inoltre, si pensa che il trasporto limitante sia quello delle lacune e non degli elettroni in quanto generalmente esse hanno più bassa mobilità e più grande larghezza di *tail* [10]. In letteratura, spesso l'emissione e la cattura di portatori per *trap-assisted tunnelling* è stata usata per modellizzare l'alta corrente in polarizzazione inversa di giunzioni tunnel in celle solari *tandem* [21].

Dai risultati ottenuti è evidente come le due barriere che vedono le lacune $V_{bi,1}$ e la $V_{bi,2}$ abbiano valori molto simili ed è per questo motivo che la corrente I-V delle strutture analizzate è simmetrica. L'origine della simmetria delle correnti I-V può essere dovuta anche al fatto che il silicio amorfo a contatto con metallo o con semiconduttore [10] produce all'interfaccia un'enorme quantità di difetti e quindi è possibile che il meccanismo di trasporto in polarizzazione inversa della giunzione Mo / p-type a-Si:H sia il medesimo di quello ottenuto per la eterogiunzione SnO₂:F / p-type a-Si:H e che i difetti alle interfacce abbiano le medesime caratteristiche. Una possibile sorgente di difetti può essere l'ossidazione della superficie del p-type a-Si:H quando è posto in contatto con il Molibdeno e con l'SnO₂:F [27] oppure la presenza di un'interfaccia non perfettamente legata.

Le giunzioni Metal/a-Si:H sono state oggetto di molti studi [27,28,29,30,31] e sono state normalmente trattate come giunzioni *Schottky*. Peraltro, in polarizzazione inversa, domina il meccanismo di *thermionic field emission* [33] con abbassamento *Poole Frenkel* che è stato introdotto da *Padovani-Stratton* nel 1966 [12]. Tale meccanismo è un tipico meccanismo di superamento della barriera *Schottky* per tunneling assistito da trappole, grazie alla presenza di un'alta densità di stati di interfaccia, e termicamente. Quindi la corrente di generazione/ricombinazione a questa interfaccia può essere identificata come una corrente di tunnel attraverso uno strato pieno di difetti all'interfaccia. La letteratura dunque con questi dati conferma che il meccanismo di trasporto nella giunzione Mo / p-type a-Si:H è simile a quello dell'eterogiunzione SnO₂:F/p-type a-Si:H e quindi la mancanza della possibilità tramite SCAPS di inserire dei difetti di interfaccia non permette di simularne il comportamento delle I-V delle strutture investigate per tensioni positive.

La distribuzione dei difetti considerata è di tipo Gaussiana posizionata 0.4 eV sopra la banda di valenza del p-type a-Si:H come ipotizzato da *Prentice*. Altri autori, tra i quali *Smole* [4], hanno supposto nelle loro simulazioni una distribuzione dei difetti all'interfaccia SnO₂/p-type a-SiC:H di tipo uniforme. La scelta della distribuzione di questi difetti non è univoca in quanto non si conosce la reale

distribuzione di essi. La densità ottenuta di $4.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ è in accordo con i valori usati da questi autori per simulare il diagramma a bande.

Per migliorare il contatto TCO/p-type a-Si:H e diminuire la barriera all'interfaccia, alcuni autori hanno proposto l'uso di TCO con funzione lavoro più alta o composti dell'a-Si:H con *bandgap* maggiore come l'a-SiC:H. È altresì necessario tenere presente che la natura e la quantità della densità degli stati superficiali influiscono sull'altezza della barriera.

Infine, in Fig. 6.36 è mostrato il diagramma a bande della struttura SnO₂:F / p-type a-Si:H / Mo a $T=30^\circ\text{C}$ e $V=0 \text{ V}$. La larghezza di svuotamento del p-type a-Si:H è circa 10 nm e quella dal lato del SnO₂:F è di 1 nm. Da questo diagramma è stato derivato un valore dell'energia di attivazione dello strato a-Si:H di 0.35 eV che è in accordo con il valore misurato di 0.38 eV. L'altezza della barriera all'interfaccia SnO₂:F / p-type a-Si:H è pari a 0.51 eV. Questo valore di altezza di barriera è simile a quello trovato da *Itoh* [13], che determina un'altezza di barriera di 0.56 eV per SnO₂ / p-type a-SiC:H e da *Sinencio et al*[14], che trova un'altezza di barriera di 0.66 eV per SnO₂ / p-type a-Si:H.

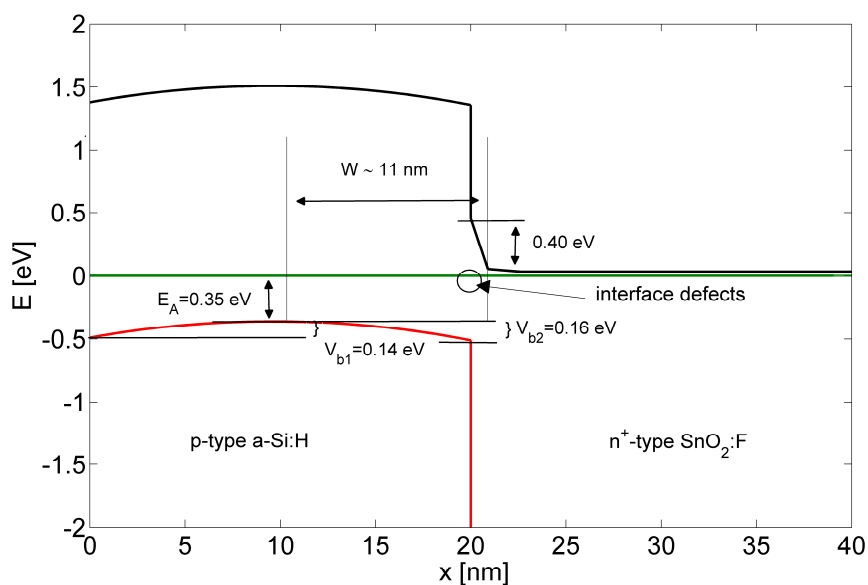


Fig. 6.36 Diagramma a bande della struttura Mo / p-type a-Si:H / SnO₂:F determinata utilizzando il *software* SCAPS

Itoh e Sinencio et al. hanno studiato sperimentalmente queste eterogiunzioni trattando la giunzione SnO_2 / a-Si come una giunzione *Schottky* governata da emissione termoionica. In questo lavoro di tesi, al contrario, è stato dimostrato come il trasporto dell'eterogiunzione SnO_2 / a-Si:H è limitato dalla generazione di coppie e/h e dal *tunneling* dai difetti di interfaccia.

Lo studio dell'eterogiunzione SnO_2 :F / p-type a-Si:H è importante per la caratterizzazione e per le applicazioni in celle solari in a-Si:H. L'obiettivo di determinare il meccanismo di trasporto nasce dal fatto che l'efficienza delle celle solari è molto limitata dalla ricombinazione all'interfaccia TCO / p-type a-Si:H in quanto la presenza di una barriera limita la V_{oc} oltre che la I_{sc} ed il FF a causa del *band bending* che si ha in questa interfaccia. Infatti, sotto illuminazione le lacune fotogenerate nello strato intrinseco sono attratte dal campo elettrico interno verso il semiconduttore di tipo *p*. Le lacune libere si ricombinano all'interfaccia TCO/p con gli elettroni che arrivano dal TCO. Questo è il meccanismo base di collezione delle lacune fotogenerate al *front contact*. Esso dipende fortemente dalla densità dei difetti di interfaccia e dall'eventuale barriera che le lacune incontrano nel percorso verso il TCO. Pertanto risulta indubbia l'importanza di avere una piccola barriera all'interfaccia e di conoscere il meccanismo di trasporto in quanto potrebbe portare a miglioramenti delle prestazioni di queste celle solari.

6.5 Analisi TEM delle strutture Mo / p-type a-Si:H / SnO_2 :F

Per completare l'analisi delle strutture Mo / p-type a-Si:H / SnO_2 :F caratterizzate elettricamente e simulate tramite SCAPS è stata eseguita una analisi T.E.M. (*Trasversal Electron Microscope*) di queste strutture con l'obiettivo di verificare i risultati discussi precedentemente.

Per eseguire le analisi TEM è necessario la preparazione del campione per renderlo abbastanza sottile (centinaio di *nm*) da poter vedere in trasmissione la struttura sotto esame. Nelle fasi iniziali della preparazione è stato notato un problema di spellicolamento delle strutture a *sandwich*, questo problema ha fatto optare per la

preparazione del campione tramite attacco *single beam* F.I.B. (*Focused Ion Beam*) con fascio di ioni Gallio.

La Fig. 6.37 mostra l'immagine TEM della struttura sotto esame. In particolare dal contrasto è possibile differenziare tre strati: lo strato più scuro è il Molibdeno, lo strato più chiaro è il *layer* di a-Si:H e lo strato inferiore e di colore grigio è l'SnO₂:F. È evidente inoltre la presenza di tessurizzazione nativa con picchi più o meno acuti dell'SnO₂:F. Lo strato dell'a-Si:H sembra accresciuto in maniera abbastanza uniforme e nell'SnO₂:F si notano la presenza di regioni cristalline. In Fig. 6.38 è evidente la presenza di buchi (parte chiara) tra l'SnO₂:F e l'a-Si:H che sono artefatti causati dagli ioni gallio durante la preparazione del campione con il F.I.B, che durante la fase di *etching* causano la formazione delle buche tra SnO₂:F e p-type a-Si:H. Queste buche sono indice della presenza di una interfaccia non perfettamente legata chimicamente tra SnO₂:F e a-Si:H confermata anche dal problema di spellicolamento avuto in fase di preparazione.

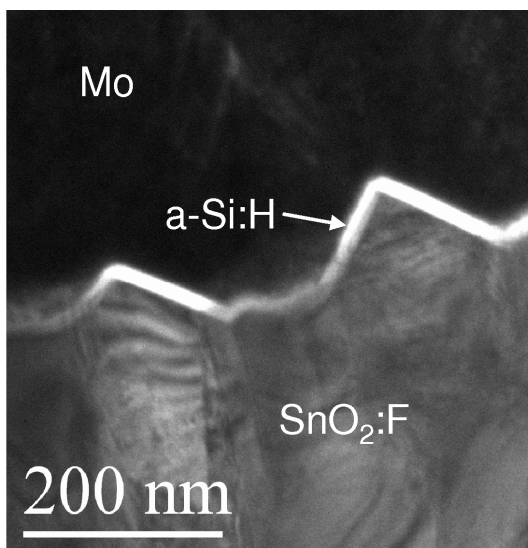


Fig. 6.37 Immagine TEM della sezione della struttura analizzata Mo / p-type a-Si:H / SnO₂:F. La parte più scura è il Molibdeno, la parte più chiara è lo strato di a-Si:H e la parte grigia è l'SnO₂:F

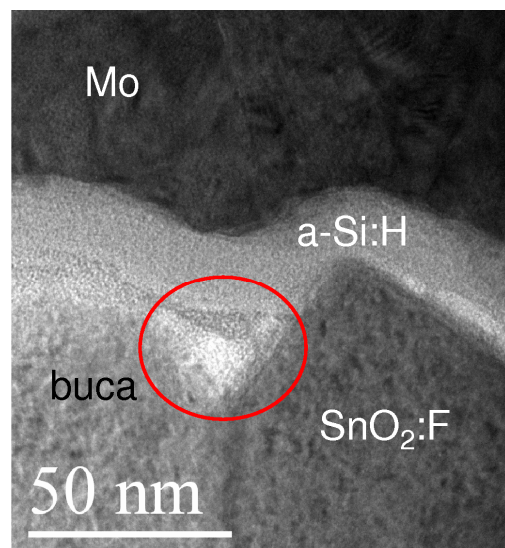


Fig. 6.38 Immagine TEM della sezione della struttura analizzata. La parte più chiara indicata da un cerchio rosso individua una zona vuota (buca) presente all'interfaccia a-Si:H / SnO₂:F.

Infine in Fig. 6.39 è mostrata una immagine TEM senza la presenza di buche e in Fig. 6.40 una immagine *High Resolution* TEM (HRTEM) della zona del *layer* in

a-Si:H. Si è così potuto misurare lo spessore dell'a-Si:H e il valore ottenuto è di $17 \pm 1 \text{ nm}$, verificare l'assenza di un ossido tra $\text{SnO}_2\text{:F}$ e a-Si:H e confermare che l'a-Si:H è amorfo in quanto il contrasto è uniforme.

Questa analisi TEM conferma la presenza di un elevato numero di difetti di interfaccia causati dalla mancanza di un perfetto legame chimico tra l'a-Si:H e l' $\text{SnO}_2\text{:F}$ con conseguente possibile presenza di legami pendenti.

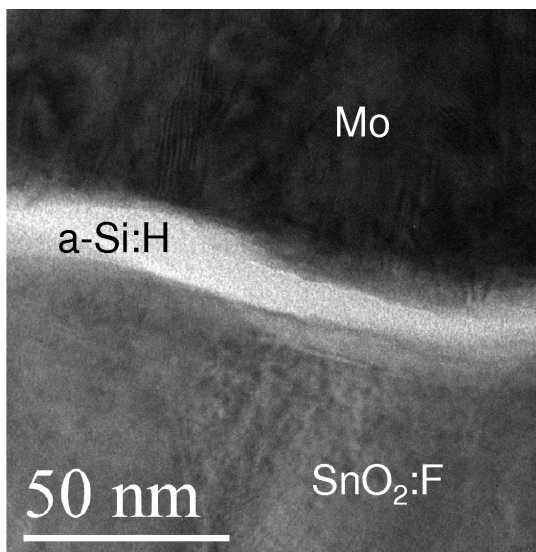


Fig. 6.39 Immagine TEM della sezione della struttura analizzata in cui sono assenti zone vuote.

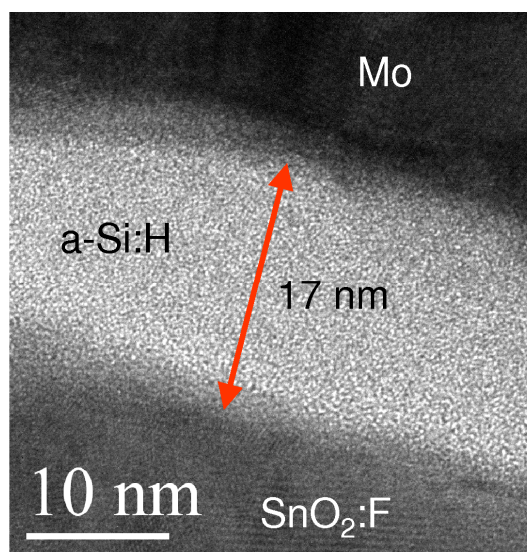


Fig. 6.40 Immagine HRTEM di una zona della struttura mostrata in Fig. 6.39. Lo spessore dell'a-Si:H misurato è di 17 nm

6.6 Analisi I-V delle strutture Mo / n-type a-Si:H / ZnO:Al

I tipi di strutture Mo / n-type a-Si:H / ZnO:Al usate hanno due spessori dello strato n-type (20 e 100 nm) e un campione di 20 nm è stato sottoposto a trattamento HF. In Fig. 6.41 è mostrato il confronto tra le strutture N20 con quelle N20HF. Le strutture mostrano entrambe una zona lineare piccola ($|V| < 0.04 \text{ V}$) rispetto a quella ottenuta per l'eterogiunzione $\text{SnO}_2\text{:F}$ / p-type a-Si:H e per tensioni maggiori invece si ha un andamento a legge di potenza del tipo $y = a \cdot x^b$. Per tensioni positive la pendenza è di 2.3 sia per il campione N20 che N20HF. Per tensioni negative invece passa da 1.6 a 2. Quindi l'effetto dell'HF causa un cambiamento nella legge funzionale solo per tensioni negative. Inoltre le strutture N20 hanno una corrente per

tensioni positive maggiore rispetto alla corrente per tensioni negative. Dopo il trattamento HF invece la corrente per tensioni negative diventa più grande di quella per tensioni positive. Queste considerazioni permettono di dedurre che la struttura ZnO:Al / n-type a-Si:H / Mo è formata da due diodi in opposizione come vista per la struttura Mo / p-type a-Si:H / SnO₂:H e in Fig. 6.42 è mostrata la struttura e la posizione dei due diodi.

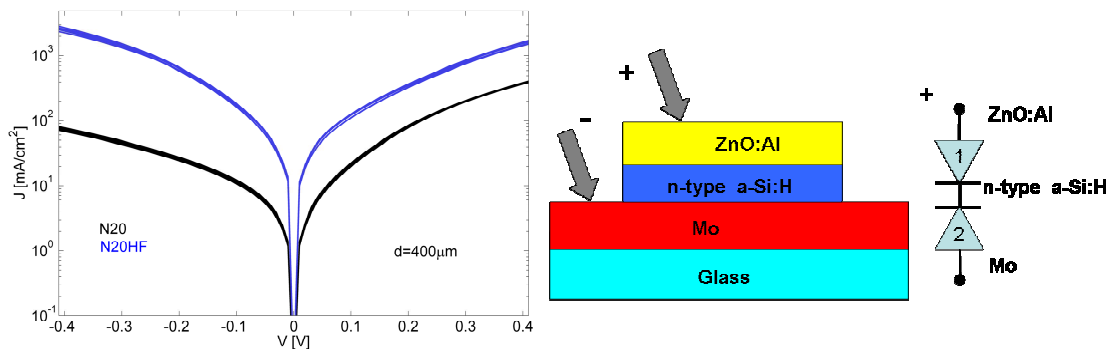


Fig. 6.41 Confronto delle curve I-V per un diametro di 400 μm dell'eterogiunzione N20HF (blu) e N20 (nera)

Fig. 6.42 Struttura e configurazione dei diodi per i campioni ZnO:Al / n-type a-Si:H / Mo sotto studio. La tensione positiva è applicata allo ZnO:Al

Per tensioni positive applicate allo ZnO:Al la giunzione ZnO:Al / n-type a-Si:H (etichettata con 1) è polarizzata direttamente e la giunzione n-type a-Si:H/Mo (etichettata con 2) inversamente. Per tensioni negative accade il contrario. Quindi le correnti che vengono misurate sono delle correnti di polarizzazione inversa e, rispettivamente, per tensioni positive del diodo 2 e per tensioni negative del diodo 1. Questa ipotesi è avallata dalle misure realizzate su campioni con trattamento HF prima di depositare lo ZnO:Al. Infatti il trattamento HF ha agevolato la riduzione dell'ossido all'interfaccia e quindi ha di fatto migliorato la conduzione di corrente per tensioni negative (aumenta di due ordini di grandezza e ha prodotto un cambiamento nella legge funzionale), in quanto questo trattamento è stato eseguito prima di depositare lo ZnO:Al. L'aumento di corrente per tensioni positive (aumenta di un fattore 4) invece può essere dovuto alla riduzione dell'effetto di resistenza dell'ossido (assottigliamento della barriera) e produce un miglioramento della conduzione di corrente quando il diodo 2 è in polarizzazione inversa. Il campione

N100 ha un andamento simile a quello visto per le strutture N20 e per tale motivo non viene mostrato.

6.7 CONCLUSIONI

In quest'ultimo capitolo è stata eseguita una caratterizzazione elettrica accurata e una simulazione dettagliata della eterogiunzione $\text{SnO}_2\text{:F}$ / p-type a-Si:H con la quale vengono dimostrati, in primo luogo, l'importante ruolo che l'alta densità di difetti di interfaccia gioca nel determinare l'altezza di barriera nella banda di valenza, e in secondo luogo, il meccanismo di trasporto in questa eterogiunzione.

Inizialmente è stata analizzata e dimostrata la riproducibilità delle strutture studiate (N20, N20HF, N100, P20 e P100) sia all'interno dello stesso *die* sia in tutta la fetta. Le curve I-V dei campioni sono asimmetriche e mostrano una corrente molto alta. È stato notato inoltre come all'aumentare dell'area dell'eterogiunzione la corrente misurata diminuisca similmente a quanto accadeva nelle celle solari nel capitolo 4 a causa della natura distribuita della resistenza del TCO. Per evitare che questo effetto potesse incidere sulle analisi successive, si è deciso di analizzare soltanto i campioni con area più piccola poiché non mostrano tale dipendenza.

Successivamente è stata analizzata l'uniformità delle strutture mettendo in evidenza come le geometrie circolari abbiano un comportamento più uniforme rispetto a quelle *strip*. In definitiva questa analisi preliminare ha permesso di scegliere le strutture da analizzare, ovvero quelle a geometria circolare con diametro inferiore a $800\ \mu\text{m}$.

Si è deciso allora di investigare meglio e di determinare il meccanismo di trasporto nelle strutture Mo / p-type a-Si:H / $\text{SnO}_2\text{:F}$ in quanto, in base all'analisi di simulazione del capitolo 5, sembrerebbe quella più critica e più interessante da studiare. Le curve I-V sono leggermente asimmetriche e mostrano due regioni: una regione lineare fino a tensioni $|V|=0.1$ e una regione superlineare con andamento a legge di potenza per tensioni superiori a $0.1\ \text{V}$. Questa struttura è stata inizialmente studiata supponendo come giunzione dominante la $\text{SnO}_2\text{:F}$ / p-type a-Si:H e ipotizzando che la giunzione Mo / p-type a-Si:H sia ohmica e non incida sul

trasporto. Sono stati testati, senza alcun esito, meccanismi di trasporto come diffusione, ricombinazione e SCLC e sono state eseguite misure di capacità e di impedenza nella zona lineare della corrente, a varie temperature. È stato applicato il metodo dell'intercetta alle misure di capacità ottenendo una $V_{bi} = 0.66V$ e un drogaggio di $6.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a 30°C . Infine, dal valore del drogaggio estratto dalle misure C-V a varie temperature è stato possibile testare il meccanismo di trasporto utilizzando la resistenza di contatto come parametro di *fit*. È stato dimostrato che l'andamento della R_C era ben spiegato dal meccanismo di emissione termoionica con una barriera di 0.50 eV . Si è giunti alla conclusione che il meccanismo di trasporto intorno a 0 V delle strutture $\text{SnO}_2:\text{F} / \text{p-type a-Si:H} / \text{Mo}$ è l'emissione termoionica. Ma questo si limita solo a spiegare la curva nella zona intorno allo zero: è noto, infatti, che l'emissione termoionica ha un andamento esponenziale e non lineare. Inoltre, tale meccanismo non permette nemmeno di spiegare il comportamento a legge di potenza, la simmetria delle I-V e vale solo per contatti metallo-semiconduttore. La struttura investigata, in realtà, è una eterogiunzione e l' $\text{SnO}_2:\text{F}$ è un semiconduttore e non un metallo. Tali incongruenze del modello di emissione termoionica hanno portato alla conclusione che il diodo $\text{Mo} / \text{p-type a-Si:H}$ non può essere considerato ohmico e l' $\text{SnO}_2:\text{F}$ non può essere considerato un metallo. Peraltro la simmetria nelle I-V porta a pensare che il meccanismo di trasporto sia lo stesso sia per tensioni positive che negative. Nello studio della letteratura sui meccanismi di trasporto nell'a-Si:H e sulle eterogiunzioni N-p di tipo II, si è riscontrato che un meccanismo possibile è stato quello delle generazione di portatori, assistita da tunnel, dalle trappole (di interfaccia) ai rispettivi *bandedge* tipico di giunzioni *tunnel* in celle solari a multigiunzione. Per tale motivo, si è provveduto a simulare questo meccanismo di trasporto utilizzando un simulatore 1D SCAPS 2.9.03. Dopo aver riprodotto il diagramma a bande e aver testato l'effetto dei difetti di interfaccia, del tunnel, della barriera $\text{Mo} / \text{p-type a-Si:H}$ e del drogaggio della zona p sulla corrente in queste eterogiunzioni si è proceduto alla simulazione della curva I-V delle strutture $\text{Mo} / \text{p-type a-Si:H} / \text{SnO}_2:\text{F}$. L'obiettivo è stato quello di determinare i valori di tensione di *built in* $V_{bi,1}$ e $V_{bi,2}$, del drogaggio N_A oltre che

della densità degli stati di interfaccia $N_{G,int}$ utilizzando un metodo iterativo che potesse permettere di fittare contemporaneamente le curve I-V con le simulazioni e delle C-V per mezzo del modello analitico di due capacità di svuotamento di due diodi in opposizione al variare della temperatura. I parametri ottenuti sono un'alta densità di difetti, pari a $4.0 \pm 0.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, una densità di drogaggio di $5.6 \pm 0.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, un potenziale di *built in* all'interfaccia Mo / p-type a-Si:H di $0.14 \pm 0.02 \text{ V}$ e di $0.16 \pm 0.03 \text{ V}$ all'interfaccia p-type a-Si:H / SnO₂:F. a temperatura ambiente.

È stato dimostrato quindi come le curve I-V dell'eterostruttura siano dominate dalla corrente di polarizzazione inversa delle eterogiunzioni SnO₂:F / p-type a-Si:H e p-type a-Si:H / Mo. Per tensioni negative, si è provveduto alla simulazione delle curve I-V al variare della temperatura e il trasporto è stato attribuito alla generazione assistita da tunnel di coppie e/h dai difetti di interfaccia. Per tensioni positive, non è stato possibile simulare la curva I-V in quanto non è possibile inserire i difetti di interfaccia in SCAPS e quindi simulare il TAT alla giunzione Mo / p-type a-Si:H. Inoltre, è stato proposto un diagramma a bande per la struttura analizzata a 0 V e 30°C consistente con i dati sperimentali.

Per completare l'analisi di questi campioni è stata eseguita un'analisi TEM delle strutture misurate Mo / p-type a-Si:H / SnO₂:F che conferma la possibile presenza di legami pendenti che producono una interfaccia debole tra SnO₂:F e p-type a-Si:H, l'assenza di ossido di silicio tra SnO₂:F e a-Si:H e l'assenza di grani cristallini nell'amorfo. È stato così misurato uno spessore dell'a-Si:H di $17 \pm 1 \text{ nm}$.

Infine, è stata eseguita un'analisi preliminare sulle strutture Mo / n-type a-Si:H / ZnO:Al. Le curve I-V mostrano un andamento leggermente asimmetrico, così come visto per le strutture SnO₂:F / p-type a-Si:H / Mo, e due regioni di funzionamento: una zona lineare più piccola e valevole per $|V| < 0.04 \text{ V}$, ed una zona super lineare per tensioni maggiori. Dal confronto delle curve I-V, ottenute con e senza trattamento HF prima del deposito del TCO, è stato dimostrato come queste strutture siano formate da due diodi in opposizione: le curve I-V con il trattamento HF, infatti, mostrano un aumento della corrente per tensioni negative di due ordini di grandezza

che è spiegabile solamente per l'assenza di un ossido tra ZnO:Al e n-type a-Si:H. Di queste eterostrutture non è stata eseguita una caratterizzazione completa per via della bassa resa dei prototipi.

6.8 Riferimenti bibliografici

- [1] S.M. Sze, "*Physics of Semiconductor Devices*", 2nd edition, Wiley Interscience.
- [2] D.K. Schroeder, "*Semiconductor material and device characterization*" 3rd edition Wiley Interscience
- [3] Le misure e le analisi di resistività dei layer n e p a-Si:H sono state eseguite dalla Dott.ssa C. A. Garozzo dell'IMM –CNR di Catania.
- [4] F. Smole, M. Topic, J. Furlan, "*Analysis of the TCO/p(a-Si:C:H) heterojunction and its influence on p-i-n a-Si:H solar cell performance*", J. Non-Cryst. Solids 194, (1996), 312-318.
- [5] A. Rose, "*Space-Charge-Limited Currents in Solids*", Phys. Rev. 97, (1955) 1538-1544
- [6] S. Ashok, A. Lester and S.J. Fonash, "*Evidence of space-charge-limited current in amorphous silicon Schottky diodes*" Ieee Elec. Dev. Lett., Vol. EDL-1 issue 10, (1980) 200-202
- [7] S. Pandey and S. Kal, "*A simple approach to the capacitance technique for determination of interface state density of a metal–semiconductor contact*" Solid-State Electronics, Vol. 42, No. 6, pp. 943-949, 1998
- [8] P. Chattopadhyay, "*Capacitance technique for the determination of interface state density of metal-semiconductor contact*" Solid-State Electronics, Vol. 39, No. 10, pp. 1491-1493, 1996 [24]
- [9] J.S.C Prentice, "*The effect of surface states at the SnO₂/p-a-Si:H interface*", J. Non-Cryst. Solids 262, (2000) 99-105
- [10] E.A. Street, "*Hydrogenated amorphous silicon*" Cambridge solid state science series
- [11] T.V. Blank, Yu.A. Gol'dberg, "*Mechanism of Current flow in Metal-Semiconductor ohmic Contacts*", Semiconductors, vol.41, (2007), 1263.
- [12] A. Padovani and R. Stratton, "*Field and thermionic-field emission in schottky barrier*", Solid-State Electronics 9, 1966, pp 695-707

- [13] K. Itoh, H. Matsumoto, T. Lobata and A. Fujishima, “*Determining height of a leaky Schottky barrier existing in the junction between SnO₂ and highly doped p-type amorphous SiC by using the pulsed laser-induced transient photopotential technique*”, Appl. Phys. Lett. 51, (1987), 1685
- [14] F.S. Sinencio and R. Williams, “*Barrier at the interface between amorphous silicon and transparent oxides and its influences on solar cell performance*”, J. Appl. Phys, 54 (5), May 1983, 2757
- [15] M.W.M. van Cleef, R.E.I. Schropp, F.A. Rubinelli “*Significance of tunneling in p⁺ amorphous silicon carbide n crystalline silicon heterojunction solar cells*”, Appl. Phys. Lett. 73, (1998), 2609.
- [16] J.M. Shannon and K.J.B.M. Nieuwesteeg, “*Tunneling effective mass in hydrogenated amorphous silicon*” Appl. Phys. Lett. 62, (1993), 1815
- [17] G. Cannella, F. Principato, M. Foti, C. Garozzo, S. Lombardo, “*Capacitance study of thin film SnO₂:F/p-type a-Si:H heterojunctions*” Energia Procedia, Proceeding EMRS Fall meeting 2010, (accettato).
- [18] M. Burgelman, P. Nollet and S. Degrave, “*Modelling polycrystalline semiconductor solar cells*” Thin Solid Films 361-362, (2000), 527-532
- [19] G. Vincent, A. Chantre, and D. Bois, “*Electric field effect on the thermal emission of traps in semiconductor junctions*” J. Appl. Phys. 50, (1979), 5484-5487
- [20] G.A.M. Hurkx, D.B.M. Klaassen, M.P.G. Knuvers, “*A new recombination model for device simulation including tunneling*” Elect. Dev., Ieee Trans. On 39, (1992), 331-338
- [21] J. Furlan, “*Tunnelling generation–recombination currents in a-Si junctions*” Progr. In Quant. Electr. 25, (2001), 55-96
- [22] H. Stiebig, F. Siebke, W. Beyer, C. Beneking, B. Rech, H. Wagner, “*Interfaces in a-Si:H solar cell structures*”, Solar Energy Mat. & Solar Cells 48, (1997), 351-363.
- [23] M. Kubon, E. Boehmer, F. Siebke, B. Rech, C. Beneking and H. Wagner, “*Solution of the ZnO/p contact problem in a-Si:H solar cells*”, Solar Energy Mat. & Solar Cells 41/42 1996, 485

- [24] Z. Crnjak Orel, B. Orel, M. Klanjšek Gunde., “*Spectrally selective SnO₂:F film on glass and black enamelled steel substrates: spray pyrolytical deposition and optical properties*” Solar Energy Mat. & Solar Cells 26, (1992) 105.
- [25] A. Antonaia, P. Menna, M.L. Addonizio, M. Crocchiolo “*Transport properties of polycrystalline tin oxide films*” Solar Energy Mat. & Solar Cells 28, (1992) 167.
- [26] G. Cannella, F. Principato, M. Foti, C. Garozzo, S. Di Marco, A. Grasso, S. Lombardo, “*Characterization of the SnO₂ :F / p-type a-Si:H / Mo structures for thin-film a-Si:H solar cell applications*”, sottomesso a J. Appl. Phys.
- [27] K.J.B.M. Nieuwesteeg, M. Van der Veen, T.J. Vink, J.M. Shannon, “*On the current mechanism in reverse-biased amorphous-silicon Schottky contacts. II. Reverse-bias current mechanism*”, J. Appl. Phys. 74(4), (1993), 2581
- [28] R.I. Horsey, K. Aflatooni, A. Nathan, “*Reverse current transient behaviour in amorphous silicon Schottky diodes at low biases*”, Appl. Phys Lett. 70 824), (1997), 3260
- [29] J. Kanicky, “*Contact resistance to undoped and phosphorous doped hydrogenated amorphous silicon films*”, Appl. Phys. Lett. 53(20), (1988) 1943
- [30] A. Deneuille and M.H. Brodsky, “*Influence of preparation conditions on forward bias currents of amorphous silicon Schottky diodes*”, J. Appl. Phys 50(3), (1979), 1414
- [31] W.B. Jackson, R.J. Nemanich, M.J. Thompson, B. Wacker, “*Schottky barrier on phosphorous-doped hydrogenate amorphous silicon: the effects of tunneling*”, phys. Rev. B 33, N.10, (1986), 6936

CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi si inserisce all'interno del campo del fotovoltaico con l'obiettivo di comprendere come l'interfaccia tra ossido trasparente conduttivo e silicio amorfo idrogenato di tipo *p* incida sulle prestazioni delle celle solari a film sottile in a-Si:H.

Nelle celle solari in a-Si:H una delle maggiori cause di degrado delle prestazioni sono le perdite di ricombinazione all'interfaccia TCO/p-type a-Si:H per la presenza di barriere che limitano il trasporto e causano una forte diminuzione della V_{oc} e della J_{sc} oltre che del FF. La risposta che molti autori hanno apportato nei loro studi simulativi e sperimentali, ha evidenziato l'importanza di questa eterogiunzione. Tuttavia, non era stato finora modellizzato accuratamente il meccanismo di trasporto. Proprio da questa lacuna è nata l'idea della tesi. Infatti, nella maggior parte dei casi, questa eterogiunzione è stata considerata come un contatto metallo semiconduttore di tipo *Schottky*. L'aspetto innovativo del nostro lavoro invece è stato proprio quello di trattare il suddetto contatto come eterogiunzione.

In queste conclusioni, pertanto, si vogliono passare in rassegna tutti i risultati ottenuti, presentando sinteticamente l'*iter* che è stato seguito nello svolgimento del lavoro dottorale.

Inizialmente è stata eseguita una caratterizzazione elettrica dei prototipi di celle solari a diodo *p-i-n* e a film sottile in silicio amorfo idrogenato, prodotte dalla *STMicroelectronics* di Catania. Dall'analisi delle curve I-V è emerso che le celle solari hanno un'alta corrente inversa di saturazione ($> 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$), alti valori del fattore di idealità del diodo e un basso valore della tensione di *built-in* ($\approx 0.77 \text{ V}$), che indicano sia la presenza di un'elevata concentrazione di difetti sia una ridotta attivazione del drogante.

L'analisi delle misure di ammettenza, usata principalmente per verificare la possibilità di usarla come mezzo diagnostico sulla qualità dei materiali e delle interfacce utilizzate, ha rilevato che la capacità dovuta allo strato intrinseco del diodo *p-i-n* a temperatura ambiente maschera i contributi alla capacità delle zone di svuotamento e dei difetti. Inoltre, dalle misure di capacità, si è notato come la capacità per unità di area dipenda dall'area della cella solare. Si è implementato un modello a linea di trasmissione che ha permesso di valutare l'impatto dell'ossido conduttivo trasparente nelle misure di capacità.

Sono stati presentati due modelli che sono stati applicati alle celle solari *p-i-n* ma possono essere applicati ad altre tipologie di celle solari e dispositivi: un primo modello valido per geometrie *strip*, e l'altro per geometrie circolari.

Sono state eseguite analisi per valutare la resistenza serie al buio e sotto illuminazione eseguendo misure I-V sotto illuminazione e al buio. Si è constatato come il modello a geometria *strip* possa essere applicato per valutare la resistenza serie al buio.

Dopo la caratterizzazione elettrica si è proceduto a simulare la cella solare caratterizzata. Si è eseguita un'analisi di sensibilità con l'obiettivo di comprendere quali dei parametri tipicamente usati in celle solari in a-Si:H contribuiscano maggiormente a modificarne le prestazioni. Si è dimostrato che i parametri più critici sono la densità dei *dangling bond* e dei *bandtail*, la concentrazione dello strato drogato *p*, la temperatura ed l'*energy gap*.

La concentrazione dei *dangling bond* e quella dei *bandtail* nelle simulazioni giocano il ruolo principale. La qualità di una cella solare, infatti, dipende molto da questi valori. Per avere discrete prestazioni bisogna mantenere una concentrazione di *dangling bond* a distribuzione Gaussiana inferiore a 10^{17} cm^{-3} nella zona intrinseca e una concentrazione dei *bandtail* di 10^{21} cm^{-3} . L'effetto dei difetti come *bandtail* e *dangling bond* è quello di causare un forte decremento della mobilità delle lacune. Infatti, sono esse a limitare il trasporto nell'a-Si:H in quanto aumenta la ricombinazione dovuta alle trappole e aumenta altresì il tempo per cui il portatore fotogenerato rimane intrappolato.

Oltre ai difetti nell'a-Si:H ha un ruolo importante la barriera al contatto TCO / p-type a-Si:H. È stato inserito nel simulatore il TCO come metallo, con una certa resistività e funzione lavoro. La barriera causa pesanti peggioramenti nella V_{oc} e J_{sc} a scapito quindi delle prestazioni della cella solare. Data la criticità dell'interfaccia TCO/p per le prestazioni della cella solare, proprio per evidenziarne l'importanza, si sono state commissionate ad *STMicroelectronics* delle strutture atte a studiare il meccanismo di trasporto e l'effetto della barriera all'eterogiunzione TCO/p-type a-Si:H. Le strutture sono composte da 800 nm di Mo, 20 nm di p-type a-Si:H e 800 nm di SnO₂:F e sono composte da due diodi in opposizione: Mo/p-type a-Si:H e p-type a-Si:H/SnO₂:F.

È stata eseguita una accurata caratterizzazione elettrica dei dispositivi. Le curve I-V sono leggermente asimmetriche e mostrano due regioni: una regione lineare fino a tensioni $|V|=0.1$ V una regione superlineare con andamento a legge di potenza per tensioni $|V|$ superiori a 0.1 V. Sono stati testati, senza alcun esito, meccanismi di trasporto come diffusione, ricombinazione e SCLC e sono state eseguite misure di capacità e di impedenza nella zona lineare della corrente, a varie temperature.

È stato applicato il metodo dell'intercetta supponendo la presenza del solo diodo p-type a-Si:H / SnO₂:F. I risultati ottenuti a 30°C sono: $V_{bi} = 0.66$ V e un drogaggio di $6.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Infine, è stato dimostrato che l'andamento della resistenza di contatto R_c segue l'andamento previsto dal modello di emissione termoionica con una barriera di 0.50 eV, un drogaggio pari al valore estratto dalle misure C-V e una massa effettiva delle lacune di 0.3. Si è giunti alla conclusione che il meccanismo di trasporto intorno a 0 V delle strutture SnO₂:F / p-type a-Si:H / Mo è l'emissione termoionica. Tale meccanismo però non permette di spiegare l'andamento superlineare e la simmetria delle I-V. A causa di tali incongruenze si è deciso di non considerare più il diodo Mo / p-type a-Si:H ohmico e l'SnO₂:F un metallo. La corrente della struttura è quindi studiata come una corrente di polarizzazione inversa di due diodi: per tensioni negative del diodo SnO₂:F / p-type a-Si:H e positive del diodo p-type a-Si:H / Mo.

Si è provveduto così a simulare questa struttura utilizzando un simulatore 1D SCAPS 2.9.03. L'obiettivo è stato quello di determinare il meccanismo di trasporto. È stato constatato l'importanza dei difetti di interfaccia e del tunnel attraverso questi difetti oltre che della barriera Mo / p-type a-Si:H e del drogaggio della zona p sulla corrente in queste eterogiunzioni. Il meccanismo simulato cioè generazione assistita da tunnel di coppie e/h dai difetti di interfaccia può spiegare le curve I-V ottenute solo per tensioni negative in quanto il simulatore SCAPS non permette di inserire tale meccanismo al contatto Mo / p-type a-Si:H.

Per determinare i valori di tensione di *built in* $V_{bi,1}$ e $V_{bi,2}$, del drogaggio N_A oltre che della densità degli stati di interfaccia $N_{G,int}$ è stato utilizzato un metodo iterativo che permette di fittare contemporaneamente e al variare della temperatura le curve I-V con le simulazioni e le C-V per mezzo del modello di due capacità di svuotamento di due diodi in opposizione. I parametri ottenuti sono un'alta densità di difetti d'interfaccia, pari a $4.0 \pm 0.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, una densità di drogaggio di $5.6 \pm 0.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, un potenziale di *built in* all'interfaccia Mo / p-type a-Si:H di $0.14 \pm 0.02 \text{ V}$ e di $0.16 \pm 0.03 \text{ V}$ all'interfaccia p-type a-Si:H / SnO₂:F mostrati nel diagramma a bande proposto per la struttura analizzata a 0V e 30°C. La presenza di un'alta densità di difetti di interfaccia al contatto SnO₂:F / p-type a-Si:H è stato confermato da un'analisi TEM delle strutture caratterizzate, che ha evidenziato un legame debole all'interfaccia SnO₂:F / p-type a-Si:H, possibilmente dovuto alla presenza di legami pendenti. È stato inoltre misurato tramite analisi TEM uno spessore dell'a-Si:H di $17 \pm 1 \text{ nm}$.