



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Dipartimento di Ingegneria dell’Informazione

Corso di Laurea Magistrale in Fisica

**Studio dei processi fisici che limitano
efficienza e affidabilità di celle solari
basate su nitruro di gallio**

LAUREANDO:

Alessandro Caria

Matricola 1114822

RELATORE: Dott. Matteo Meneghini

CORRELATORE: Dott.ssa Tiziana Cesca

CONTRORELATORE: Prof. Andrea Gasparotto

Anno Accademico 2016/2017

Indice

Abstract	5
Introduzione	7
1 Il nitruro di gallio	9
1.1 Struttura cristallina del nitruro di gallio	9
1.2 Polarizzazione	11
1.2.1 Polarizzazione piezoelettrica	11
1.3 Leghe	12
1.4 Tecniche di crescita	12
1.4.1 HVPE	13
1.4.2 MOCVD	13
1.4.3 MBE	14
1.5 Drogaggio	14
1.6 Contatti	15
2 Celle solari	17
2.1 Spettro solare	17
2.2 Caratteristiche delle celle solari	18
2.3 Fisica delle celle solari	20
2.4 Celle solari basate su nitruro di gallio	23
2.4.1 Celle solari a omogiunzione	23
2.4.2 Celle solari a eterogiunzione	24
3 Caratterizzazione del dispositivo	27
3.1 Tecniche di caratterizzazione del materiale	27
3.1.1 Microscopia elettronica	27
3.1.2 Microscopia a forza atomica	29
3.1.3 Fotoluminescenza	29
3.2 Tecniche di caratterizzazione del dispositivo	30
3.2.1 Misure I-V	30
3.2.2 Misure capacitive	32
3.2.3 Fotocorrente	34
3.3 Descrizione del dispositivo	35
3.3.1 IEMN 25In15	35
3.3.2 IEMN 24541 e 24571	36

4	Analisi del dispositivo	41
4.1	Set-up sperimentale	41
4.2	Step-Stress	42
4.3	Stress test	51
4.3.1	Cortocircuito	51
4.3.2	Circuito aperto	62
5	Analisi dell'efficienza	71
5.1	Temperatura	71
5.2	Distribuzione spaziale del fascio	79
5.3	Trattamenti superficiali	84
5.4	Lunghezza d'onda	86
6	Analisi preliminare dei dispositivi IEMN 24541 e 24571	91
6.1	Fotoluminescenza	91
6.2	PLE	96
6.3	Caratterizzazione preliminare	99
6.3.1	IEMN 24541	99
6.3.2	IEMN 24571	105
	Conclusioni	111
	Pubblicazioni	113
	Bibliografia	115

Abstract

Scopo di questo lavoro di tesi è la caratterizzazione di celle solari in nitruro di gallio basate su una struttura a buche quantiche multiple GaN/In_xGa_{1-x}N/GaN e lo studio dei processi che ne limitano l'affidabilità e l'efficienza.

Sono state utilizzate diverse tecniche di caratterizzazione fisica ed elettrica del materiale e dei dispositivi, come la microscopia elettronica e a forza atomica, la fotoluminescenza, le caratterizzazioni tensione-corrente, capacità-tensione e capacità-frequenza e la spettroscopia in fotocorrente.

Sono stati studiati tre diversi dispositivi: il primo dispositivo è una serie di celle prototipali con 25 coppie di buche quantiche multiple GaN/InGa_xN con il 15% di indio. Sono state svolte degli stress su questo dispositivo per determinare le potenze ottiche necessarie ad indurre il degrado, studiarne la cinetica di degrado nel tempo e verificare il possibile degrado indotto dai fotoni. Il dispositivo presenta un degrado per intensità di illuminazione elevate, dell'ordine delle centinaia di W/cm². Questo degrado è stato attribuito principalmente alla formazione di difetti e di conseguenti livelli profondi. Sono stati registrati effetti secondari probabilmente attribuibili al drogaggio.

Sono state analizzate inoltre diverse variabili che incidono sull'efficienza del dispositivo, quali la temperatura, la distribuzione spaziale del fascio incidente, la lunghezza d'onda della radiazione incidente e i trattamenti superficiali applicati al dispositivo. Le caratteristiche del materiale incidono pesantemente sulle proprietà elettriche del dispositivo.

Gli altri due dispositivi sotto indagine sono l'evoluzione del dispositivo prototipale, nei quali sono stati ottimizzati la struttura interna (spessore delle buche quantiche e delle barriere) e dei livelli di drogaggio. I due dispositivi differiscono solamente per la percentuale di indio presente nelle buche quantiche, rispettivamente 15% e 20%.

Per questi dispositivi è stato caratterizzato il materiale grezzo mediante misure di fotoluminescenza e di PLE ed è stata svolta una caratterizzazione elettrica preliminare. Si sono registrati miglioramenti rispetto al dispositivo prototipale per il campione con il 15% di indio, mentre il campione con il 20% di indio ha mostrato caratteristiche scadenti per via della sua struttura cristallina altamente difettosa. Si prospettano ulteriori indagini approfondite delle caratteristiche fisiche di questa tipologia di dispositivi, che avranno potenziali risvolti anche in ambito pratico, ad esempio nella progettazione di dispositivi commerciali.

Introduzione

Negli ultimi anni ferve un acceso dibattito sul cambiamento climatico e sulla necessità di fonti di energia alternative ai combustibili fossili. Tra le più promettenti fonti di energia rinnovabile vi è il solare fotovoltaico. L'effetto fotovoltaico fu osservato per la prima volta da Edmund Bequerel nel 1839, che notò come un elettrodo di platino ricoperto di argento immerso in un elettrolita e colpito dalla luce generasse una corrente elettrica [1]. Fu negli anni '50 del 1900, in cui iniziò lo sviluppo di silicio di alta qualità, che si ebbero i primi progressi nello studio dei dispositivi fotovoltaici.

Al giorno d'oggi si ricerca la massima efficienza di conversione della luce solare in energia elettrica. Per fare ciò è necessario utilizzare dei materiali che abbiano un energy gap che corrisponda quanto più possibile a quello della radiazione solare e che abbia quante meno perdite possibili per altri effetti. Per fare questo si è andati oltre al silicio, costruendo delle celle solari a multigiunzione, in cui sono presenti più semiconduttori con energy gap differenti che consentono di ottimizzare l'assorbimento dell'intero spettro solare. Essendo questi dei dispositivi costosi sono stati proposti dei sistemi solari a concentrazione [2], che utilizzano una serie di specchi per focalizzare la luce solare su una piccola area. Sorge dunque la necessità di avere dei materiali che siano, oltre che efficienti, resistenti.

Il nitruro di gallio (GaN) e la sua lega con l'indio (InGaN) sono stati utilizzati sin dai primi anni 2000 per la fabbricazione di LED e laser. In questi dispositivi, iniettando una corrente si produce la ricombinazione dei portatori e quindi l'emissione di fotoni. Variando la percentuale di indio è possibile variare il band-gap del materiale e dunque variare la lunghezza d'onda dei fotoni emessi. Un'applicazione emersa negli ultimi anni è la possibilità di sfruttare il processo inverso per costruire celle solari basate su nitruro di gallio. Grazie alla possibilità di adattare la lunghezza d'onda di assorbimento mediante la variazione della concentrazione di indio, le celle solari basate su GaN/InGaN sono un potenziale candidato per la costruzione di celle solari ad alta efficienza nonché affidabili, viste le peculiari caratteristiche del nitruro di gallio.

In questo lavoro di tesi vengono studiate diverse celle sperimentali basate su una struttura a buche quantiche multiple.

- Nel primo capitolo vengono brevemente illustrate alcune interessanti caratteristiche del GaN e delle sue leghe con indio e alluminio.
- Nel secondo capitolo vengono illustrati i principi di funzionamento delle celle solari e le diverse tipologie di celle solari, con particolare attenzione ai dispositivi basati su buche quantiche multiple.

- Nel terzo capitolo vengono analizzate le tecniche di caratterizzazione del dispositivo e viene data una sua descrizione.
- Nel quarto capitolo viene analizzata l'affidabilità del dispositivo mediante test condotti variando la potenza ottica incidente sul dispositivo, la durata dello stress e il bias applicato per determinare i fattori che inducono un degrado del dispositivo.
- Nel quinto capitolo vengono analizzati i fattori che incidono sull'efficienza del dispositivo, come la temperatura, la distribuzione spaziale della radiazione incidente, i trattamenti superficiali e la lunghezza d'onda.
- Nel sesto capitolo viene fatta una caratterizzazione preliminare di una versione ottimizzata delle celle, analizzando parallelamente le caratteristiche del materiale grezzo e le caratteristiche delle celle.

Questo lavoro di tesi è l'inizio di una attività di ricerca più estesa sui fenomeni fisici che avvengono all'interno del materiale. Lo studio di questi meccanismi permetterà notevoli risvolti applicativi sia per quanto riguarda l'applicazione di questi dispositivi ai sistemi fotovoltaici, sia per l'uso di questi dispositivi come fotodetector per la trasmissione di energia wireless, data la loro affidabilità anche in presenza di densità di eccitazione molto elevate.

Capitolo 1

Il nitruro di gallio

Il nitruro di gallio è un semiconduttore III-V. Ha le caratteristiche di avere un band gap diretto, una elevata mobilità di elettroni e buche, una buona conducibilità termica. Il suo elevato band gap consente la fabbricazione di dispositivi optoelettronici che emettono dal viola fino al verde, sfruttando le leghe formate con InN e AlN [3].

I primi tentativi di fabbricazione del nitruro di gallio risalgono alla fine degli anni '30 del '900, ma è solo negli anni '70 che si sono avuti i primi campioni con un'area sufficientemente estesa. Le difficoltà maggiori nella fabbricazione del GaN erano dovute all'impossibilità di utilizzare un substrato di accrescimento di GaN, dovendo utilizzare un substrato diverso, tipicamente zaffiro. Per questo motivo è stato necessario uno studio approfondito delle tecniche di crescita del nitruro di gallio. Per migliorare l'accoppiamento tra substrato e GaN si è reso necessario l'accrescimento di strati buffer, ad esempio di AlN [4].

Variando la composizione della lega è possibile indurre delle forti variazioni delle proprietà polari del materiale, e quindi è possibile cambiare la concentrazione dei portatori alle interfacce, che è uno dei motivi del grande successo di questo tipo di materiali nell'elettronica e nell'optoelettronica [5].

1.1 Struttura cristallina del nitruro di gallio

I semiconduttori III-N si possono trovare in due forme cristalline, wurtzite e zincoblenda, ma a temperatura ambiente AlN, GaN e InN si trovano sotto forma di wurtzite. La struttura zincoblenda si può trovare nei film sottili di GaN e InN. La zincoblenda si può descrivere come due reticoli FCC sovrapposti, uno con base:

$$b_0 = a(0, 0, 0)$$

$$a_1 = a\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$$

$$b_2 = a\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$$

$$b_3 = a\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

E vettori di Bravais:

$$a_1 = a(1, 0, 0)$$

$$a_2 = a(0, 1, 0)$$

$$a_3 = a(0, 0, 1)$$

E il secondo con gli stessi vettori di Bravais e base traslata di un vettore:

$$c_1 = a\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

Ossia con i vettori di base $b_4 = b_0 + c_1$, $b_5 = b_1 + c_1$, $b_6 = b_2 + c_1$ e $b_7 = b_3 + c_1$. Uno dei due sottoreticoli è occupato dall'azoto, l'altro è occupato dall'elemento del gruppo III.

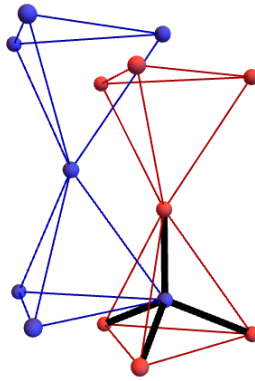


Figura 1.1: Reticolo tipo wurtzite. Gli atomi in rosso sono di azoto, gli atomi in blu sono del gruppo III (Ga, In, Al).

Il caso della wurtzite può essere visto come un reticolo esagonale compatto composto da due sottoreticoli tetraedrici, uno dei quali formato dagli atomi di azoto, l'altro dagli atomi del gruppo III. Il reticolo esagonale compatto si descrive mediante dei vettori di base:

$$b_0 = a(0, 0, 0)$$

$$b_1 = a\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0, \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right)$$

E vettori di Bravais:

$$a_1 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{2}, 0\right)$$

$$a_2 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}, \frac{1}{2}, 0\right)$$

$$a_3 = a\left(0, 0, \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}}\right)$$

1.2 Polarizzazione

Una particolarità dei nitruri III-V sono i grandi effetti di polarizzazione [6]. Questi sono cristalli che non hanno centro di inversione e presentano effetti piezoelettrici per strain lungo la direzione $\langle 0001 \rangle$, con coefficienti piezoelettrici di un ordine di grandezza superiore a quelli degli altri semiconduttori III-V. L'effetto piezoelettrico ha due origini: una componente è dovuta al mismatch reticolare quando il cristallo viene accresciuto su un substrato di diverso materiale, mentre l'altro è un effetto di strain termico causato dalla differenza di coefficiente di espansione termica rispetto al materiale di substrato. La polarizzazione spontanea è notevole, in particolare nelle eterostrutture costituite da nitruri diversi. Questi effetti di polarizzazione sono largamente sfruttati per ottenere regioni di carica libera ad alta mobilità nei transistor HEMT (*High Electric Mobility Transistor*).

La polarizzazione spontanea è particolarmente elevata per le strutture AlGaN/GaN, mentre è meno pronunciata, ma comunque notevole, per le strutture InGaN/GaN. I difetti dovuti allo strain diminuiscono l'efficacia degli effetti di polarizzazione.

1.2.1 Polarizzazione piezoelettrica

È possibile descrivere la deformazione di un cristallo ε_{kl} in funzione delle forze agenti σ_{ij} mediante l'espressione:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,\ell} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1.1)$$

Ove C_{ijkl} è un tensore di rango 4 che rappresenta i coefficienti elastici del cristallo. Per una simmetria C_{6v} è possibile utilizzare la notazione di Voigt $xx \rightarrow 1, yy \rightarrow 2, zz \rightarrow 3, yz, zy \rightarrow 4, xz, zx \rightarrow 5, xy, yx \rightarrow 6$ riscrivendo il tensore C_{ijkl} come una matrice 6×6 . La precedente relazione per una simmetria C_{6v} si esprime come:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix}, \quad C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (1.2)$$

Per un cristallo con strain lungo il piano (0001) si ha $\sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0$ e il tensore di strain ha solamente tre termini non nulli:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} + C_{12} & C_{13} \\ 2C_{13} & C_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

Con:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad \varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} = -\frac{C_{13}}{C_{33}}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad (1.4)$$

Per mettere in relazione strain e polarizzazione ricordiamo che in un mezzo polarizzabile si può esprimere il vettore spostamento dielettrico come:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (1.5)$$

Per la simmetria esagonale $P6_3mc$ la polarizzazione è legata allo strain tramite il tensore piezoelettrico:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{24} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

Dove P_i sono le componenti della polarizzazione, e_{il} i coefficienti piezoelettrici ed ε_{ij} i coefficienti di strain. Per uno strain biassiale vale l'equazione 1.4 in cui a_0 rappresenta la costante reticolare di equilibrio, mentre a è la costante reticolare dello strato con strain. Analogamente per lo strain al di fuori del piano i coefficienti c e c_0 rappresentano i parametri reticolari di equilibrio e di strain.

La polarizzazione piezoelettrica si può dunque esprimere come:

$$P_{pe} = 2 \frac{a - a_0}{\left(e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}} \right)} \quad (1.7)$$

Forza e direzione della polarizzazione dipendono dal substrato, dall'orientazione della crescita, dalla faccia (Ga o N), dallo spessore e dal tipo di strain (tensile o compressivo).

1.3 Leghe

Il nitruro di gallio può formare leghe mediante l'inserimento di atomi di indio oppure alluminio, andando a creare dei materiali che hanno caratteristiche intermedie tra quelle di GaN, InN e AlN. Di grande interesse per le applicazioni nel campo fotovoltaico è la lega $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$, in quanto al variare della frazione molare di indio è possibile spaziare tutto lo spettro di energie compreso tra quello dell'InN (circa 0.7 eV) e del GaN (circa 3.4 eV), che è l'intervallo di emissione dello spettro solare.

Il principale problema di questa lega è la grande differenza chimica tra gallio e indio, che porta a problemi quali separazione di fase ed instabilità [7]. Ciò comporta la necessità di accrescere gli strati di InGaN sotto condizioni di non equilibrio, il che causa separazione di fase durante i processi di annealing successivi. Questi problemi possono essere compensati variando le condizioni di crescita, ossia temperatura e pressione, oppure variando il substrato di accrescimento.

Quando la lega di InGaN viene accresciuta sul GaN insorgono ulteriori problemi, tra i quali l'effetto piezoelettrico e lo strain non uniforme, oltre ai problemi di separazione di fase già notati in precedenza.

1.4 Tecniche di crescita

Uno dei problemi principali del nitruro di gallio è delle sue leghe è l'indisponibilità di substrati di materiale nativo, in quanto l'azoto è scarsamente solubile nel gallio ed ha una tensione di vapore elevata rispetto al GaN alle temperature di crescita del cristal-

lo. Per questo motivo sono stati utilizzati diversi substrati, ciascuno dei quali ha diverse caratteristiche ed è adatto a diversi utilizzi.

- SiC. Il carburo di silicio ha un ridotto mismatch reticolare rispetto al GaN, un buon isolamento e una buona conducibilità termica.
- Zaffiro. Lo zaffiro (Al_2O_3) è un materiale con grandi potenzialità per la sua economicità e la sua disponibilità in grandi formati. Nonostante un notevole mismatch reticolare con il GaN, è stato possibile realizzare dispositivi elettronici di grande efficienza su questo substrato, mediante l'utilizzo di strati di buffer per compensare il mismatch della costante reticolare.
- Silicio. Questo è il materiale più utilizzato nell'elettronica e può essere utilizzato anche come substrato per dispositivi in nitruro di gallio. Nonostante la sua economicità, introduce una serie di problematiche, quali un notevole mismatch reticolare e una grande differenza di coefficiente di espansione termica.

Una volta scelto il substrato è necessario che il cristallo venga accresciuto per mezzo di diverse tecniche, quali HVPE (*Hydride Vapour Phase Epitaxy*), MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapour Deposition*) o MBE (*Vapour Phase Epitaxy*). Ognuna di queste tecniche ha pregi e difetti, e deve quindi essere scelta anche in base all'applicazione finale del dispositivo. Ad esempio, la tecnica HVPE è utilizzabile per produrre degli strati molto spessi di GaN, mentre mediante la OMVPE è possibile produrre eterogiunzioni nette per i dispositivi.

1.4.1 HVPE

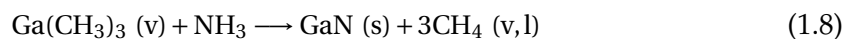
La *Hydride Vapour Phase Epitaxy* è stato il primo metodo utilizzato per produrre AlN, nonché il primo metodo che ha consentito di produrre un cristallo di GaN sufficientemente puro per produrre dei dispositivi. Spessori tipici raggiungibili con questo tipo di epitassia sono dell'ordine dei $50 \div 150 \mu\text{m}$. Questa tecnica può essere utilizzata per l'accrescimento di spessi layer di buffer sopra un substrato, che possono essere usati come precursori per altre tecniche quali OMVPE e MBE.

La HVPE si basa su un flusso di precursori (idruri di elementi del gruppo V) e di cloruri di idrogeno in combinazione con azoto in una fornace, tipicamente di quarzo, formata da diverse aree: una zona in cui vi sono le sorgenti, una zona di miscelazione e una zona di deposizione.

1.4.2 MOCVD

La *Metal Organic Chemical Vapour Deposition* è una tecnica in cui si ha un flusso composto da reagenti in fase gassosa che passa su un substrato riscaldato e reagisce chimicamente con questo [5]. Questa tecnica è ampiamente utilizzata per una crescita veloce e precisa dei semiconduttori III-V, in particolare per la crescita di eterostrutture.

Si utilizzano dei precursori metallorganici, come il trimetilgallio (TMGa), il trimetilalluminio (TMAI) e il Trimetilindio (TMIn). Questi reagiscono con l'ammoniaca (NH_3) su un substrato riscaldato, collocato in cima ad un suscettore di grafite, per formare il semiconduttore. La reazione utilizzata per formare il GaN è:



Una reazione simile è utilizzata per l'AlN. Per queste reazioni sono richieste elevate temperature di reazione ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) ed elevate velocità del gas. Per l'InN sono invece necessarie basse temperature di reazione (circa $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, in quanto il nitruro di indio ha una bassa temperatura di dissociazione. Questo aspetto tuttavia rallenta la crescita, in quanto la dissociazione dell'ammoniaca avviene più lentamente [8].

1.4.3 MBE

La *Molecular Beam Epitaxy* è una tecnica nella quale si formano dei sottili strati molecolari in condizione di alto vuoto mediante diverse reazioni tra fasci di elementi in forma molecolare. La composizione del cristallo generato e il livello di drogaggio dipendono dai tassi di arrivo degli elementi sul substrato. L'epitassia a fascio molecolare è pertanto dominata dalla cinetica di reazione, piuttosto che dal trasferimento di massa.

La precisione consentita dalla MBE permette un alto controllo per la creazione di eterostrutture sottili. Le sorgenti della MBE sono alluminio, gallio e indio in forma metallica, mentre i droganti sono sotto forma di silicio puro (tipo n) e magnesio puro (tipo p). L'azoto invece è disponibile solamente sotto forma molecolare (N_2) e ha una elevata energia di dissociazione. Per questo motivo è necessario dissociarlo sotto vuoto spinto e in un ambiente di plasma.

Durante la MBE avvengono diversi processi: adsorbimento, desorbimento, diffusione superficiale, incorporazione e decomposizione. Questi processi competono l'uno con l'altro e devono essere controllati per una buona crescita epitassiale. Il processo di adsorbimento consiste nella collisione degli atomi con il substrato in modo da formare strutture che vincano l'energia di attivazione, mentre il desorbimento è il processo opposto in cui le specie atomiche non incorporate nel cristallo abbandonano la superficie del substrato. Nella diffusione superficiale gli atomi diffondono sulla superficie del substrato per trovare siti cristallini con bassa energia dove possano attaccarsi. Nella fase di incorporazione gli atomi penetrano all'interno del reticolo cristallino o sul layer di materiale già cresciuto, legandosi a legami pendenti, vacanze, ecc. Questo processo è contrastato dalla decomposizione, nella quale atomi già legati lasciano il cristallo per via delle temperature impiegate nel processo.

La crescita epitassiale viene controllata tramite RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*): un fascio di elettroni viene sparato sulla superficie del campione. Elettroni con piccolo angolo di incidenza ($< 3^{\circ}$) ed elevata energia ($5 \div 100\text{ keV}$) vengono diffusi elasticamente solo dai primi strati del materiale, pertanto questo metodo è fortemente sensibile nei confronti della superficie. Gli elettroni diffusi vengono raccolti su un sensore e la loro figura di diffrazione viene usata per determinare lo stato di crescita della superficie e le sue caratteristiche: il segnale ha delle oscillazioni periodiche che corrispondono alle varie fasi di crescita del singolo monolayer atomico.

1.5 Drogaggio

Il nitruro di gallio, così come fabbricato, presenta un drogaggio n con una concentrazione di portatori di circa 10^{16} cm^{-3} . L'origine di questo drogaggio intrinseco è stata a lungo dibattuta. Alcune analisi hanno portato a concludere che il drogaggio di tipo n del nitruro

di gallio sia dovuto principalmente a vacanze di azoto, che generano dei livelli profondi che danno origine alla nota banda gialla del nitrato di gallio [9]. Secondo altre analisi il drogaggio di tipo n e la banda gialla sono originati da altre impurezze quali silicio, germanio e ossigeno, oltre che da vacanze di gallio [10]. Tuttavia questo drogaggio intrinseco non è controllabile, dunque non è utilizzabile a fini pratici. Il drogaggio di tipo n intenzionale è ottenuto mediante silicio e germanio, che sostituiscono il gallio creando dei donori poco profondi.

Il drogaggio di tipo p è ottenuto mediante magnesio. Tuttavia la fabbricazione di GaN drogato p con una grande concentrazione di lacune è sempre stato problematico, in quanto il drogaggio p introdotto viene compensato dal drogaggio n naturalmente presente all'interno del GaN oppure viene passivato dagli atomi di idrogeno. Alla fine degli anni '80 del 1900 fu scoperto che il GaN drogato con magnesio poteva essere convertito in GaN drogato p mediante la tecnica chiamata LEEBI (*Low Energy Electron Beam Irradiation*) [4], ottenendo un modesto grado di attivazione del drogante. Un'attivazione maggiore del drogante fu possibile mediante strati di GaN depositati al di sopra di strati buffer, successivamente sottoposti a LEEBI [11]. Il trattamento LEEBI riscalda i layer e permette la dissociazione dell'idrogeno legato agli atomi di magnesio, attivando gli accettori. Per questo motivo si trovò che anche un annealing termico sotto vuoto o in atmosfera di azoto produceva lo stesso effetto, incrementando la conduttività fino a sei ordini di grandezza [12].

1.6 Contatti

La formazione dei contatti ohmici è fondamentale per la fabbricazione dei dispositivi elettronici.

Nel caso dei contatti di tipo n si utilizza il drogaggio intrinseco del materiale per abbassare la resistenza di contatto. Tuttavia non esistono metalli con un lavoro di estrazione abbastanza piccolo per avere un buon contatto ohmico, dunque si sfrutta il tunneling drogando pesantemente il GaN per ottenere una regione di svuotamento sottile. Sono stati svolti tentativi iniziali mediante l'uso di oro o di alluminio. Sono stati ottenuti miglioramenti utilizzando strati di Ti/Al depositati in vari strati con processi di annealing compiuti tra un step e l'altro, fino ad arrivare a strati multipli di Ti/Al e contatti con leghe Ti/Al/Ni/Au [13]. L'ossigeno è deleterio nel processo di formazione dei contatti ohmici di tipo n.

Per i contatti di tipo p si hanno grandi difficoltà nell'ottenere contatti ohmici stabili con bassa resistività, per via dell'elevato energy gap del GaN e della relativamente bassa densità di lacune data dalla scarsa attivazione del magnesio. I contatti di tipo p sono stati ottenuti creando dei contatti trasparenti mediante diverse leghe di ossido di indio-stagno. La tipologia più comune di contatto di tipo p è basata sui sistemi Ni/Au, anche se il meccanismo di funzionamento di questo tipo di contatto è tuttora sotto indagine. Questo tipo di contatto è stato migliorato sfruttando l'annealing termico in atmosfera O_2/N_2 . Sono state proposte due ipotesi per spiegare questo miglioramento: la formazione di NiO come semiconduttore di tipo p, che forma una sottile barriera Schottky con il p-GaN [14],

oppure la presenza dell'ossigeno che rimuove l'idrogeno residuo legato al magnesio o all'azoto [15].

Capitolo 2

Celle solari

Negli ultimi anni è in corso un sempre più acceso dibattito sulle fonti energetiche e sulla necessità di sfruttare quanto più possibile delle fonti di energia rinnovabili in luogo di fonti di energia esauribili, come i combustibili fossili. Tra le varie fonti rinnovabili la luce solare è stata sfruttata fin dagli anni '50 del '900 per la produzione di energia elettrica mediante sistemi di generazione fotovoltaica.

2.1 Spettro solare

La fonte di energia luminosa della terra è il Sole, che è una stella ed emette luce per via delle reazioni termonucleari che avvengono al suo interno iniziate circa 5 miliardi di anni fa [16]. Lo spettro di emissione del Sole è pressoché simile allo spettro di corpo nero alla temperatura di circa 5800 K, che è la sua temperatura superficiale, e ha un picco per una energia di 1,41 eV, corrispondente ad una lunghezza d'onda di circa regione dell'infrarosso. La potenza totale irradiata dal Sole è circa $4 \cdot 10^{26}$ W [17].

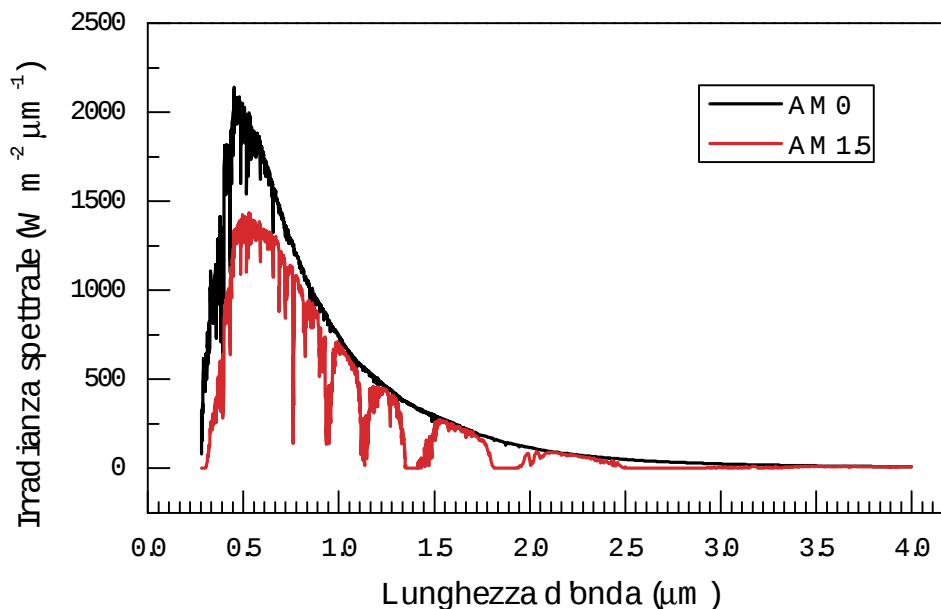


Figura 2.1: Irradianza spettrale AM0 e AM1.5.

Di questa energia solamente una piccola parte arriva sulla Terra per via della sua distanza dal Sole, pari ad una intensità di 1353 W/m^2 all'esterno dell'atmosfera terrestre [17]. Durante il passaggio attraverso l'atmosfera alcune lunghezze d'onda dello spettro vengono assorbite per via dell'assorbimento da parte dei gas atmosferici (vapore d'acqua, anidride carbonica, protossido d'azoto, metano, clorofluorocarburi, ossigeno e ozono nella regione ultravioletta). L'assorbimento è proporzionale allo spessore di aria attraversato dalla luce, ed è chiaramente minimo per una incidenza normale alla superficie. Denotando questo percorso con ℓ_0 è possibile definire la lunghezza del percorso della luce attraverso l'atmosfera come:

$$\ell = \frac{\ell_0}{\cos \alpha} \quad (2.1)$$

Con α angolo di inclinazione dei raggi solari rispetto alla normale alla superficie. Il rapporto ℓ/ℓ_0 è chiamato coefficiente *air-mass* (AM). Per definizione AM0 corrisponde allo spettro solare all'esterno dell'atmosfera, mentre AM1 è lo spettro che si ha in caso di incidenza normale alla superficie. Alle medie latitudini lo spettro tipico è AM1.5, corrispondente ad un angolo di inclinazione rispetto alla normale di 48° . Nel caso di spettro AM1.5 l'intensità luminosa incidente è pari a 1.0 kW/m^2 .

2.2 Caratteristiche delle celle solari

Lo scopo principale di una cella solare è la conversione dei fotoni in una corrente elettrica. Quando un fotone viene assorbito, produce la promozione di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione di un materiale. Grazie al fatto che banda di conduzione e di valenza sono separate da un certo energy gap, lo stato assunto dall'elettrone ha un tempo di vita relativamente lungo. Il portatore così generato può andare incontro a diversi processi:

- Può ricombinarsi radiativamente con la lacuna lasciata in banda di valenza, producendo un fotone di energia all'incirca pari a quella dell'energy gap.
- Può ricombinarsi non radiativamente mediante diversi meccanismi, producendo un fonone che va ad incrementare la temperatura del reticolo.
- Può spostarsi sotto l'effetto della diffusione o del campo elettrico ed essere raccolto.

Chiaramente il caso desiderabile in una cella solare è quest'ultimo. Affinché ciò avvenga è necessario avere un sistema che consenta la separazione della carica all'interno del dispositivo. Questo è possibile sfruttando un campo elettrico, che allontana spazialmente elettroni e lacune e impedisce loro di ricombinarsi, portandole al contempo al di fuori del dispositivo per generare una corrente. I materiali semiconduttori sono ideali per questa applicazione, in quanto hanno energy gap compatibili con quelli dei fotoni che compongono lo spettro solare ed è possibile generare al loro interno un campo elettrico che permetta di separare le cariche.

Alcune caratteristiche desiderabili per una cella solare sono [2]:

- Una lunghezza di assorbimento ridotta, ossia i fotoni incidenti devono generare quanti più portatori possibili nel minore spazio possibile.

- Un elevato potenziale di built-in (V_{bi}), che è ottenibile drogando fortemente i due estremi della giunzione, in modo tale da separare i portatori generati.
- Una bassa ricombinazione nella zona della giunzione.
- Bassa resistenza serie ed elevata resistenza di shunt per raccogliere quanti più portatori maggioritari possibili ed evitare che tornino indietro attraverso la giunzione.
- Elevati tempi di vita e lunghezze di diffusione dei portatori minoritari, in modo tale che possano esserne raccolti quanti più possibile.
- Un band gap il più vicino possibile a quello desiderato per lo spettro solare.

Non tutti questi requisiti possono essere soddisfatti contemporaneamente. Nel corso degli anni sono stati studiati diversi materiali e diverse tecniche produttive in modo tale da ottenere una efficienza di conversione sempre più elevata.

Il dispositivo più semplice da utilizzare è una giunzione p-n, ovvero sia un materiale semiconduttore drogato p da un lato e drogato n dall'altro lato. In questo modo si genera al suo interno un campo elettrico che tende a separare le coppie elettrone-lacuna fotogenerate. Dato un certo tipo di materiale vi è un numero limitato di parametri che si possono variare (ad esempio la profondità della giunzione, il suo drogaggio, lo spessore della cella, i trattamenti superficiali e i contatti). Per una giunzione p-n le caratteristiche che si vogliono ottenere sono:

- Uno spessore maggiore della lunghezza di assorbimento, ma comunque compatibile con la lunghezza di diffusione dei portatori.
- Una elevata conduttività verso i contatti, che si ottiene drogando pesantemente la regione di contatto.
- Una bassa riflettività della superficie, ad esempio mediante un trattamento antiriflesso.

Il silicio è il materiale più comune utilizzato per la produzione delle celle solari per via della sua economicità e del conseguente ottimo rapporto prestazioni/prezzo. Il band gap del silicio è circa 1.1 eV, corrispondente ad una lunghezza d'onda di circa 1120 nm, che è quasi molto vicino al valore ottimale per la conversione dell'intero spettro solare (1.4 eV). Inoltre il suo coefficiente di assorbimento è molto elevato, dunque è necessario uno strato di materiale molto spesso per assorbire efficacemente la luce. Ciò incrementa i costi, in quanto è necessario che il silicio abbia una elevata purezza. Inoltre il silicio ha una elevata dipendenza dell'efficienza dalla temperatura, rendendolo inadatto all'utilizzo in sistemi a concentrazione e nello spazio.

Tra le più promettenti alternative al silicio vi sono i semiconduttori III-V, ossia formati da combinazione di elementi del III e del V gruppo della tavola periodica. Tra questi rientrano l'arseniuro di gallio (GaAs), i nitrucci (GaN, InN, AlN) e le loro leghe. I nitrucci hanno delle caratteristiche che li rendono assai interessanti per la fabbricazione di celle solari, quali i loro band gap pari a 0.64 eV [8], 3.4 eV e 6.2 eV [10] rispettivamente per InN, GaN e AlN. In particolare la lega $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ è molto promettente per le applicazioni fotovoltaiche, in quanto variando la percentuale di indio al suo interno è possibile coprire

l'intero spettro solare. Inoltre ha altre eccellenti proprietà, quali il band-gap diretto, un alto coefficiente di assorbimento e un'elevata resistenza all'irraggiamento. Questo le rende ideali anche per applicazioni estreme, quali il fotovoltaico a concentrazione e l'utilizzo nello spazio.

Le celle solari basate su nitruro di gallio sono state studiate sin dall'inizio degli anni 2000 [18] e nel corso del tempo sono state sviluppate, utilizzando diversi layout per ottimizzarne l'efficienza.

2.3 Fisica delle celle solari

Consideriamo i processi che causano la generazione e la ricombinazione dei portatori all'interno di una cella solare. Allo zero assoluto gli elettroni occupano tutti i livelli energetici fino al livello di Fermi. All'aumentare della temperatura l'energia termica può promuovere alcuni portatori su livelli energetici eccitati. Questo meccanismo è chiamato generazione termica. Gli elettroni eccitati possono a loro volta decadere su livelli energetici più bassi, mediante la ricombinazione termica. A temperature finite questi processi avvengono continuamente, e all'equilibrio termico il tasso di generazione e di ricombinazione termica sono uguali.

Consideriamo ora un sistema a due livelli, di energia $E_C > E_V$, in presenza di una radiazione ottica con energia $E = E_C - E_V$. Per via della radiazione luminosa i due livelli non sono all'equilibrio termodinamico e possono accadere tre cose:

- Assorbimento di un fotone con promozione di un elettrone da E_V a E_C .
- Un elettrone può scendere dal livello E_C al livello E_V con emissione di un fotone di energia $E_C - E_V$ (emissione spontanea).
- Un elettrone può stimolare il rilassamento di un elettrone dal livello E_C al livello E_V con l'emissione di un secondo fotone di energia $E_C - E_V$ (emissione stimolata).

Il primo e il terzo processo sono legati all'assorbimento di un fotone e si possono scrivere mediante un tasso di assorbimento:

$$r_{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{cv}|^2 f \cdot (f_v - f_c) \quad (2.2)$$

Dove f è la probabilità di avere un fotone, H_{cv} è l'elemento di matrice di transizione e f_v e f_c sono la probabilità di trovare un elettrone nello stato rispettivamente E_V ed E_C , date dalla distribuzione di Fermi-Dirac:

$$f_V = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_V - E_{Fp}}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.3)$$

$$f_C = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_C - E_{Fn}}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.4)$$

Con E_{Fp} ed E_{Fn} le energie dei quasi-livelli di Fermi che descrivono la distribuzione dei portatori.

Il tasso di emissione spontanea si può esprimere come:

$$r_{\text{sp}} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{cv}|^2 f_c \cdot (1 - f_v) \quad (2.5)$$

In condizioni stazionarie emissione ed assorbimento sono uguali, dunque $r_{\text{abs}} = r_{\text{sp}}$ e così si trova:

$$f_v = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \Delta\mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.6)$$

Avendo sfruttato la definizione di potenziale chimico $\Delta\mu = \Delta F_n - \Delta F_p$. Da qui si deduce che una maggiore intensità della radiazione luminosa causa una maggiore separazione dei quasi-livelli di Fermi.

Il processo più importante che avviene all'interno delle celle solari è la fotogenerazione. È utile definire un coefficiente di assorbimento $\alpha(E)$, che descrive quanto l'intensità luminosa venga attenuata nel passaggio attraverso il materiale in funzione della sua energia. Dato un fascio di fotoni di energia E e intensità I_0 incidente su una lastra di materiale, una frazione di fotoni $\alpha(E) dx$ viene assorbita. Di conseguenza l'intensità luminosa viene attenuata secondo l'equazione differenziale:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad (2.7)$$

Per α uniforme si ha la legge di Beer-Lambert:

$$I(x) = I(0)e^{-\alpha x} \quad (2.8)$$

Se tutta la radiazione assorbita genera portatori il tasso di generazione è:

$$g(E, x) = b(E, x)\alpha(E, x) \quad (2.9)$$

Con b flusso di fotoni in x . Per trovare il tasso totale di generazione si integra:

$$G(x) = \int g(E, x) dE \quad (2.10)$$

Questo integrale si estende nella regione ove i fotoni vengono principalmente trasformati in portatori. I fotoni con energia superiore all'energy gap generano dei portatori in stati eccitati. Questi tendono a termalizzare per raggiungere il fondo della banda di conduzione o la cima della banda di valenza. Pertanto ciò che importa non è l'energia dei fotoni incidenti, ma il loro numero.

Nei semiconduttori a gap diretto l'assorbimento avviene per via diretta, ossia non è necessario fornire ulteriore momento all'elettrone per far avvenire la transizione. Si dimostra che nell'approssimazione di bande paraboliche il coefficiente di assorbimento è:

$$\alpha(E) = \alpha_0(E - E_g)^{1/2} \quad (2.11)$$

Nei semiconduttori a gap indiretto l'assorbimento è mediato da un fonone, che fornisce il momento necessario alla transizione. Per energie $E - E_g \gg k_B T$ si dimostra che il

coefficiente di assorbimento è:

$$\alpha \propto (E - E_g)^2 \quad (2.12)$$

Il processo di assorbimento è contrastato dal processo di ricombinazione. Questa può essere di diversi tipi:

- Ricombinazione Shockley-Read-Hall (SRH).
- Ricombinazione radiativa.
- Ricombinazione Auger.

Per trattare questi fenomeni è utile introdurre il tempo di vita medio τ , che è inversamente proporzionale alla probabilità che avvenga la ricombinazione. La ricombinazione SRH avviene nei semiconduttori con dei livelli di trappola, assunti avere una densità N_T con energia E_T . Se sono vuoti possono catturare elettroni dalla banda di conduzione, mentre se sono pieni possono catturare lacune dalla banda di valenza. Il tempo di vita di questo processo è:

$$\tau_{n,SRH} = \frac{1}{A_n N_t} \quad (2.13)$$

$$\tau_{p,SRH} = \frac{1}{A_p N_t} \quad (2.14)$$

La ricombinazione radiativa è il processo inverso dell'assorbimento, e si dimostra che per un semiconduttore non degenere il tempo di vita dei portatori minoritari è:

$$\tau_{n,rad} = \frac{1}{B_{rad} N_a} \quad (2.15)$$

$$\tau_{p,rad} = \frac{1}{B_{rad} N_d} \quad (2.16)$$

Dove B_{rad} è una costante di proporzionalità.

Per quanto riguarda la ricombinazione Auger, si tratta di un fenomeno di ricombinazione non radiativa mediante il quale un portatore si ricombina cedendo la sua energia ad un altro portatore che viene promosso ad un livello energetico superiore, e in seguito termalizza mediante fononi. Il tempo di vita di questo processo è:

$$\tau_{n,Aug} = \frac{1}{C_n N_a^2} \quad (2.17)$$

$$\tau_{p,Aug} = \frac{1}{C_p N_d^2} \quad (2.18)$$

Rispettivamente per elettroni in un materiale drogato p e lacune in un materiale drogato n. Oltre a questi fenomeni vi sono numerosi altre possibilità, come ad esempio la ricombinazione sulle superfici.

I portatori fotogenerati vanno quindi trasportati al di fuori del dispositivo. Uno dei meccanismi mediante il quale i portatori si muovono è la diffusione, per la quale è utile definire una lunghezza di diffusione:

$$L_n = \sqrt{\tau_n D_n} \quad (2.19)$$

$$L_p = \sqrt{\tau_p D_p} \quad (2.20)$$

In cui D_n , D_p sono coefficienti di diffusione. I processi diffusivi all'equilibrio non producono una corrente. Affinché ciò avvenga, è necessario considerare la densità di corrente all'interno del dispositivo:

$$J = J_n + J_p = \mu_n n \nabla E_{F_n} + \mu_p p \nabla E_{F_p} \quad (2.21)$$

Data dal gradiente dei quasi livelli di Fermi. μ_n e μ_p sono le mobilità rispettivamente di elettroni e lacune. Per avere una corrente è necessario avere il gradiente dei quasi-livelli di Fermi non nullo. Inoltre è necessario un campo elettrico non nullo all'interno del dispositivo. Questo è possibile nel caso di una giunzione p-n, in cui si crea un campo elettrico di built-in con differenza di potenziale V_{bi} per via delle differenze di drogaggio tra i due lati della giunzione. Applicando un potenziale esterno V il potenziale all'interno della giunzione diventa:

$$V_j = V_{bi} - V \quad (2.22)$$

In questo modo si genera una corrente alla generazione di portatori per mezzo dello stimolo luminoso e alla loro separazione per mezzo del campo elettrico. Ulteriori dettagli e un modello elettrico della cella verranno forniti nella sezione 3.2.1.

2.4 Celle solari basate su nitruro di gallio

In questa sezione vengono presentate le caratteristiche delle celle solari basate su nitruro di gallio, in particolare sulla lega InGaN. Queste possono essere suddivise in tre famiglie:

- Celle solari InGaN ad omogiunzione.
- Celle solari ad eterogiunzione GaN-InGaN-GaN.
- Celle solari ad eterogiunzione con buche quantiche multiple (MQW) o superlattice (SL).

2.4.1 Celle solari a omogiunzione

Le celle solari ad omogiunzione sono dei diodi p-n. È possibile modificare questa struttura, inserendo una porzione di semiconduttore non drogata, ottenendo le celle p-i-n. Questa struttura ha il vantaggio che il campo elettrico dato dalla giunzione p-n si estende lungo tutta la zona intrinseca, permettendo così a tutti i portatori generati in questa zona di essere separati dal campo elettrico.

Nel caso delle celle solari basate su $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ è necessario utilizzare percentuali di indio comprese tra il 25% e il 100% per ottenere un'alta copertura dello spettro solare. Tuttavia è difficile crescere materiale di buona qualità con queste concentrazioni di indio. In questa tipologia di cella si utilizzano strutture del tipo p-n e p-i-n. I primi tentativi di fabbricazione di questi tipo di dispositivi hanno mostrato una risposta fotovoltaica per questo tipo di dispositivi, ma un degrado dell'efficienza al crescere della percentuale di indio introdotta nella lega, sia per strutture del tipo p-n [19] che per strutture del tipo p-i-n [20]. In particolare la corrente di cortocircuito delle celle cresce al crescere della frazione

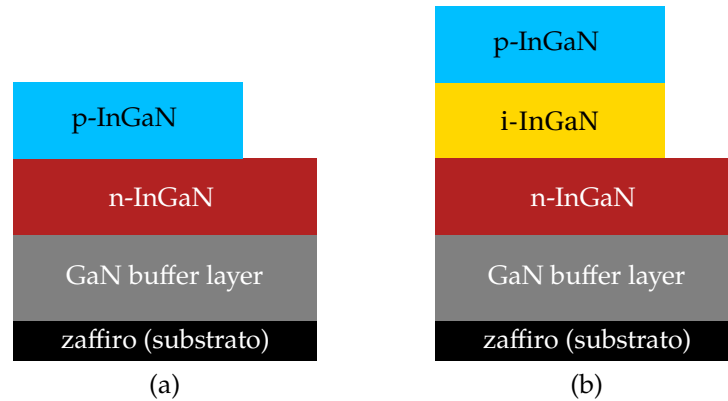


Figura 2.2: Tipico dispositivo InGaN ad omogiunzione con struttura p-n (a) e p-i-n (b).

molare di indio, ma gli altri parametri, come la tensione di circuito aperto, peggiorano. Questo è dovuto al grande mismatch reticolare presente tra InGaN e il GaN utilizzato come substrato al crescere della percentuale di indio della lega.

2.4.2 Celle solari a eterogiunzione

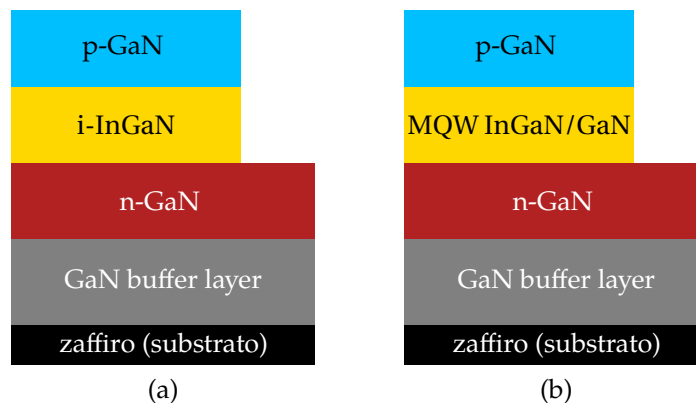


Figura 2.3: Tipico dispositivo InGaN ad eterogiunzione con struttura p-i-n (a) e MQW (b).

Un ulteriore filone di sviluppo che si è aperto nell'ambito nelle celle solari basate sui nitruri è stato quello delle eterogiunzioni. In particolare si sono studiati i dispositivi basati su una struttura del tipo p-GaN - i-InGaN - n-GaN e i dispositivi basati su una struttura del tipo p-GaN - MQW - n-GaN. Questi ultimi presentano una struttura a buche quantiche multiple (*multiple quantum well*, MQW), che è stata sviluppata originariamente per i dispositivi LED e laser e in seguito applicata anche alle celle solari.

Dispositivi p-i-n

I dispositivi p-i-n sono basati sulla struttura p-GaN - i-InGaN - n-GaN, in cui lo strato di InGaN è spesso dalle decine alle centinaia di micron. Questa tipologia di celle è accresciuta solitamente su un substrato di zaffiro con uno strato buffer di GaN [21]. Al di sopra

di questo strato viene accresciuta la struttura p-i-n. In questo modo è possibile ottenere la generazione nella zona intrinseca di InGa_N, la cui lunghezza d'onda di assorbimento è legata alla percentuale di indio nella lega. Il maggior problema di questo tipo di struttura è la necessità di avere uno spesso strato di InGa_N (almeno 100 nm) per ottenere un significativo assorbimento della radiazione solare. Tuttavia l'accrescimento di cristalli con una grande quantità di indio è problematico per via della separazione di fase e delle disomogeneità composizionali, con formazione di cluster di indio [7], e dei difetti introdotti dal mismatch reticolare con il nitruro di gallio, che tendono a far degradare le prestazioni dei dispositivi.

Dispositivi a buche quantiche multiple

I dispositivi a buche quantiche multiple sono basati su una struttura tipo p-i-n, la cui parte intrinseca non è formata da un solo materiale ma da una struttura periodica i-GaN - i-InGa_N. Gli spessori delle buche [22] e delle barriere [23] sono dell'ordine del nanometro, a seconda del dispositivo utilizzato, mentre il numero di buche quantiche è dell'ordine delle decine [24]. In questo modo è possibile ottenere uno spessore di assorbimento della radiazione solare sufficiente a catturarne una buona parte senza superare lo spessore limite oltre il quale lo strato di InGa_N inizia a presentare difetti, che dipende dalla percentuale di indio [25].

In questi dispositivi la generazione avviene all'interno delle buche quantiche. I portatori così generati devono essere dunque estratti dalle buche quantiche per poter generare una corrente. Questo apparentemente è uno svantaggio, in quanto i portatori devono saltare da una buca quantica all'altra prima di raggiungere il bordo della zona delle buche quantiche. In realtà le analisi sperimentali hanno dimostrato che questa struttura è assai vantaggiosa, in quanto è possibile evitare i problemi derivanti dalla scarsa qualità del materiale anche per concentrazioni di indio superiori. Ulteriori dettagli sui processi che regolano il comportamento dei portatori nelle buche quantiche verranno dati nella sezione 5.1.

Capitolo 3

Caratterizzazione del dispositivo

Caratterizzare il materiale e il dispositivo è essenziale per poter correlare le proprietà del materiale a quelle del dispositivo. Inoltre è importante che queste misure siano ripetibili e non siano distruttive per il campione in modo tale da poter caratterizzare il dispositivo anche durante i vari test ai quali viene sottoposto. Questo permette in definitiva di studiare i vari meccanismi fisici che determinano il funzionamento del dispositivo, ne limitano l'efficienza e ne causano il degrado.

3.1 Tecniche di caratterizzazione del materiale

È possibile sfruttare diverse tecniche per lo studio del materiale, applicabili durante diverse fasi della costruzione del dispositivo, partendo dall'analisi del substrato, passando per l'analisi della crescita dei vari strati epitassiali per finire con l'analisi del dispositivo finito.

3.1.1 Microscopia elettronica

La microscopia elettronica è una tecnica che consente la visualizzazione della materia mediante l'interazione degli elettroni con essa [26]. Gli elettroni vengono generati per emissione termoionica da un filamento riscaldato, solitamente tungsteno. Questo, per temperature maggiori di 2700 K, emette sia luce che elettroni. Questi elettroni vengono quindi accelerati linearmente mediante una differenza di potenziale di decine o centinaia di kilovolt, in modo da generare un fascio elettronico con energia controllata e dunque lunghezza d'onda nota mediante la relazione di de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (3.1)$$

Dove h è la costante di Planck, m è la massa dell'elettrone e v la sua velocità. La lunghezza d'onda può essere messa in relazione col potenziale di accelerazione V tramite la relazione:

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2eVm + \frac{e^2 V^2}{c^2}} \quad (3.2)$$

Variando il potenziale di accelerazione è così possibile variare la lunghezza d'onda degli elettroni e dunque andare a sondare strutture di dimensioni differenti.

Per ottenere una maggiore luminosità è possibile utilizzare l'emissione di campo: la superficie di un metallo viene sottoposta ad un campo elettrico estremamente elevato ($> 10^9$ V/m), mediante il quale gli elettroni abbandonano il metallo senza dover fornire una energia pari al lavoro di estrazione. La corrente emessa con questo metodo è superiore a quella emessa per effetto termoionico.

Gli elettroni così prodotti e accelerati devono essere controllati per formare un fascio collimato. Questo è possibile mediante delle lenti magnetiche, che sfruttano la forza di Lorentz:

$$\vec{F} = e(\vec{B} \times \vec{v}) \quad (3.3)$$

Modellando opportunamente il campo magnetico applicato si ha l'analogo di una lente sottile per i fotoni, riuscendo quindi a focalizzare il fascio elettronico in una regione.

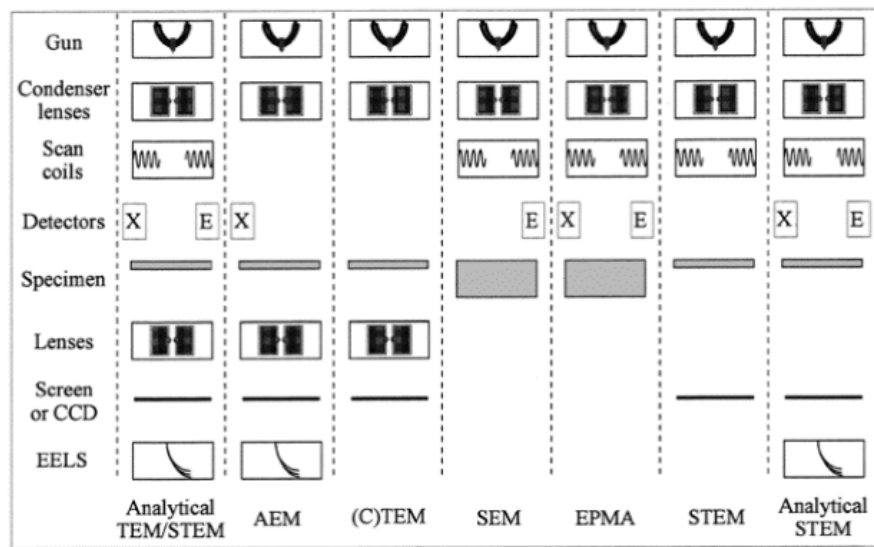


Figura 3.1: Diverse tipologie di microscopi elettronici (da [26]).

Gli elettroni primari entrano così a contatto con il campione. Questi possono subire scattering (elastico o anelastico) da parte del campione oppure possono stimolare l'emissione di elettroni da parte del campione. Gli elettroni vengono raccolti da un sensore in modo tale da formare un'immagine. A seconda della configurazione di sensori e posizione del campione utilizzata si hanno diverse famiglie di microscopi elettronici, come mostrato in figura 3.1.

In particolare una tecnica molto utile è la HAADF-STEM (*High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electronic Microscopy*), nella quale si raccolgono gli elettroni mediante un sensore a forma di corona circolare attorno al fascio principale. Raccogliendo solamente gli elettroni che formano un angolo molto elevato rispetto al fascio principale si ottiene una immagine che è fortemente sensibile rispetto al numero atomico degli atomi nel campione.

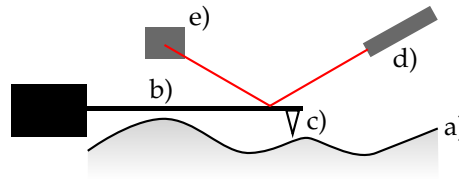


Figura 3.2: Schema di un apparato per microscopia a forza atomica. a) campione. b) cantilever. c) punta. d) laser. e) sensore.

3.1.2 Microscopia a forza atomica

La microscopia a forza atomica è una metodica che consente la visualizzazione di una superficie in 3 dimensioni fino alla scala nanometrica [27]. Si utilizza una sonda affilata per misurare l'altezza della superficie, muovendola sopra il campione oppure tenendola ferma e muovendo il campione. Un tipico range di misura è di alcuni micrometri verticalmente, con una risoluzione submicrometrica, e alcune decine di micrometri lateralmente con risoluzione nell'ordine del nanometro.

La microscopia a forza atomica determina la forma della superficie per mezzo di una punta molto affilata, che viene mossa verticalmente fino a quando non avviene il contatto con la superficie. La punta è collegata ad un cantilever, che si piega a seconda dell'influenza della forza che agisce tra la punta e la superficie. Questa flessione viene misurata attraverso un raggio laser. In questo modo è possibile ricavare il profilo della superficie muovendo la punta (o il campione) lateralmente e facendo una scansione dell'intera superficie in analisi. Una migliore analisi è ottenuta variando anche l'altezza verticale della punta per seguire il profilo della superficie.

Mediante questa analisi è possibile studiare le superfici dei dispositivi in modo da verificarne l'omogeneità e l'assenza di difetti estesi fino alla superficie.

3.1.3 Fotoluminescenza

La luminescenza è l'emissione spontanea di fotoni da parte degli stati elettronici eccitati di un sistema [28]. Nella fotoluminescenza l'eccitazione viene prodotta mediante uno stimolo ottico. La fotoluminescenza può essere localizzata o delocalizzata: la prima è dovuta a degli stati di centri otticamente attivi collocati in certe regioni del solido, la seconda è dovuta agli stati dell'intero sistema.

Nel caso dei semiconduttori, fotoni con energia superiore all'energy gap possono promuovere elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione, lasciando una lacuna. L'elettrone e la lacuna possono combinarsi tra loro producendo un eccitone, che sono liberi di muoversi all'interno del materiale e sono nel complesso elettricamente neutri. Quando elettrone e lacuna si ricombinano si può avere emissione radiativa oppure non radiativa.

La fotoluminescenza può evidenziare tre tipologie di processi [29]:

- Ricombinazione banda-banda di elettroni e lacune tra banda di conduzione e banda di valenza.
- Ricombinazione dopo la formazione di eccitoni liberi.

- Ricombinazione di eccitoni intrappolati dalle impurezze.

Analizzando lo spettro di fotoluminescenza è possibile raccogliere svariate informazioni sulle proprietà del materiale studiato. Per basse intensità prevale l'emissione da parte dei livelli eccitonici legati a difetti. Al crescere dell'intensità di eccitazione questi livelli saturano ed è visibile principalmente la luminescenza dovuta ad eccitoni liberi e a transizioni banda-banda.

Una tecnica spesso utilizzata è la PLE (*PhotoLuminescence Excitation*). Variando l'energia dei fotoni incidenti è possibile ottenere informazioni sullo spettro di assorbimento del materiale.

3.2 Tecniche di caratterizzazione del dispositivo

3.2.1 Misure I-V

Le caratterizzazioni corrente-tensione del dispositivo sono tra le caratterizzazioni più frequentemente utilizzate, in quanto possono dare informazioni utili sia sui processi fisici che avvengono al suo interno sia sulle caratteristiche del dispositivo finito. È utile considerare il modello di giunzione p-n, in cui una porzione di materiale drogata p è unita a una porzione di materiale drogata n. I portatori diffondono nella giunzione lasciando una zona di carica spaziale scoperta, che genera un campo elettrico che si oppone all'ulteriore diffusione. Si raggiunge l'equilibrio quando la diffusione dei portatori maggioritari è bilanciata dal drift dei portatori minoritari, con il conseguente equilibrio dei livelli di Fermi tra i due lati della giunzione.

Il potenziale di built-in all'equilibrio è dato dalla differenza delle funzioni lavoro dei due materiali, φ_n e φ_p :

$$V_{bi} = \frac{1}{q}(\varphi_n - \varphi_p) = \frac{1}{q} \left[(E_i - E_F)_{\text{lato p}} - (E_i - E_F)_{\text{lato n}} \right] \quad (3.4)$$

Dove q è la carica dei portatori ed E_F è l'energia di Fermi. Lontano dalla giunzione $n = N_d$ e $p = N_a$ rispettivamente sul lato n e p. Sfruttando l'espressione:

$$n = n_i \exp\left(\frac{E_F - E_i}{k_B T}\right) \quad (3.5)$$

$$p = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_B T}\right) \quad (3.6)$$

Con k_B costante di Boltzmann, T temperatura, n_i numero di portatori intrinseci si trova:

$$V_{bi} = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{N_d N_a}{n_i^2}\right) \quad (3.7)$$

In presenza di un potenziale esterno V la caduta di potenziale lungo la giunzione diventa:

$$V_j = V_{bi} - V \quad (3.8)$$

La caratteristica corrente-tensione di una giunzione p-n fu elaborata da Shockley, che ricavò l'equazione:

$$I = qA \left(\sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \frac{n_i^2}{N_D} + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} \frac{n_i^2}{N_A} \right) \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (3.9)$$

In cui A è l'area della sezione della giunzione, D_p, D_n sono le costanti di diffusione di lacune ed elettroni, τ_p, τ_n i tempi di vita dei portatori minoritari di lacune ed elettroni. In condizioni di bias inverso la corrente di diodo satura ad un valore che è pari a:

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad I_S = qA \left(\sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \frac{n_i^2}{N_D} + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} \frac{n_i^2}{N_A} \right) \quad (3.10)$$

In condizioni di bias diretto invece la tensione della giunzione è $V \gg k_B T/e$, dunque $\exp(eV/k_B T) - 1 \approx \exp(eV/k_B T)$. Sfruttando l'equazione 3.7 si trova:

$$I = qA \left(\sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} N_A + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} N_D \right) \exp\left(\frac{e(V - V_{bi})}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

La tensione a cui la corrente inizia ad aumentare esponenzialmente è detto tensione di soglia ed è circa $V \approx V_{bi}$.

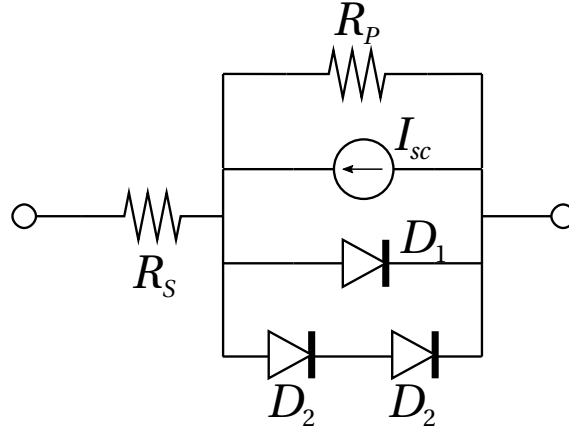


Figura 3.3: Modello equivalente per il dispositivo fotovoltaico.

Questa è la caratteristica corrente tensione a cui è soggetto un diodo p-n ideale. In realtà vi sono diversi fenomeni che fanno deviare dall'idealità il sistema. Questi possono essere descritti dalla formula:

$$I = I_S \exp\left(\frac{eV}{\eta k_B T}\right) \quad (3.12)$$

Ove η è detto fattore di non idealità, che ha valori tipici di $1.1 \div 1.5$, ma può raggiungere anche valori di 7 per i diodi GaN/InGaN.

In generale è possibile schematizzare la cella solare come un diodo D_1 , che rappresenta la cella vera e propria, con una resistenza in serie R_s , una in parallelo R_p , un generatore di corrente in parallelo e altri due diodi D_2 in parallelo [17]. La resistenza serie modella la presenza di una resistenza di contatto o della resistenza delle regioni neutre, mentre la

resistenza in parallelo è un canale di bypass della giunzione, ad esempio cammini conduttivi lungo difetti. Il generatore di corrente modella la corrente fotogenerata dalla cella, mentre i due diodi D_2 rappresentano il contributo della ricombinazione mediante impurezze, per la quale si ha un ulteriore contributo:

$$I = I_{S2} \left[\exp\left(\frac{eV}{2k_B T}\right) - 1 \right] \quad (3.13)$$

Tenendo conto di tutti i contributi la caratteristica tensione corrente diventa:

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{e(V - IR_S)}{\eta k_B T}\right) - 1 \right] + I_{S2} \left[\exp\left(\frac{e(V - IR_S)}{2k_B T}\right) - 1 \right] + I_{sc} + \frac{V - I_Q R_S}{R_p} \quad (3.14)$$

La resistenza serie causa una linearizzazione della corrente per tensioni dirette, mentre la resistenza in parallelo causa una corrente per tensioni inverse. Grazie a questo modello è possibile studiare le caratteristiche tensione-corrente della cella e dedurre le caratteristiche del materiale da questa caratterizzazione.

3.2.2 Misure capacitive

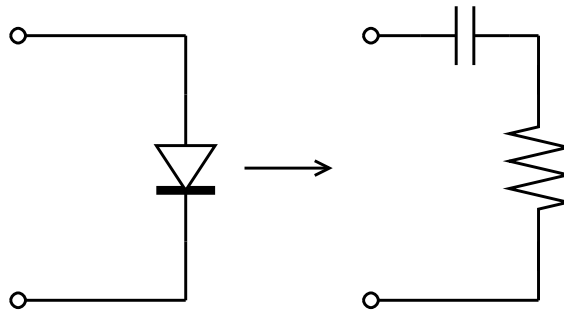


Figura 3.4: Modello equivalente per la giunzione p-n per le misure di capacità.

Assumendo il modello di giunzione p-n per il dispositivo, è possibile utilizzare un modello equivalente dato da una resistenza in serie ad una capacità. In questo modo è possibile compiere una serie di misure capacitive in funzione della frequenza di un piccolo segnale applicato al dispositivo ed in funzione del bias applicato.

Misure C-V

Nel caso della giunzione p-n è possibile andare a definire una capacità per via della creazione di una regione di carica spaziale dovuta al drogaggio. Pertanto l'analisi della capacità in funzione del bias applicato consente di ricavare informazioni sul profilo di carica libera all'interno del dispositivo.

Per una giunzione brusca p-n con drogaggio N_a e N_d sui due lati la carica per unità di superficie è:

$$Q_s = qN_D x_n = qN_A x_p \quad (3.15)$$

Dove x_n e x_p è l'estensione della carica nella zona n e p. Considerando un piccolo segnale V_a la capacità è:

$$C = \frac{dQ}{dV_a} = qN_D \frac{dx_n}{dV_a} - qN_A \frac{dx_p}{dV_a} \quad (3.16)$$

Poiché la regione di svuotamento è data da $x_n = (N_A/N_D)x_p$ e $x_d = x_n + x_p$ sostituendo si trova:

$$C = \left[\frac{q\epsilon_s}{2 \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right) (V_{bi} - V_a)} \right]^{1/2} \quad (3.17)$$

Dove V_{bi} è il potenziale di built-in, ϵ_s è la costante dielettrica del dispositivo e q la carica dei portatori.

Misurando la capacità al variare del piccolo segnale V_a consente di determinare il profilo di drogaggio in funzione della posizione. Nell'ipotesi di una giunzione p⁺-n la regione di carica spaziale nel lato p tende a 0, ossia $x_d \approx x_n$. In queste condizioni la carica in funzione della capacità è data dall'espressione [30]:

$$N(x_n) = \frac{C^3}{\epsilon_s q \left(\frac{dC}{dV_a} \right)} \quad (3.18)$$

Questo è un profilo apparente di carica ricavato nell'ipotesi $N_A \gg N_D$.

Misure C-f

La spettroscopia di ammittanza termica è una tecnica spettroscopica che consente l'analisi dei livelli profondi a partire dalle variazioni di capacità e conduttività di una giunzione in funzione della temperatura e della frequenza [31]. Questo è dovuto alla variazione della frequenza del segnale misurato rispetto alla costante di tempo dei processi di scarica e carica dei libelli profondi attorno al punto della regione di carica spaziale in cui le costanti di tempo coincidono. In condizioni di buio questo punto coincide con il punto di intersezione del livello di Fermi con il livello profondo.

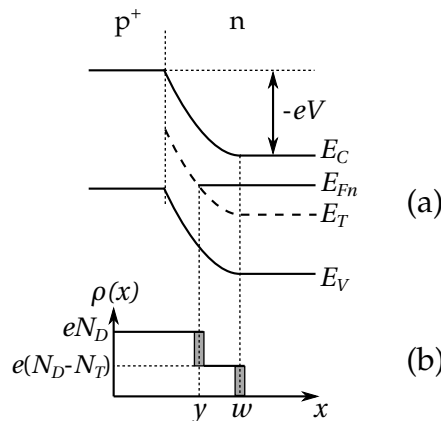


Figura 3.5: Diagramma a bande della giunzione p⁺-n polarizzata inversamente (a) e distribuzione spaziale della carica in condizioni di buio (b).

È utile considerare una giunzione $p^+ - n$ con una concentrazione di donori N_D e dei livelli profondi con una concentrazione $N_x < N_D$, collocati nella metà superiore della band gap ad una energia E_r al di sotto della banda di conduzione, assumendo che la giunzione sia al buio e sia polarizzata inversamente con una tensione V_a somma di una componente continua V_a^- e di una componente alternata $V_a^~$. In figura 3.5 è mostrato il diagramma bande della giunzione (a) e la distribuzione spaziale di carica (b). Il punto y è il punto in cui le costanti di tempo del processo di cattura ed emissione termica coincidono, e questo coincide col punto in cui il livello di Fermi e il livello profondo si intersecano. A destra di questo punto il processo di cattura prevale e il livello profondo sarà pieno, mentre a sinistra prevale il processo di emissione, dunque il livello profondo sarà vuoto. La componente sinusoidale modula la carica immagazzinata nella giunzione al punto y e agli estremi della regione di carica spaziale w . Quest'ultimo punto può seguire qualsiasi andamento di potenziale, essendo determinato da elettroni liberi.

In condizioni di temperatura costante, al variare della frequenza del piccolo segnale applicato il livello profondo segue l'andamento del segnale fino alla sua frequenza di emissione termica e la conduttanza della giunzione è nulla. La carica modulata dal segnale è la somma della carica al punto w e della carica al punto y . La giunzione risponde ad un segnale a bassa frequenza come una capacità data dalla somma delle capacità associate alle due distribuzioni di carica.

All'aumentare della frequenza il punto y non segue più l'andamento del segnale, dunque si hanno delle perdite dovute al fatto che i processi di emissione e cattura da parte del livello profondo non sono più istantanei. La perdita di energia è visibile come una crescita della conduttanza, che raggiunge un massimo in funzione della frequenza. Nella curva $G(\omega)$ è presente un flesso che è legato alla frequenza di ricombinazione termica del livello profondo.

Per quanto riguarda la capacità della giunzione si ha un massimo a basse frequenze, corrispondente alla somma delle capacità data dalla carica al punto y e della carica spaziale al punto w . All'aumentare della frequenza la capacità cala, in quanto la carica al punto y non può più essere modulata e la capacità è dovuta solamente alla carica al punto w .

Grazie alle misure capacitive in funzione della frequenza e allo studio dei flessi delle curve $C(\omega)$ e $G(\omega)$ è possibile dare una stima della frequenza di emissione termica dei livelli profondi.

3.2.3 Fotocorrente

Nella misura della densità di corrente di una cella solare si ottengono informazioni sul tasso di generazione e ricombinazione integrale, ma non si hanno informazioni sulla risposta spettrale della cella, ossia della corrente generata dalla cella in funzione della lunghezza d'onda dei fotoni incidenti. Si può definire la risposta spettrale come il rapporto:

$$SR(\lambda \pm \Delta\lambda) = \frac{j_Q(\lambda \pm \Delta\lambda)}{j_E(\lambda \pm \Delta\lambda)} \quad (3.19)$$

In cui $j_Q(\lambda \pm \Delta\lambda)$ è la densità di corrente elettrica della cella, mentre $j_E(\lambda \pm \Delta\lambda)$ è la densità di corrente di energia nell'intervallo $\lambda \pm \Delta\lambda$. Solitamente questa misura è effettuata in condizioni di cortocircuito.

La misura di questa grandezza è compiuta mediante una lampada a scarica ad ampio spettro e un monocromatore per selezionare un intervallo di lunghezza d'onda per la misura. La luce emessa dalla lampada passa dapprima attraverso un chopper, in modo tale da ottenere un segnale di tipo on-off ad una certa frequenza. Grazie a questo set-up è possibile amplificare la corrente di corto circuito mediante un amplificatore lock-in, che consente di innalzare notevolmente il rapporto segnale-rumore. La luce monocromata passa attraverso un sistema ottico e quindi incide sulla cella. Il sistema è calibrato in modo tale da tenere conto del profilo di emissione della lampada e della trasmittanza del sistema ottico usato per far incidere la luce sulla cella.

Nota la risposta spettrale della cella l'efficienza quantica esterna della celle è data da:

$$EQE(\lambda) = \frac{SR(\lambda)hc}{e\lambda} \quad (3.20)$$

Nota la riflettività $E(\lambda)$ del dispositivo è possibile definire anche l'efficienza quantica interna:

$$IQE = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (3.21)$$

Grazie all'analisi della fotocorrente è possibile ottenere informazioni sui livelli energetici presenti all'interno del dispositivo e sulla loro efficienza di assorbimento.

Nelle misure compiute non è nota la riflettività del campione, dunque è stato possibile calcolare solamente l'efficienza quantica esterna. Questa verrà di seguito indicata come EQE FC (ossia ricavata dalle misure di fotocorrente).

3.3 Descrizione del dispositivo

In questa tesi sono state analizzate tre differenti tipologie di celle solari, tutte basate su una struttura a buche quantiche multiple.

3.3.1 IEMN 25In15

Una prima tipologia, denominata IEMN 25In15, è costituita da celle con una struttura a buche quantiche multiple del tipo n-GaN - i-MQW - p-GaN [32].

Queste sono state accresciute su un substrato di zaffiro c-plane dalla compagnia NOVAGAN mediante il processo MOCVD. La regione attiva è costituita da 25 coppie di buche quantiche $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ -GaN (2.2 nm/4.8 nm), inclusa tra lo strato di n-GaN spesso 2 μm con un drogaggio di silicio pari a $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e lo strato di p-GaN spesso 100 nm con un drogaggio di magnesio pari a $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Il materiale così costituito è stato processato presso l'*Institute of Electronics, Microelectronics and Nanotechnology* (IEMN) presso Villeneuve d'Ascq (Francia) per ottenere delle celle solari $1 \times 1 \text{ mm}^2$ mediante plasma etching accoppiato induttivamente basato su Cl_2 . I contatti ohmici per il n-GaN sono stati formati mediante evaporazione a fascio elettronico di Ti/Al/Ni/Au dello spessore rispettivamente di 12/200/40/100 nm. I contatti ohmici per il p-GaN sono stati formati da uno strato di Ni/Al con spessori di 30/80 nm formando delle griglie con dei finger larghi 90 μm e interspaziati di 200 μm . Prima della formazione dei contatti sul p-GaN è stato inserito uno strato semitrasparente di Ni/Au (5/5 nm), con

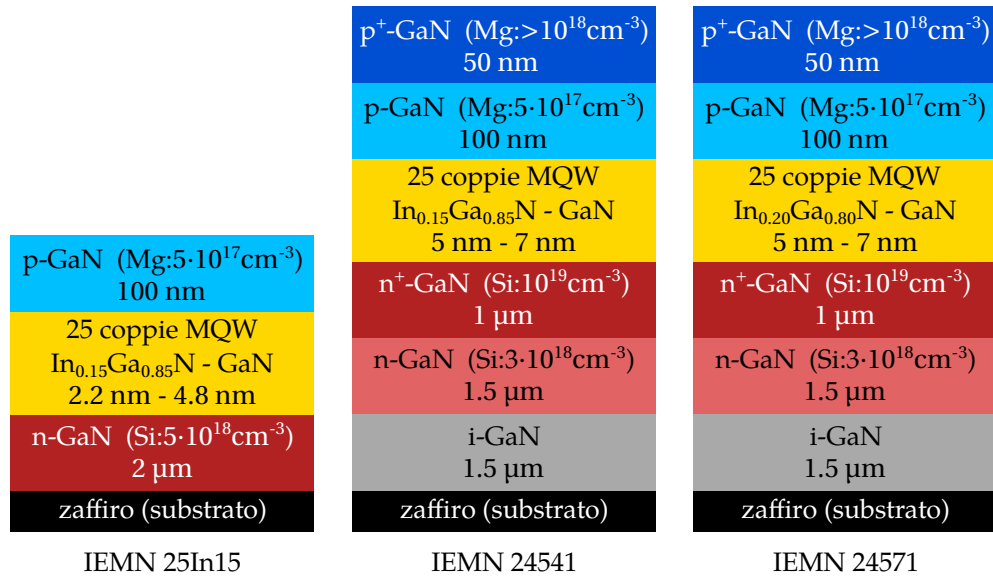


Figura 3.6: Schema costruttivo delle celle in analisi.

successivo annealing termico a 500 °C per 3 minuti in aria. I vari step del processo sono mostrati in figura 3.7.

Le celle di questo dispositivo, mostrate in figura 3.9(a), sono state caratterizzate mediante misure corrente-tensione con cella non illuminata, i cui risultati sono presentati nella mappa in figura 3.9(b).

3.3.2 IEMN 24541 e 24571

La seconda e terza tipologia di celle, denominate IEMN 24541 e 24571, sono l'evoluzione delle celle sopra riportate. Basate anche queste su una struttura a buche quantiche multi-

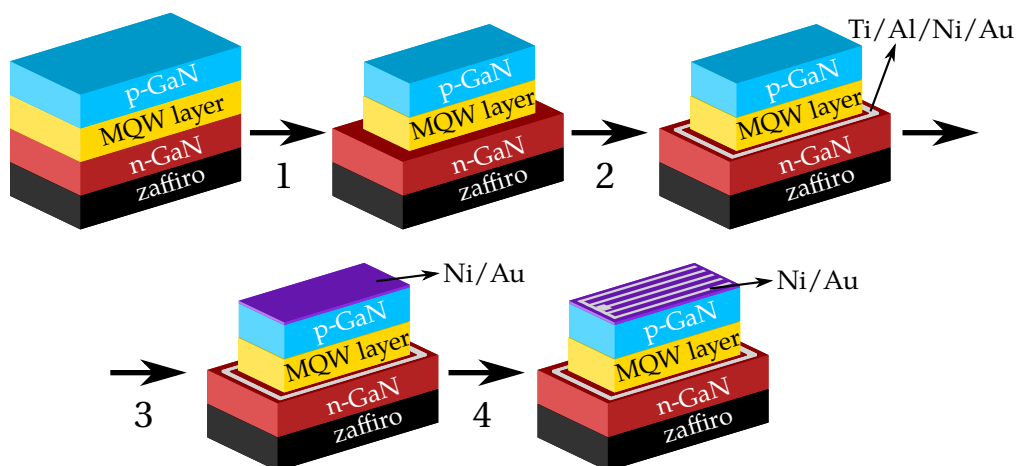


Figura 3.7: Processo di formazione dei contatti sul dispositivo. 1: etching del mesa. 2: formazione del contatto al lato n. 3: formazione del layer di diffusione della corrente. 4: formazione della griglia di contatto al lato p.

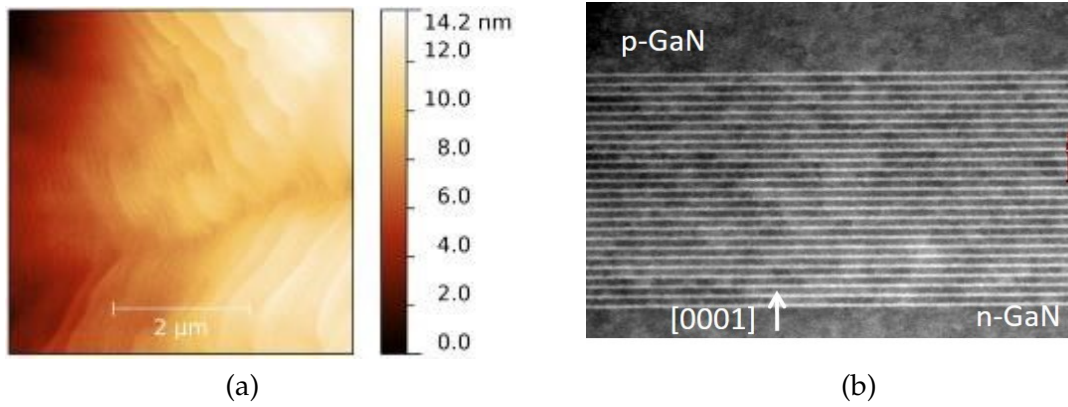


Figura 3.8: Superficie del dispositivo IEMN 25In15 ottenuta mediante AFM (a) e struttura interna dello stesso dispositivo ottenuta mediante HAADF-STEM (b).

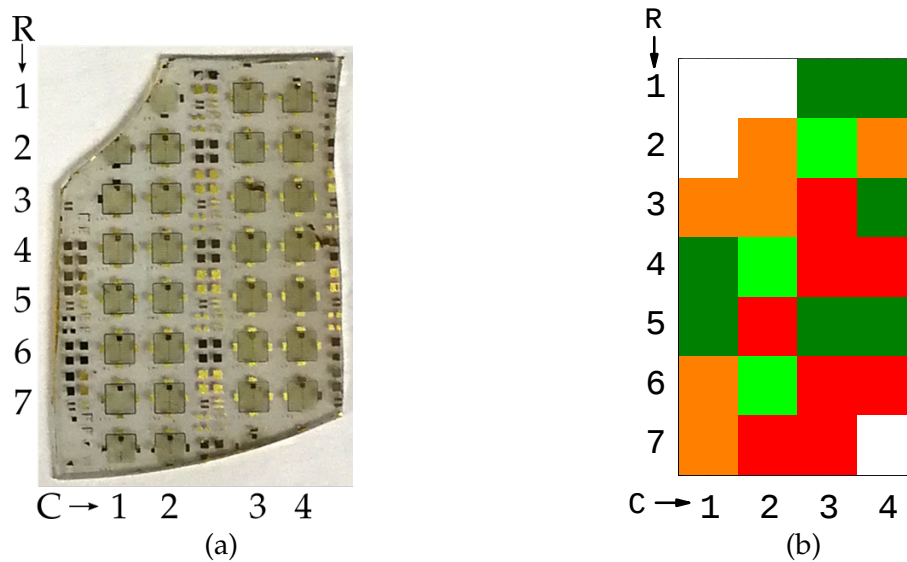


Figura 3.9: Dispositivo IEMN 25In15 (a) e mappa di caratterizzazione I-V delle celle (b). Verde chiaro: caratterizzazione IV ottima; Verde scuro: buona caratterizzazione IV, alcuni danni visibili (ad es. finger danneggiati); arancio: caratterizzazione IV scadente; rosso: cella non funzionante.

ple, costituiscono un affinamento delle precedenti. Le celle IEMN 24541 presentano una concentrazione del 15% di indio, mentre le IEMN 24571 hanno una concentrazione del 20% all'interno delle buche quantiche multiple. La loro struttura è simile: presentano un substrato di zaffiro, su cui è cresciuto un primo layer di GaN intrinseco (spessore $1.5 \mu\text{m}$), un secondo layer di n-GaN (spessore $1.5 \mu\text{m}$, drogaggio di silicio $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) ed un terzo layer di n^+ -GaN (spessore $1 \mu\text{m}$, drogaggio di silicio 10^{19} cm^{-3}). Sopra questi layer sono state cresciute le buche quantiche multiple InGa N - GaN ($5 \text{ nm}/7 \text{ nm}$), al di sopra delle quali è presente un layer di p-GaN (spessore 100 nm , drogaggio di magnesio $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) e un ultimo strato di p^+ -GaN (spessore 50 nm , drogaggio di magnesio $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). I contatti sono analoghi a quelli del dispositivo IEMN 25In15

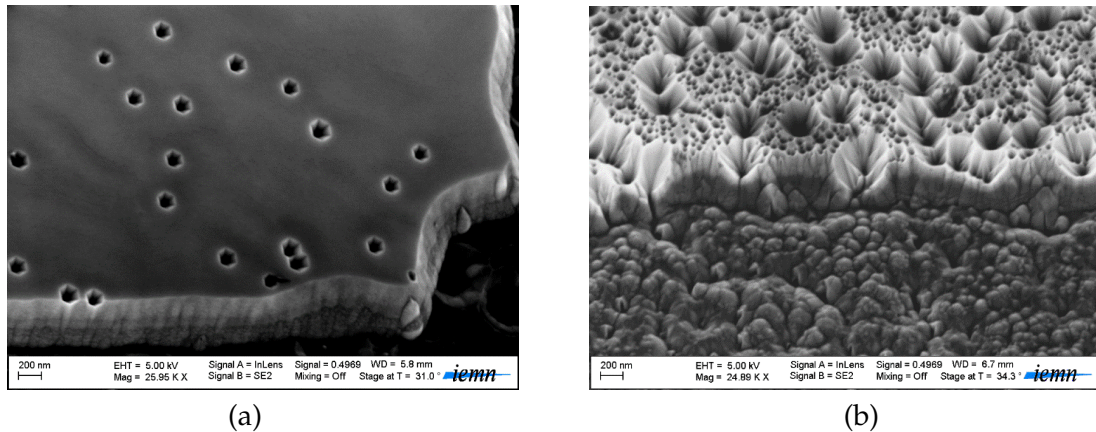


Figura 3.10: Immagini SEM dei dispositivi IEMN 24541 (a) e IEMN 24571 (b) dopo la creazione del mesa.

Le celle sono state caratterizzate in fase di costruzione mediante diverse tecniche. Per quanto riguarda le celle IEMN 25In15 sono state compiute delle misure di uniformità della superficie mediante AFM, mostrate in figura 3.8(a), ottenendo una rugosità con scarto quadratico medio di 2.8 nm. È stata inoltre compiuta una misura mediante HAADF-STEM, mostrata nella stessa figura a destra, che ha permesso di evidenziare la zona attiva delle buche quantiche multiple per verificarne l'omogeneità e la presenza di difetti estesi.

Le celle IEMN 24541 e 24571 sono state caratterizzate mediante SEM dopo la fase di etching del mesa. Le immagini di figura 3.10 mostrano lo spigolo del mesa per i due campioni. Si evidenzia come per il campione 24541, contenente strati di InGa_{0.15}N con il 15% di indio, vi siano dei difetti di lieve entità dovuti all'accrescimento dei vari strati. Questi difetti sono presenti in misura molto maggiore nel campione 24571, contenente strati di InGa_{0.2}N con il 20% di indio. Ciò è dovuto al maggiore mismatch reticolare del In_{0.2}Ga_{0.8}N rispetto al In_{0.15}Ga_{0.85}N con il GaN, che oltre all'aumento di densità di difetti causa una maggiore estensione in profondità di questi.

Nel caso dei dispositivi IEMN 24541 e IEMN 24571 solamente alcune celle sono state caratterizzate mediante misure IV, in modo tale da trovare alcune celle funzionanti per le analisi preliminari riportate nel capitolo 6. Le foto dei dispositivi IEMN 24541 e IEMN 24571 sono riportate rispettivamente in figura 3.11(a) e 3.12(a), mentre le mappe di funzionamento delle celle sono riportate nel grafico (b) della stessa figura.

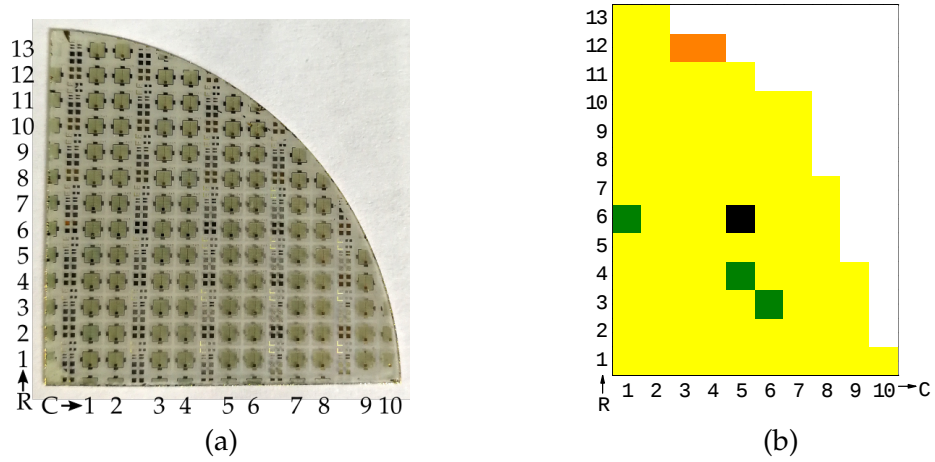


Figura 3.11: Dispositivo IEMN 24541 (a) e mappa di caratterizzazione I-V delle celle (b). Verde scuro: cella funzionante; nero: cella non funzionante; giallo: cella non caratterizzata; arancio: cella incompleta.

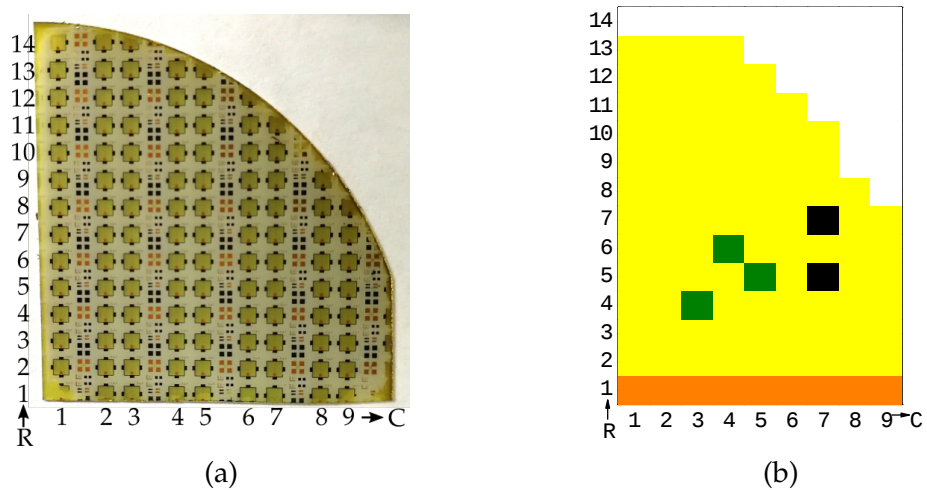


Figura 3.12: Dispositivo IEMN 24571 (a) e mappa di caratterizzazione I-V delle celle (b). Verde scuro: cella funzionante; nero: cella non funzionante; giallo: cella non caratterizzata; arancio: cella incompleta.

Capitolo 4

Analisi del dispositivo

In questo capitolo vengono presentate le analisi compiute sul dispositivo IEMN 25In15 per quanto riguarda gli stress sul lungo periodo e le analisi sui meccanismi di degrado che agiscono sulle celle.

4.1 Set-up sperimentale

Per l'analisi del degrado del dispositivo è stato utilizzato un set-up sperimentale che consentisse di indurre uno stress sul campione in maniera controllabile e ripetibile. Per le caratterizzazioni con cella illuminata e per la maggior parte degli stress è stato utilizzato un diodo laser con emissione a 405 nm, di potenza nominale 2.3 W alla corrente nominale di 1.5 A, montato su un supporto Thorlabs TCLDM9 dotato di una cella di Peltier per il controllo e la stabilizzazione della temperatura. Il laser ed il Peltier sono controllati mediante un controller Thorlabs ITC4005. Sul percorso del fascio è posto un beam splitter Thorlabs BSF10-A atto a deviare una piccola porzione del fascio verso un fotodiodo Thorlabs PDA 36A-EC con funzione di feedback in potenza ottica del fascio laser. Il fascio in entrata al fotodiodo viene omogeneizzato mediante un diffusore Thorlabs DG10-1500-A.

Il fascio prodotto dal laser viene quindi riflesso di 90° da uno specchio Thorlabs CM1-E02 verso il campione. Il fascio laser incidente sul campione è stato caratterizzato in potenza mediante un fotodiodo calibrato Thorlabs S130VC per le basse intensità e mediante una sfera integratrice calibrata dotata di fotodiodo Thorlabs S142C per le alte intensità. Il profilo spaziale del fascio è stato ottenuto a partire dalle immagini dello spot laser su una superficie di dimensioni note, mostrata in figura 4.3.

La possibilità di poter operare con un sistema di feedback della potenza ottica è importante per via del fatto che gli stress hanno una lunga durata e il diodo laser può essere soggetto a variazioni di intensità nel tempo. Con il meccanismo di feedback è possibile variare dinamicamente la corrente circolante nel laser per assicurare una potenza ottica costante incidente sul campione.

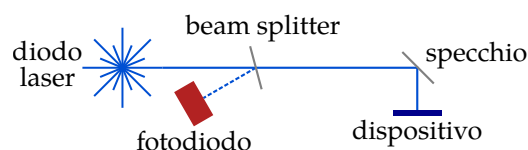


Figura 4.1: Schema del set-up di stress e di caratterizzazione.

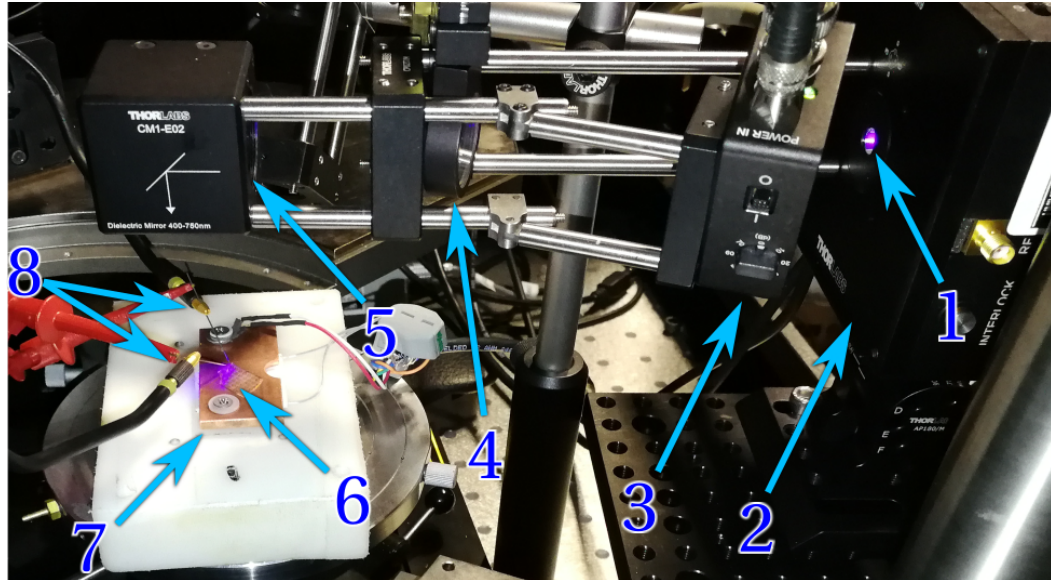


Figura 4.2: Set-up di stress e caratterizzazione. 1: diodo laser. 2: supporto laser con Peltier. 3: fotodiodo. 4: beam sampler. 5: specchio. 6: campione. 7: riscaldatore. 8: manipolatori con punte.

4.2 Step-Stress

Lo step stress è un'analisi sperimentale atta a verificare i livelli di potenza ottica necessari a indurre un degrado significativo sul campione. Si utilizzano potenze ottiche crescenti e tempi costanti. Lo step-stress è stato compiuto sulla cella R4C1 del campione IEMN

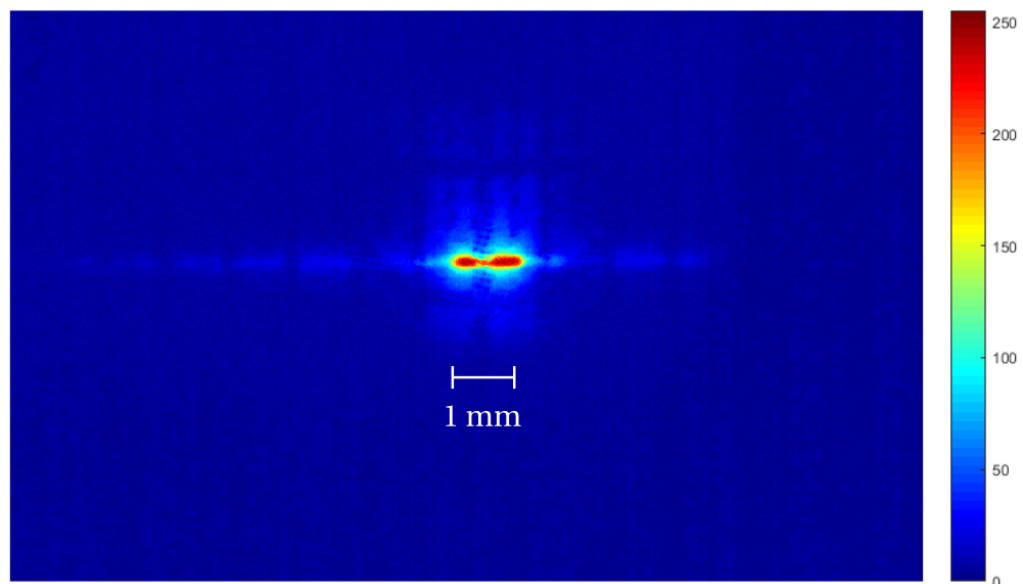


Figura 4.3: Caratterizzazione del profilo del fascio laser con una corrente di laser pari a 50 mA. La scala utilizzata va da 0 a 255 unità arbitrarie.

25In15 utilizzando tempi di stress di 1800 secondi con intensità crescenti pari a 59.8 W/cm², 172 W/cm², 361 W/cm², 751 W/cm² e 1164 W/cm²

Il campione è stato contattato mediante dei micromanipolatori a tre assi dotati di punte conduttive, collegate mediante dei cavi coassiali allo strumento HP 4155C *Semiconductor Parameter Analyzer* che consente di compiere delle misure di corrente e di tensione estremamente accurate. Durante lo stress la cella è stata tenuta in cortocircuito ed è stata misurata la corrente transitante in essa mediante lo strumento sopra riportato. Terminato lo stress il campione è stato caratterizzato mediante misure IV (al buio e illuminate con intensità 0.748 W/cm², 1.52 W/cm², 5.15 W/cm², 24.8 W/cm², 70.1 W/cm² e 227 W/cm²), fotocorrente e caratterizzazioni $C - V$ e $C - f$.

Le caratterizzazioni $I - V$ hanno permesso di determinare le caratteristiche elettriche della cella a seguito dello stress, ovvero la corrente di cortocircuito I_{sc} , la tensione di circuito aperto V_{oc} e la potenza elettrica erogata dalla cella come prodotto tensione-corrente. A partire da queste misure è stato possibile calcolare il fill factor, l'efficienza complessiva della cella e l'efficienza quantica esterna della cella. Il fill factor è definito come il rapporto tra potenza massima P_{max} erogata dalla cella e il prodotto della corrente di cortocircuito per la tensione di circuito aperto:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (4.1)$$

L'efficienza complessiva della cella è definita come il rapporto tra la potenza ottica P_{ott} incidente sulla cella e la massima potenza elettrica erogabile dalla cella:

$$Eff = \frac{P_{ott}}{P_{max}} \quad (4.2)$$

L'efficienza quantica esterna è definita come il rapporto tra il numero di fotoni incidenti sulla cella e il numero di elettroni erogati dalla cella in condizione di corto circuito:

$$EQE = \frac{n_{el}}{n_{ph}} = \frac{I_{sc}/e}{P_{ott}\lambda/hc} \quad (4.3)$$

Dove e è la carica dell'elettrone, λ è la lunghezza d'onda di eccitazione, h è la costante di Planck e c è la velocità della luce. Per queste misure si presuppone che l'eccitazione sia monocromatica.

L'efficienza quantica ricavata in condizione di eccitazione monocromatica verrà di seguito denominata EQE MC, in modo tale da distinguerla dall'efficienza quantica ricavata mediante le misure di fotocorrente denominata EQE FC. Le misure spettrali di fotocorrente hanno permesso di misurare l'efficienza quantica della cella in funzione della lunghezza d'onda, permettendo di evidenziare eventuali variazioni di questa nei vari step dello stress. Le misure $C - f$ e $C - V$ hanno permesso di evidenziare i profili di carica apparente e la loro variazione.

Nel grafico in figura 4.4 è mostrato l'andamento della corrente transitante nella cella durante lo stress per potenze ottiche incidenti crescenti. Si nota come la corrente diminuisca in valore assoluto durante lo stress e come tale effetto sia tanto più evidente quanto più alta è l'intensità ottica di stress. Chiaramente la corrente iniziale dipende dalla potenza incidente, in quanto una illuminazione più intensa consente la generazione di una maggiore quantità di coppie elettrone-lacuna, ma durante lo stress si evidenzia come questa

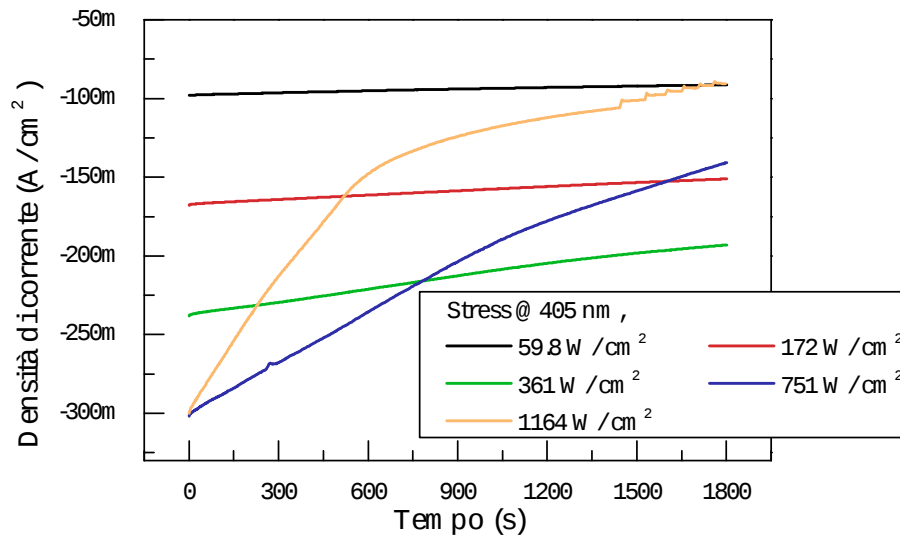


Figura 4.4: Corrente di cortocircuito circolante nella cella R4C1 del dispositivo IEMN 25In15 durante lo stress.

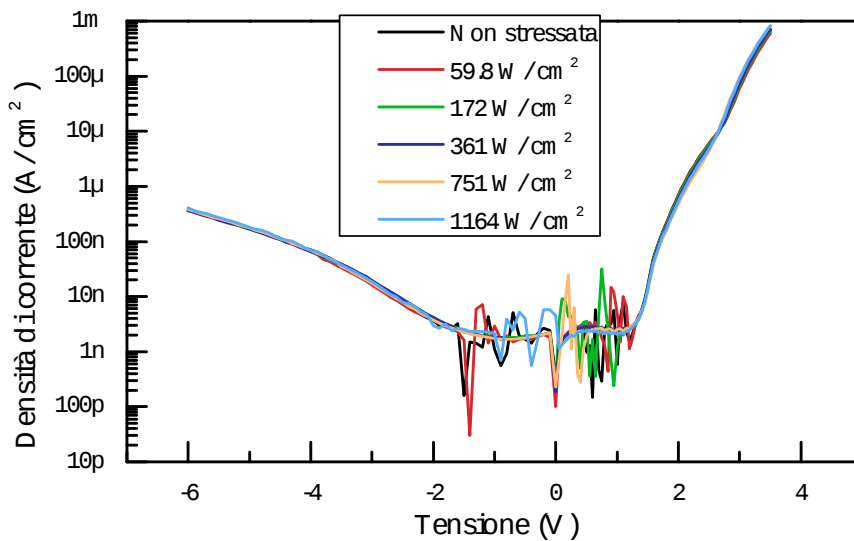


Figura 4.5: Valore assoluto della caratteristica corrente-tensione della cella R4C1 del dispositivo IEMN 25In15 non illuminata ai vari step dello stress.

maggior corrente circolante nella cella diminuisca monotonamente fino a raggiungere valori di correnti inferiori a quelli relativi ad illuminazioni minori. È da notare un andamento anomalo del grafico relativo all'intensità di 1164 W/cm². È ipotizzabile che questo andamento possa essere dovuto a dei limiti nel sistema di feedback ottico del laser oppure del sistema di termoregolazione del laser in condizioni di alta dissipazione di potenza.

Nel grafico di figura 4.5 sono mostrate le caratterizzazioni $I - V$ con la cella non illuminata. Da questo grafico si evince il livello di rumore del set up utilizzato, pari a circa 100 pA. Pertanto le misure delle correnti inverse e dirette possono ritenersi sufficientemen-

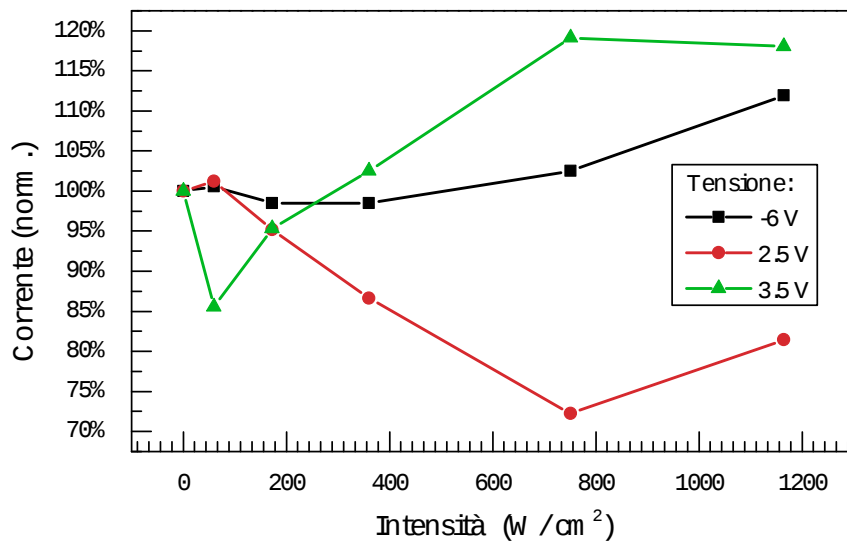


Figura 4.6: Corrente di cortocircuito della cella R4C1 del dispositivo IEMN 25In15 non illuminata, normalizzata al valore con cella non stressata, ai vari step dello stress per diverse intensità di illuminazione.

te precise, essendo almeno un ordine di grandezza superiori al rumore. Per questo grafico si è scelto di considerare il valore assoluto della corrente, che è negativa per tensioni inverse, in modo tale da poter utilizzare una scala logaritmica per l'asse della corrente per apprezzarne meglio l'andamento. Un'analisi qualitativa del grafico tensione-corrente mostra come vi siano variazioni scarsamente apprezzabili della corrente inversa ai vari step dello stress, mentre la corrente diretta mostra una variazione lievemente più apprezzabili, come si nota dal grafico 4.6.

Nei due grafici della figura 4.7 sono mostrate le misure voltamperometriche con cella illuminata con l'intensità minima utilizzata per la caratterizzazione (0.748 W/cm^2) e l'intensità massima (227 W/cm^2). Dai due grafici è immediato notare la differenza di corrente di cortocircuito per via della diversa intensità luminosa in gioco: una variazione di un fat-

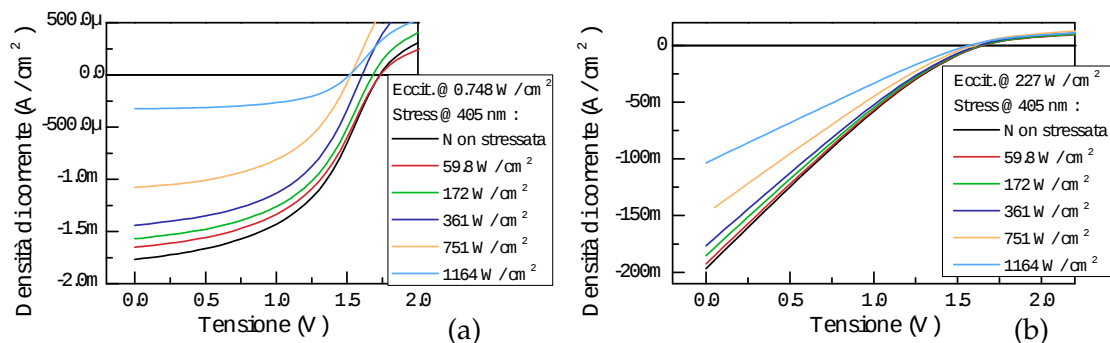


Figura 4.7: Caratteristica corrente-tensione della cella R4C1 del dispositivo IEMN 25In15 illuminata con intensità 0.748 W/cm^2 (a) e 227 W/cm^2 (b) ai vari step dello stress.

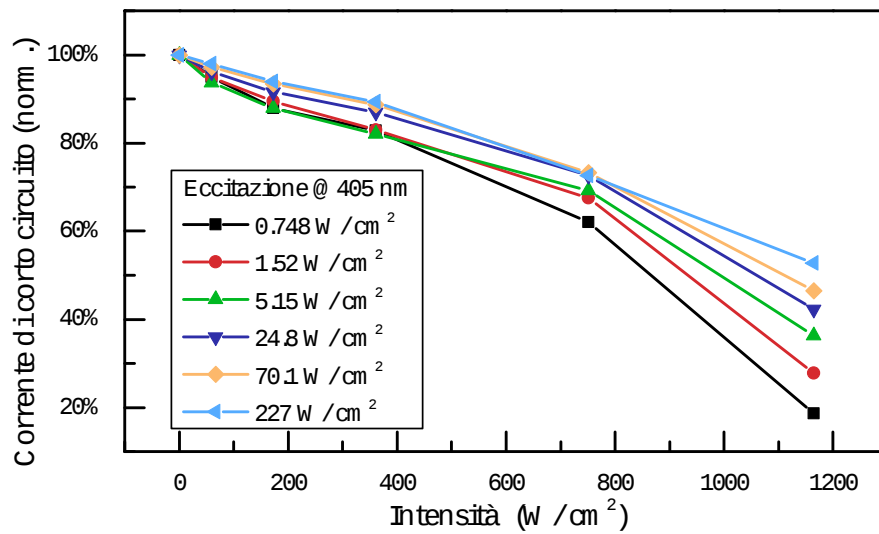


Figura 4.8: Corrente della cella R4C1 del dispositivo IEMN 25In15, normalizzata al valore iniziale con cella non stressata, ai vari step dello stress per diversi valori di bias applicato in funzione della intensità dello stress.

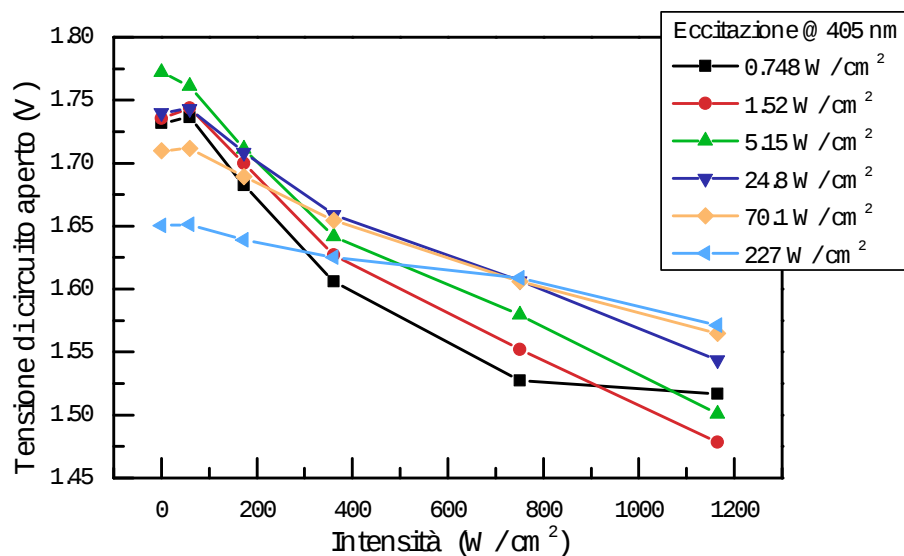


Figura 4.9: Tensione di circuito aperto della cella R4C1 del dispositivo IEMN 25In15 ai vari step dello stress per diverse intensità di illuminazione.

tore circa 400 nell'intensità luminosa dà luogo ad una variazione di un fattore circa 100 della corrente di cortocircuito. Dal grafico in figura 4.8 si evidenzia una decrescita monotona della corrente di cortocircuito all'aumentare della potenza ottica di stress della cella. Questo fenomeno può essere imputato ai meccanismi di degrado in atto all'interno del materiale, che limitano la raccolta della carica generata o aumentano le perdite interne. Nel grafico in figura 4.9 si nota come la tensione di circuito aperto cresca all'aumentare dell'intensità dello stress. È ipotizzabile un effetto di variazione o di attivazione del

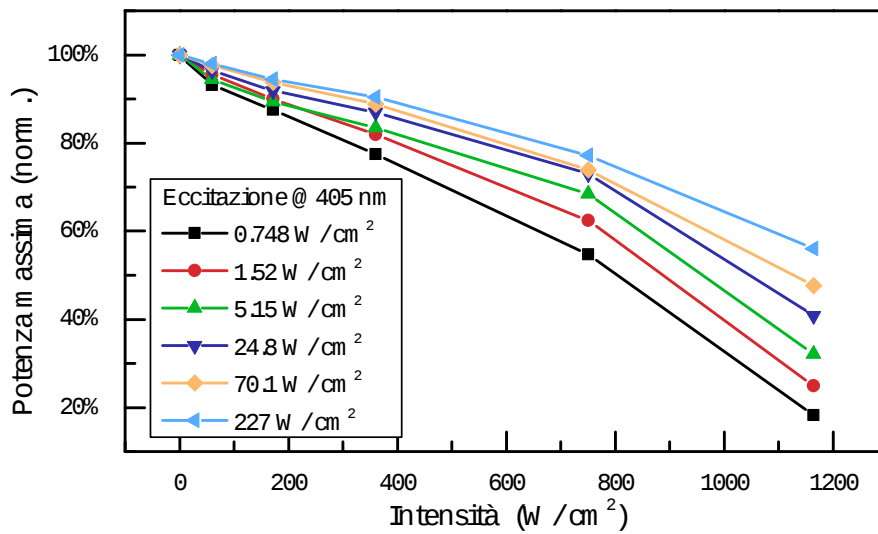


Figura 4.10: Potenza massima erogata dalla cella R4C1 del dispositivo IEMN 25In15, normalizzata al valore iniziale con cella non stressata, ai vari step dello stress per diverse intensità di illuminazione.

drogaggio dovuto allo stress applicato [33].

Legati a queste grandezze vi sono la potenza massima erogata dalla cella, mostrata in figura 4.10 e il fill factor, mostrato in figura 4.11. Nel primo grafico si nota come la potenza massima erogata dalla cella cali al crescere della potenza ottica dello stress, ma il calo sia maggiore per le caratterizzazioni svolte a potenza ottica minore. Questo è coerente con l'andamento della corrente di cortocircuito. È ipotizzabile che i fattori legati alla perdita

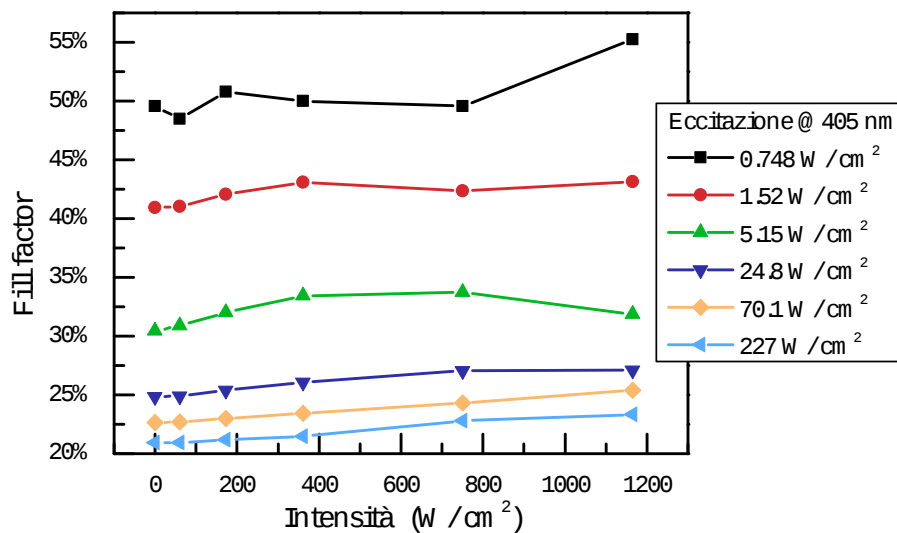


Figura 4.11: Fill factor della cella R4C1 del dispositivo IEMN 25In15 ai vari step dello stress per diverse intensità di illuminazione.

di potenza massima, e dunque di efficienza della cella, siano legati a meccanismi di ricombinazione non radiativa che influenzano maggiormente la potenza massima erogata per intensità di illuminazione minori, in quanto rate-limited. Per ciò che riguarda il fill factor non si ha un andamento ben definito ai veri step dello stress, ma è evidente che vi sia una dipendenza dall'intensità dell'illuminazione che fa variare la forma della curva tensione-corrente, come evidente dal confronto della misure con illuminazione minima e massima riportate in figura 4.7.

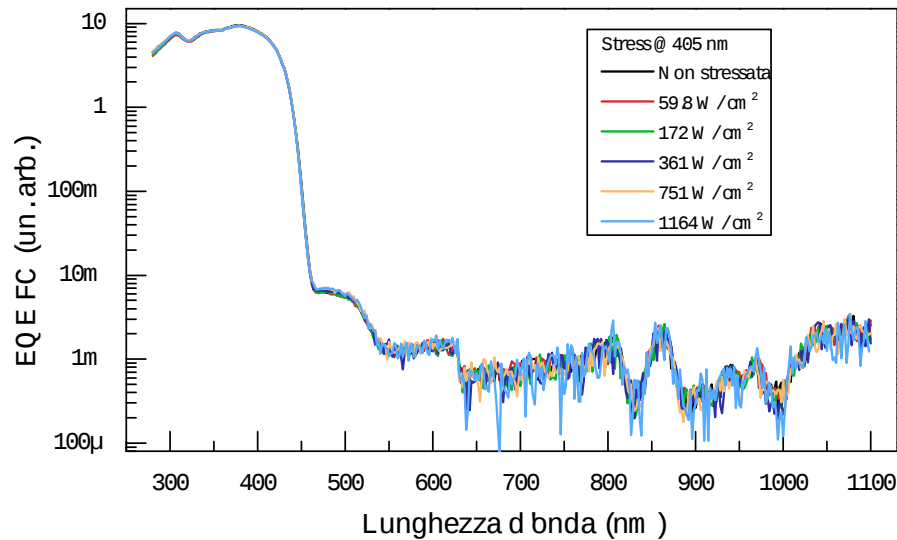


Figura 4.12: Efficienza quantica esterna della cella R4C1 del dispositivo IEMN 25In15 nel range 280 nm ÷ 1100 nm.

Nei grafici di figura 4.12 e 4.13 è mostrata l'efficienza quantica esterna ottenuta mediante misure di fotocorrente. Nel grafico di figura 4.12 è mostrato l'intero range su cui è stata compiuta la misura, ossia 280 nm ÷ 1100 nm. In questo grafico si nota chiaramente il picco dell'efficienza quantica nell'intorno dei 400 nm. Per lunghezze d'onda maggiori è visibile una diminuzione repentina dell'efficienza quantica, corrispondente all'incirca al band gap dell'InGaN. Oltre questa spalla si evidenzia una zona in cui l'efficienza quantica non è nulla ma si mantiene elevata rispetto al livello di rumore, che viene raggiunto poco prima dei 650 nm. Oltre questa lunghezza d'onda il segnale acquisito è solamente rumore, mentre la forma visibile nel grafico è dovuta alla calibrazione del sistema di misura (lampada, monocromatore, fibra ottica e lente di focalizzazione).

Nel grafico di figura 4.15 è riportata l'efficienza quantica complessiva della cella per una eccitazione a 405 nm e per differenti densità di eccitazione. Questa lunghezza d'onda è vicina al picco di efficienza quantica trovato con la fotocorrente, dunque i dati della figura sono in accordo con quanto detto prima in quanto si nota un calo dell'efficienza quantica. Inoltre, all'aumentare dell'eccitazione cala l'efficienza quantica.

Questo fatto può essere dovuto a due diversi fenomeni. Il primo è il fatto che in condizioni di elevata eccitazione le buche quantiche vengono riempite, dunque non è possibile generare altre coppie elettrone-lacuna all'interno di esse. Ulteriori fotoni che attraversano il materiale non possono dunque essere assorbiti. Un ulteriore fenomeno che limita l'effi-

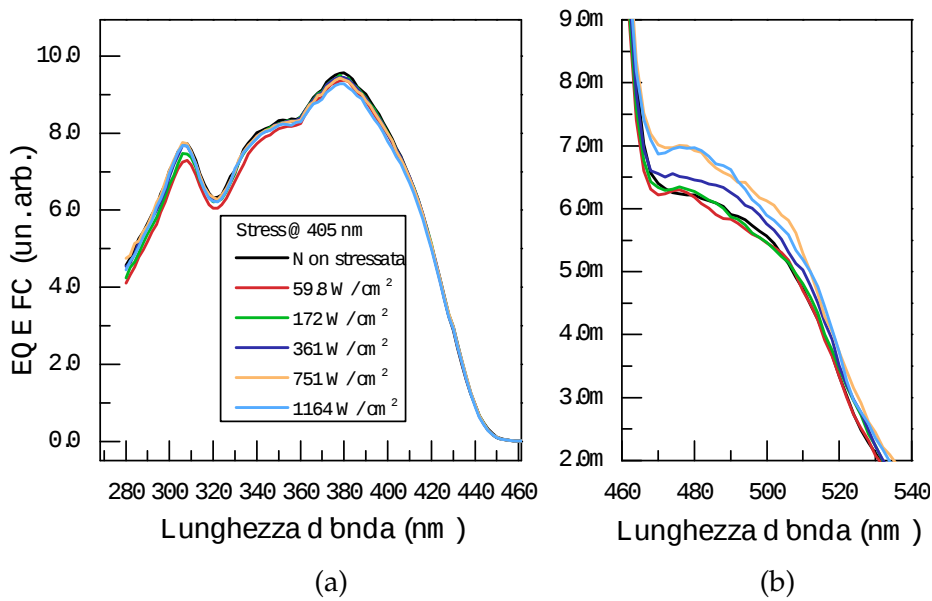


Figura 4.13: Particolare dell'efficienza quantica esterna della cella in funzione della lunghezza d'onda incidente nella regione di massima efficienza (a) e nella regione della banda gialla (b) della cella R4C1 del dispositivo IEMN 25In15.

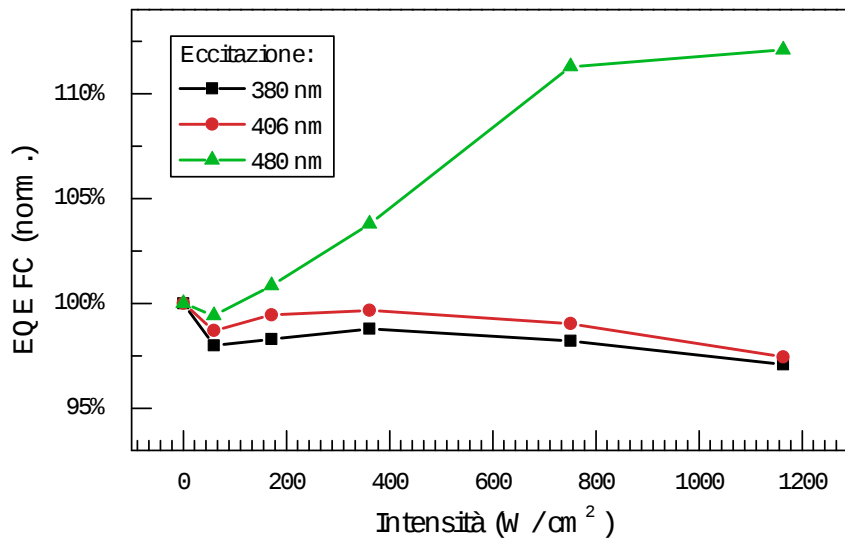


Figura 4.14: Efficienza quantica esterna della cella R4C1 del dispositivo IEMN 25In15 ricavata dalle misure di fotocorrente, normalizzata rispetto al valore con cella non stressata, per alcune lunghezze d'onda di eccitazione.

cienza è il fatto che il dispositivo si riscalda maggiormente per intensità di illuminazione più elevate, pertanto i fenomeni di ricombinazione non radiativa vengono incrementati.

Nei due grafici di figura 4.13 si apprezzano meglio i dettagli relativi alle regioni di interesse, nel caso specifico la zona di massima efficienza e la spalla al di sotto di questa zona. La massima efficienza quantica si situa nell'intorno dei 380 nm con una spalla

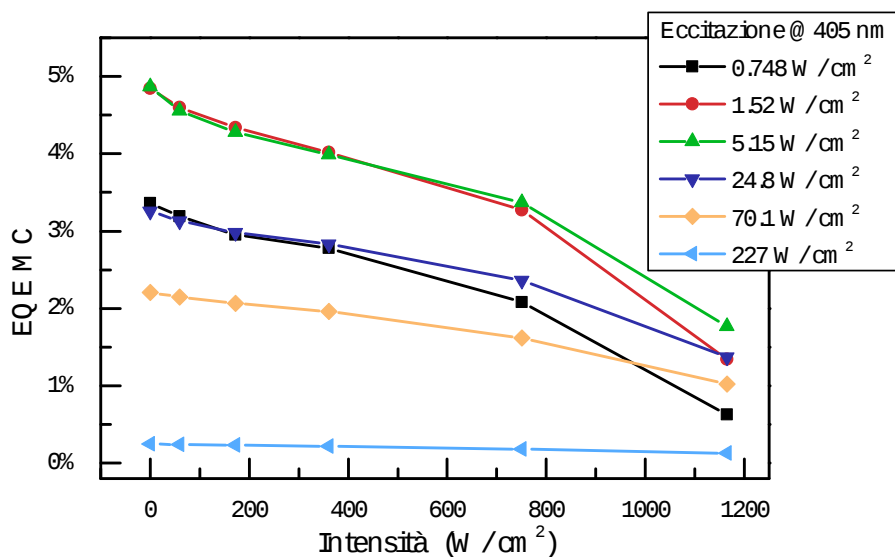


Figura 4.15: Efficienza quantica esterna della cella R4C1 del dispositivo IEMN 25In15 a 405 nm per varie illuminazioni.

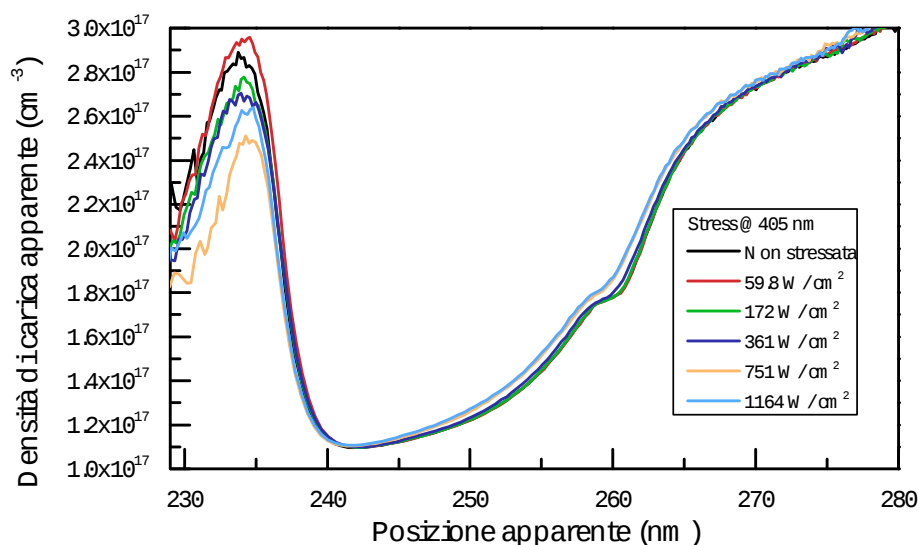


Figura 4.16: Profilo di carica apparente ricavato dalle misure capacitive della cella R4C1 del dispositivo IEMN 25In15.

che parte da circa 440 nm, che è un valore consistente con i circa 3 eV previsti per la lega In_{0.15}Ga_{0.85}N. Nel grafico di destra è mostrata l'efficienza quantica nella regione con energia minore rispetto alla zona di massima efficienza.

Nel grafico di figura 4.14 è mostrata l'efficienza quantica della cella ricavata dal profilo ottenuto mediante fotocorrente per alcune lunghezze d'onda selezionate. Nei vari step di stress si nota una diminuzione dell'efficienza quantica di picco (380 nm) e in corrispondenza della lunghezza d'onda del laser (circa 406 nm), una conferma del fatto che vi siano fenomeni che causano un degrado del materiale limitando l'efficienza con la quale può

essere generata la corrente. Inoltre è ben visibile un incremento dell'efficienza quantica per una lunghezza d'onda di 480 nm.

In particolare l'assorbimento visibile per lunghezze d'onda tra i 460 nm e i 550 nm è compatibile con la nota banda gialla del nitrato di gallio [34]. Questa è dovuta alla presenza di livelli profondi generati da vacanze di gallio legate ad atomi di ossigeno sostituzionali su siti normalmente occupati dall'azoto [35, 36], oppure alla presenza di carbonio sostituzionale sui siti dell'azoto [37, 38]. L'aumento dell'efficienza quantica su questo intervallo spettrale è attribuibile alla creazione di ulteriori difetti del materiale per via dell'azione dei fotoni oppure degli elettroni. Aumentando il numero di difetti, aumentano il numero di stati disponibili alla promozione di elettroni in banda di conduzione con energia inferiore a quella dell'energy gap nominale del materiale e di conseguenza aumenta l'efficienza quantica.

Nel grafico di figura 4.16 è mostrato il profilo di carica apparente ricavato dalle misure di capacità. È da notare che la posizione apparente è un dato ricavato in modo indiretto e sotto alcune approssimazioni, dunque non è assoluto ai fini dell'analisi. Ciò che si può tuttavia apprezzare è come vi sia una zona con posizione apparente bassa dove si verifica un accumulo di carica libera, possibilmente corrispondente a una delle buche quantiche. Questa carica libera tende a diminuire nei vari step di stress, indicando l'azione dei meccanismi di ricombinazione mediante livelli profondi all'aumentare della densità di difetti introdotta dall'intensità della luce incidente.

4.3 Stress test

Lo stress test consiste in uno stress a potenza ottica costante per tempi crescenti. Siccome molti meccanismi di degrado hanno un andamento logaritmico o seguono la radice quadrata del tempo, si utilizzano tempi di stress esponenziali in modo tale da ottenere dei dati sperimentali equispaziati.

4.3.1 Cortocircuito

È stato analizzato il comportamento del dispositivo nel tempo effettuando lo stress in condizioni di cortocircuito, come nel caso dello step stress. In questo modo il dispositivo è sollecitato sia dalla radiazione luminosa, che crea le coppie elettrone-lacuna, sia dal passaggio delle cariche elettriche che possono indurre un degrado.

Per quanto riguarda questo stress sul dispositivo IEMN 25In15 sono state impiegate le due celle R5C4 e R5C3. La prima di queste celle è stata stressata con una illuminazione pari a 351 W/cm^2 per un totale di 160 ore, compiendo sia misurazioni voltamperometriche che le misure di fotocorrente per la stima dell'efficienza quantica. Ciò ha comportato delle lunghe interruzioni dello stress per le misure, e inoltre ha richiesto operazioni fisiche sulle connessioni agli strumenti che hanno impedito di fare uno stress automatizzato, comportando per alcuni step dello stress interruzioni notturne. Per questo motivo lo stress, nelle stesse condizioni, è stato ripetuto la cella R5C3 per un totale di 366 ore senza le misure di fotocorrente, in modo tale da stressare continuamente sulla cella tranne per il tempo strettamente necessario (circa 30 minuti) per effettuare le caratterizzazioni $I - V$.

Le due celle sono state sottoposte ad una caratterizzazione iniziale i cui risultati sono riportati in tabella 4.1. Di fatto si nota che la cella R5C4 ha una corrente di cortocircuito e una potenza massima maggiore rispetto alla R5C3, mentre quest'ultima ha una tensione di circuito aperto più elevata. Queste variazioni sono tuttavia minime, inferiori al 10%, e quindi non influenzano le informazioni che si possono acquisire durante lo stress, in quanto l'interesse principale è la comprensione dei meccanismi fisici che causano la variazione di questi parametri nel tempo piuttosto che l'origine delle piccole fluttuazioni nei loro valori assoluti.

R5C4

In figura 4.17 è riportato l'andamento della corrente di cortocircuito della cella R5C4 durante lo stress. Da questo grafico è evidente come vi sia un degrado della cella, ossia la corrente diminuisce con l'aumentare del tempo di stress. Sono visibili anche i punti in cui lo stress viene interrotto per consentire le misure sulla cella, contrassegnati dalle linee tratteggiate. In questi punti la corrente di cortocircuito passa da un valore più basso ad uno più elevato (in valore assoluto), segno che la cella all'inizio di ogni step di stress ha una efficienza migliore. Questo comportamento può essere dovuto sia ad effetti legati ad un recupero del materiale durante i tempi in cui la cella non è eccitata, sia ad effetti di temperatura (la cella si scalda, soprattutto all'inizio dello step di stress, e si raffredda al termine dello stress). Quest'ultima ipotesi è tuttavia improbabile, in quanto, come si vedrà in seguito, l'efficienza della cella aumenta con la temperatura per elevate eccitazioni.

Nei grafici in figura 4.18 è riportata la caratteristica tensione-corrente della cella non illuminata e illuminata con intensità pari a 0.748 W/cm^2 , 1.52 W/cm^2 e 5.15 W/cm^2 .

Per quanto riguarda la caratteristica corrente-tensione della cella non illuminata non si notano variazioni significative della corrente inversa, mentre si registra una piccola variazione della corrente diretta. Il livello di rumore di questa misura è molto buono ed è dell'ordine di grandezza dei 10 pA. Nel caso della caratteristica corrente-tensione della

Illuminazione [W/cm^2]	I_{sc} [A]	V_{oc} [V]	P_{max} [W]	Fill factor
R5C3				
0.748	$-2.23 \cdot 10^{-5}$	1.73	$1.89 \cdot 10^{-5}$	48.9 %
1.52	$-6.98 \cdot 10^{-5}$	1.74	$4.93 \cdot 10^{-5}$	40.6 %
5.15	$-2.44 \cdot 10^{-4}$	1.78	$1.26 \cdot 10^{-4}$	29.0 %
R5C4				
0.748	$-2.38 \cdot 10^{-5}$	1.67	$1.97 \cdot 10^{-5}$	49.5 %
1.52	$-7.27 \cdot 10^{-5}$	1.70	$5.04 \cdot 10^{-5}$	40.8 %
5.15	$-2.46 \cdot 10^{-4}$	1.73	$1.27 \cdot 10^{-4}$	29.8 %

Tabella 4.1: Caratterizzazione iniziale delle celle R5C3 (in alto) e R5C4 (in basso).

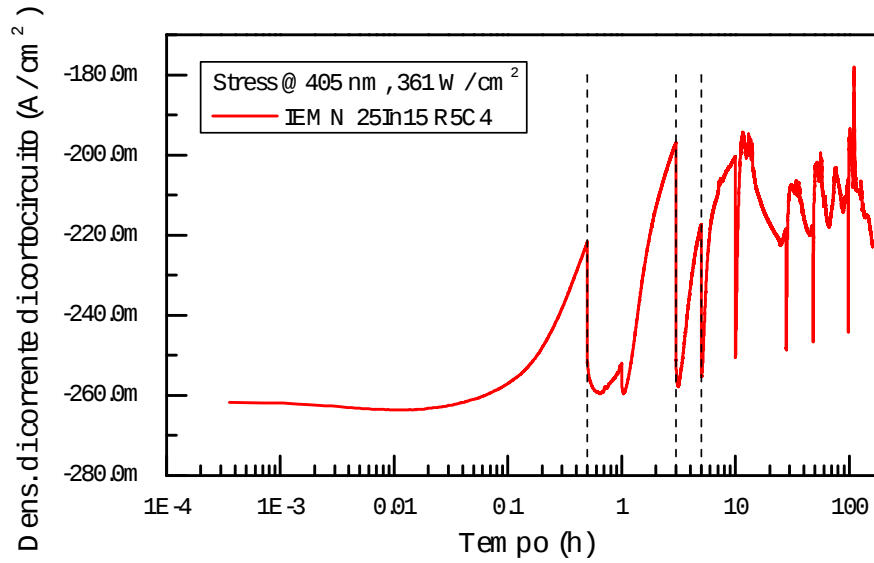


Figura 4.17: Corrente di cortocircuito della cella R5C4 del dispositivo IEMN 25In15 durante lo stress. Le righe tratteggiate indicano i punti in cui lo stress è stato interrotto per un lungo periodo.

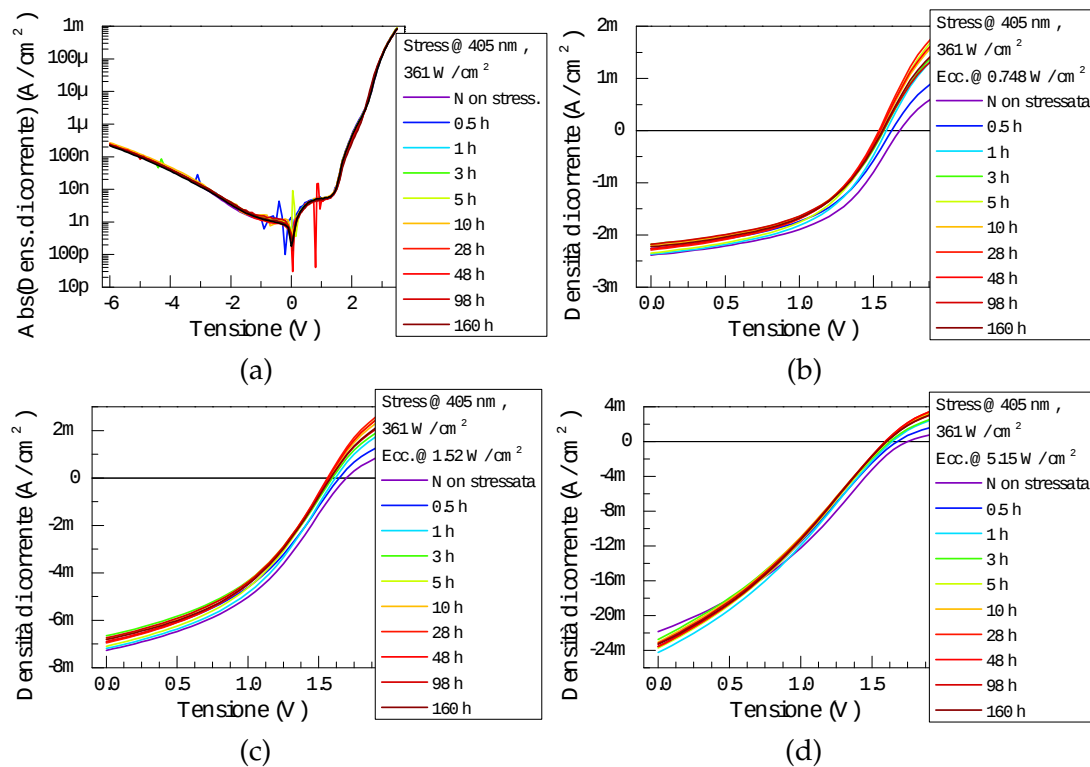


Figura 4.18: Caratteristica tensione-corrente della cella R5C4 del dispositivo IEMN 25In15 non illuminata (a) e illuminata (b)-(c)-(d) con diverse densità di eccitazione ai vari step dello stress.

cella illuminata si nota come la corrente di cortocircuito cresca all'aumentare dell'illuminazione, come atteso.

Nei grafici in figura 4.19 e 4.20 è raffigurata l'efficienza quantica esterna in funzione della lunghezza d'onda di eccitazione misurata mediante fotocorrente. Nel primo grafico è visibile l'intero range di misura, mostrato in scala logaritmica. Il grafico è molto simile al grafico 4.12 relativo allo step stress. Si evidenzia un picco di efficienza quantica coerente con il band gap del materiale e una spalla iniziante a circa 550 nm, coerente con una possibile emissione di banda gialla, come visto nell'analisi dello step-stress a pagine 51. I grafici nelle regioni del picco di efficienza e della banda gialla sono molto utili per capire la dinamica della cella durante lo stress. In particolare si nota come l'efficienza di picco nell'intorno dei 380 nm diminuisca con l'aumentare del tempo di stress, mentre aumenti l'efficienza sia nel picco secondario a 300 nm, sia nella regione della banda gialla 460 ÷ 550 nm. Questi fenomeni sono coerenti con quelli già visti nello step stress: si ha un aumento della ricombinazione non radiativa e un aumento dell'assorbimento dovuto a livelli profondi (per la regione con lunghezza d'onda maggiore del band gap) o dovuta ad altri fenomeni (picco secondario a 300 nm). Quanto visto nell'analisi spettrale mediante misura della fotocorrente è confermata dal grafico 4.22 per una eccitazione a 405 nm ad alta intensità. Si nota come l'efficienza quantica aumenti per intensità di eccitazione maggiori, mentre si nota un lieve calo dell'efficienza quantica durante lo stress.

I grafici delle figure 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26 sono molto utili per avere una visione d'insieme dei vari fenomeni già visti prima. Per quanto riguarda la corrente di cortocircuito, si nota come l'andamento complessivo sia di un calo della corrente, ma questo non è coerente per tutti gli step. Questo fenomeno, come già ipotizzato nell'analisi dello step stress, può essere imputabile sia a fenomeni di recupero che avvengono nel materiale al cessare dello stress, sia a fluttuazioni della temperatura ambientale. Per lo step a 5 ore sono state compiute due caratterizzazioni del campione, una al termine dello stress ed un'altra dopo

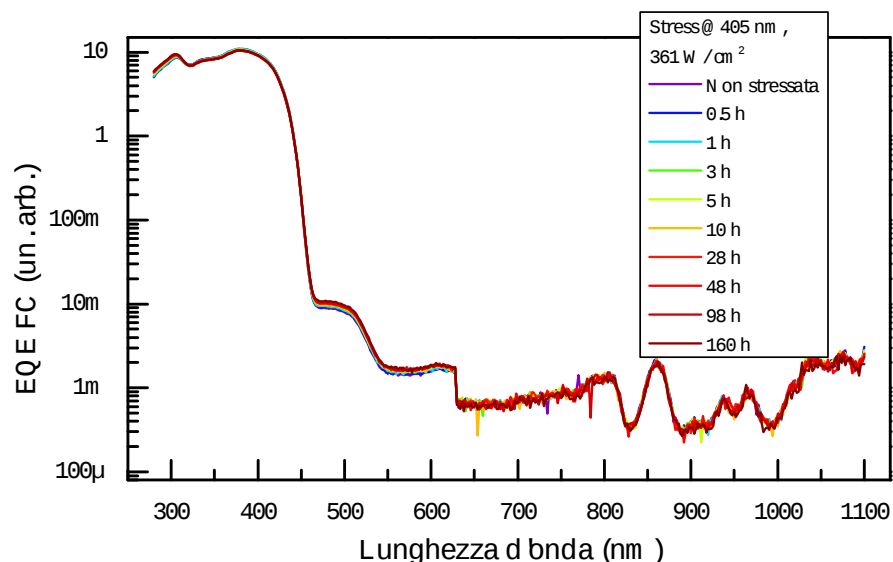


Figura 4.19: Efficienza quantica esterna della cella R5C4 del dispositivo IEMN 25In15 nel range spettrale di analisi.

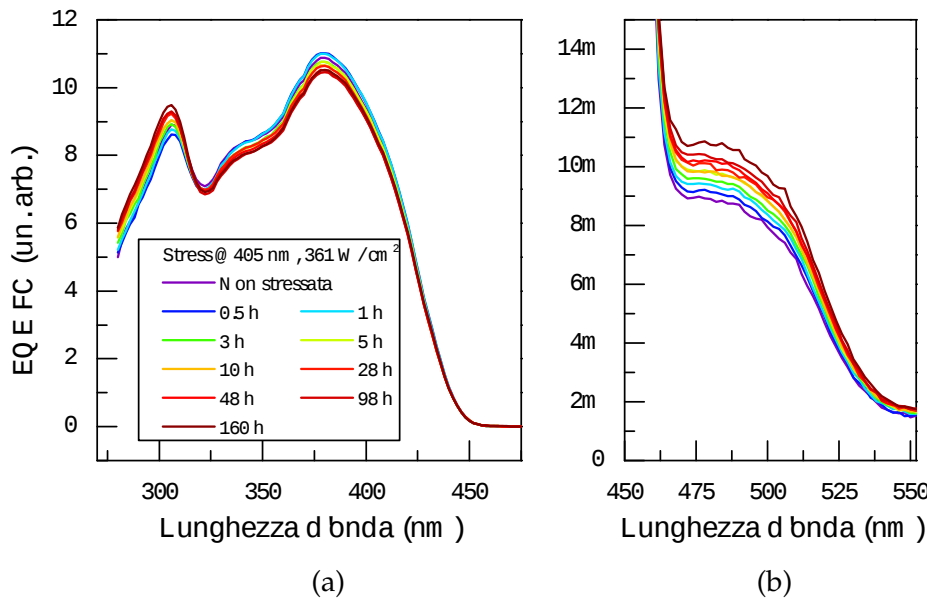


Figura 4.20: Particolare dell'efficienza quantica esterna della cella R5C4 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della lunghezza d'onda incidente nella regione di massima efficienza (a) e nella regione della banda gialla (b).

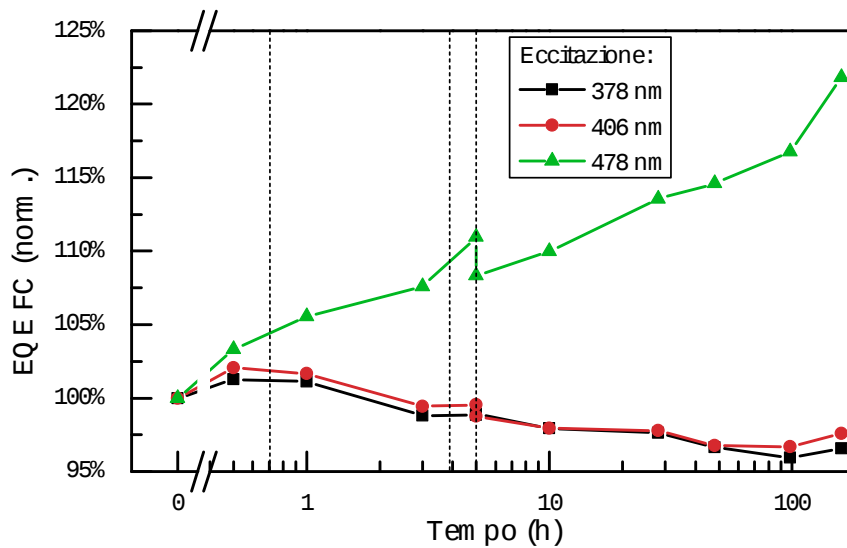


Figura 4.21: Efficienza quantica esterna della cella R5C4 del dispositivo IEMN 25In15 ricavata dalle misure di fotocorrente, normalizzata rispetto al valore con cella non stressata, per alcune lunghezze d'onda di eccitazione durante lo stress. Le righe tratteggiate indicano i punti in cui lo stress è stato interrotto per un lungo periodo.

un periodo di pausa di circa 12 ore. Si evidenzia chiaramente che dopo questo periodo la corrente di cortocircuito cala per le basse illuminazioni e cresce per le alte illuminazioni.

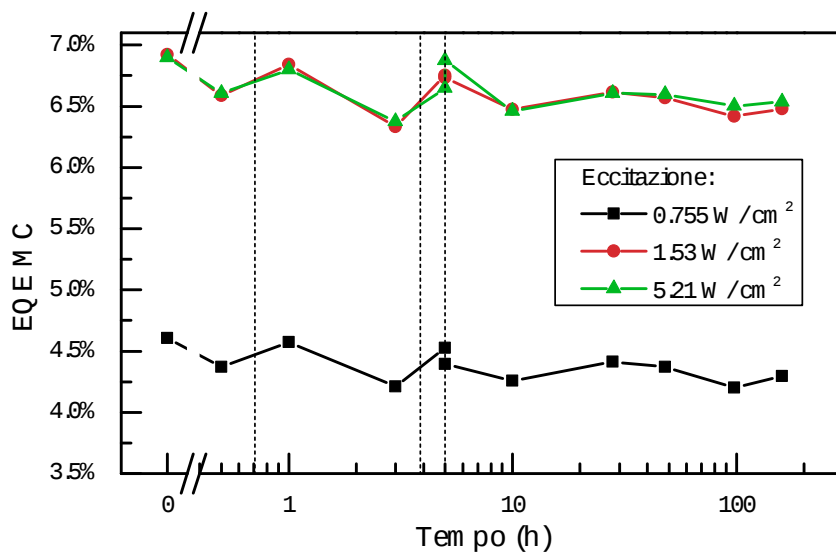


Figura 4.22: Efficienza quantica esterna della cella R5C4 del dispositivo IEMN 25In15 a 405 nm per diverse illuminazioni durante lo stress. Le righe tratteggiate indicano i punti in cui lo stress è stato interrotto per un lungo periodo.

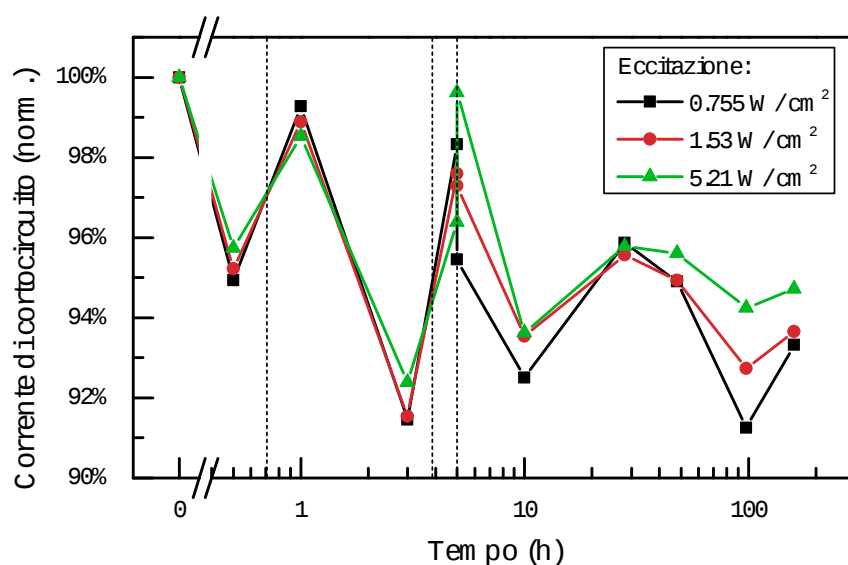


Figura 4.23: Corrente di cortocircuito della cella R5C4 del dispositivo IEMN 25In15, normalizzata al valore iniziale con cella non stressata, misurata durante i vari step dello stress per diverse intensità di illuminazione. Le righe tratteggiate indicano i punti in cui lo stress è stato interrotto per un lungo periodo.

Analizzando la tensione di circuito aperto si nota invece come vi sia un andamento decrescente ben stabilizzato in tutti gli step, eccetto che che negli ultimi step per tempi lunghi. Si denota quindi una cinetica di degrado in cui vi è inizialmente un calo della tensione di circuito aperto, seguito poi da un suo aumento. Il calo della tensione di circuito aperto è legato all'aumento dei livelli profondi all'interno delle buche quantiche per via

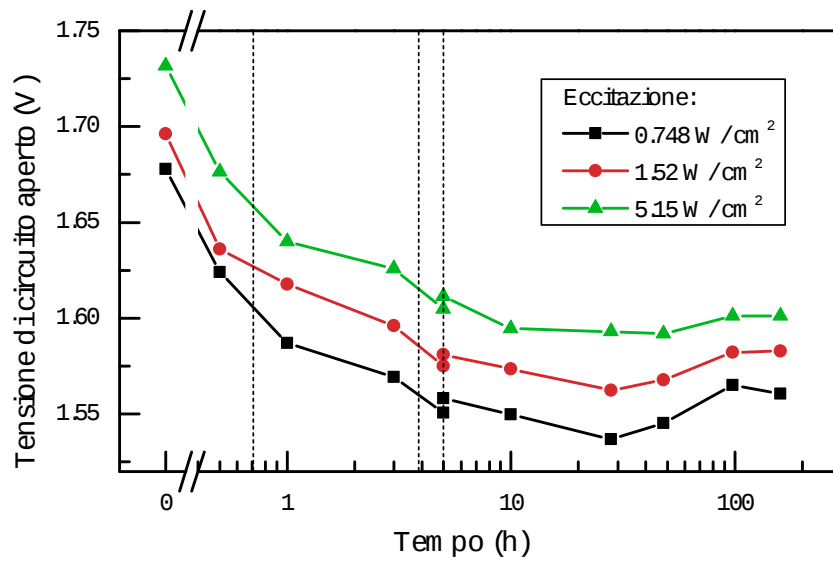


Figura 4.24: Tensione di circuito aperto della cella R5C4 del dispositivo IEMN 25In15 misurata durante i vari step dello stress per diverse intensità di illuminazione. Le righe tratteggiate indicano i punti in cui lo stress è stato interrotto per un lungo periodo.

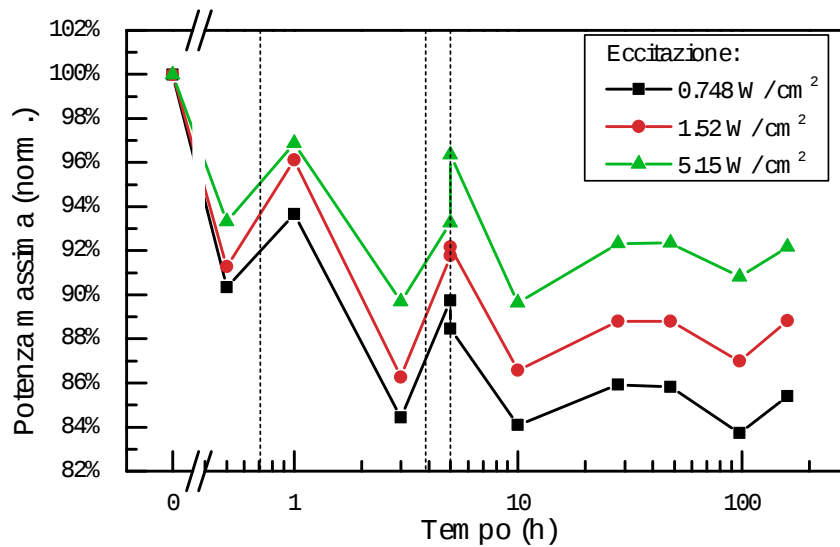


Figura 4.25: Potenza massima erogata dalla cella R5C4 del dispositivo IEMN 25In15, normalizzata al valore iniziale con cella non stressata, misurata durante i vari step dello stress per diverse intensità di illuminazione. Le righe tratteggiate indicano i punti in cui lo stress è stato interrotto per un lungo periodo.

del degrado oppure all'attivazione del drogante, mentre il suo aumento può essere legato alla generazione di difetti nelle barriere delle buche quantiche stesse. Poiché le cinetiche di generazione dei difetti sono diverse, si ha questa variazione della tensione di circuito aperto nel tempo.

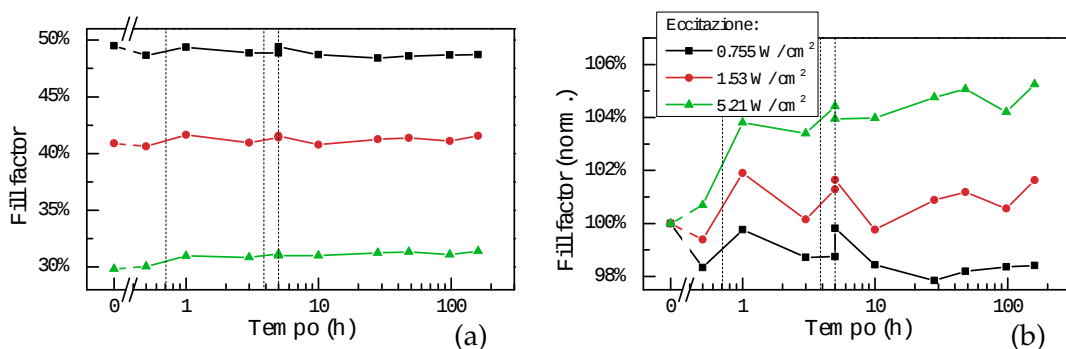


Figura 4.26: Fill factor (a) e fill factor normalizzato al valore iniziale con cella non stressata (b) della cella R5C4 del dispositivo IEMN 25In15 per varie illuminazioni ai vari step di stress. Le righe tratteggiate indicano i punti in cui lo stress è stato interrotto per un lungo periodo.

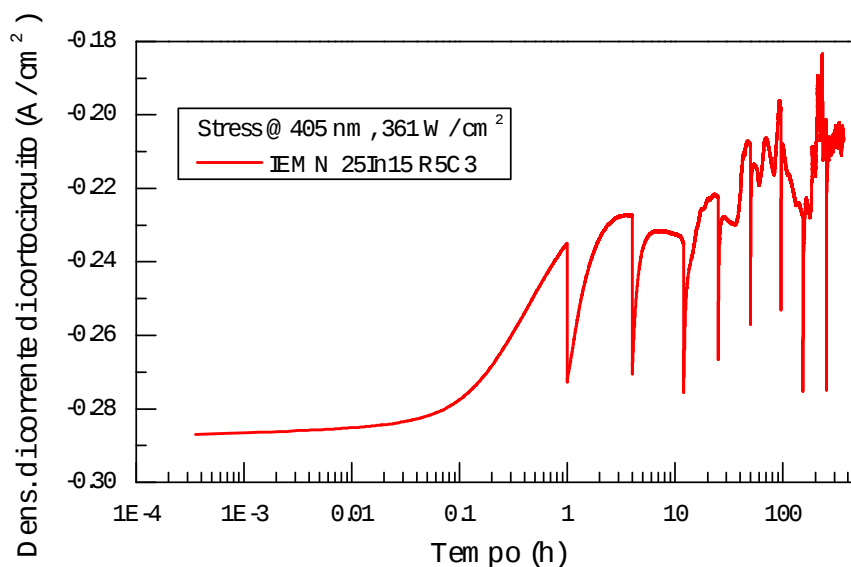


Figura 4.27: Corrente di cortocircuito della cella R5C3 del dispositivo IEMN 25In15 durante lo stress.

L'andamento della potenza massima erogabile dal dispositivo (intesa come prodotto corrente-tensione) è non dissimile da quella della corrente di cortocircuito, segno che la variazione della potenza erogabile dalla cella è dipendente dagli stessi processi fisici responsabili dell'andamento della corrente di cortocircuito. Il fill factor, concordemente a quanto visto nello step stress, cala per intensità di eccitazione maggiori, e si denota un lieve aumento per tempi di stress più lunghi.

R5C3

Lo stress sulla cella R5C3 è stato compiuto con la stessa illuminazione della cella R5C4, ma effettuando solamente le caratterizzazioni voltamperometriche al buio e nelle stesse condizioni di illuminazione della cella precedente, senza la misura di fotocorrente. Que-

sto ha consentito di ridurre i tempi tra la fine dello step di stress precedente e l'inizio dello step di stress successivo a circa 30 minuti, in modo tale da poter analizzare le variazioni delle caratteristiche della cella con una minima influenza da parte di eventuali fenomeni di recupero del materiale.

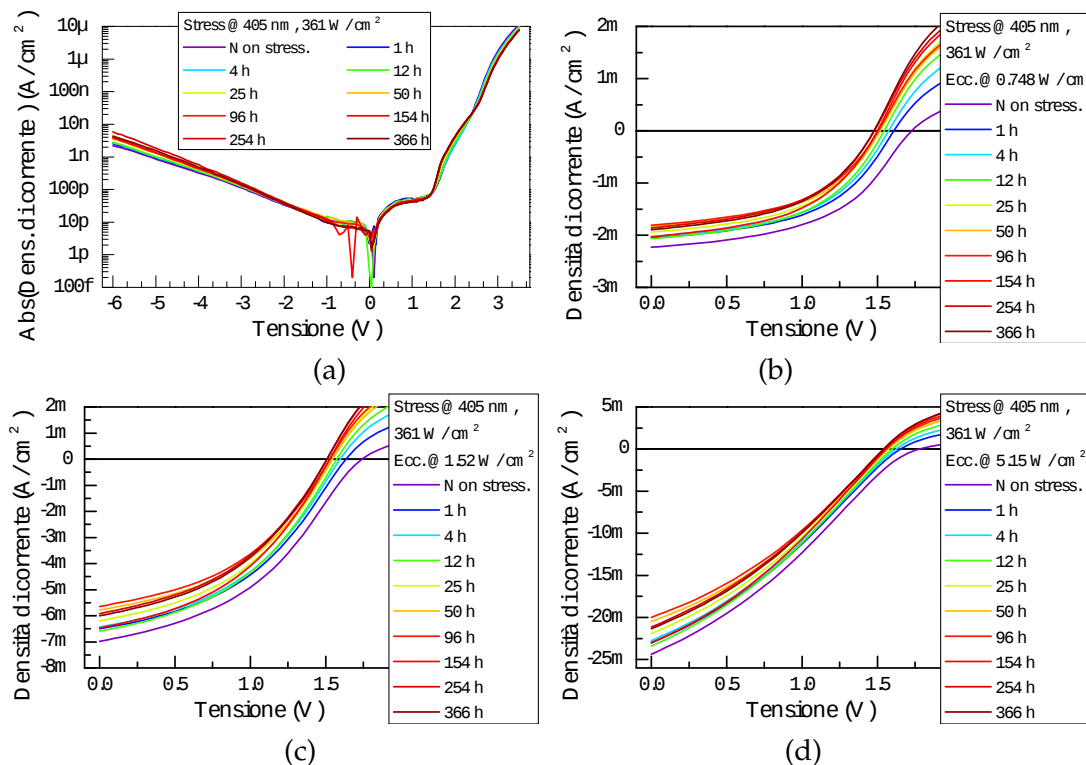


Figura 4.28: Caratteristica tensione-corrente della cella R5C3 del dispositivo IEMN 25In15 non illuminata (a) e illuminata (b)-(c)-(d) con diverse densità di eccitazione ai vari step dello stress.

Nel grafico di figura 4.27 è riportato l'andamento della corrente di cortocircuito durante lo stress. Confrontando questo grafico con l'analogo di figura 4.17 per la cella R5C4 si nota come vi siano delle variazioni significative della corrente tra il termine di uno step di stress e l'inizio del successivo, ma come queste variazioni siano molto più omogenee tra i vari step per la cella R5C4. Inoltre la corrente di cortocircuito, nel complesso dell'intero stress, mostra un calo che sembra essere non reversibile e dunque dovuto a dei meccanismi di degrado agenti nella cella. Gli ultimi step di stress presentano delle oscillazioni, che è ipotizzabile essere dovute a processi di generazione e annealing di difetti in atto nella cella.

In figura 4.28 in alto a sinistra è presentata la caratteristica tensione-corrente della cella non illuminata. Per quanto riguarda le tensioni dirette, nel corso dello stress si evidenzia un cambiamento della forma della curva. Per ciò che riguarda la tensione inversa si nota un aumento (in valore assoluto) della corrente di buio. È ipotizzabile perciò la creazione di difetti, che dunque hanno come conseguenza l'aumento della corrente di leakage.

Il ruolo dei difetti nei meccanismi di conduzione nei dispositivi optoelettronici è cruciale. Questi non sono importanti solamente nei processi di ricombinazione non radiativa

tipo Shockley-Read-Hall, ma anche nei processi di tunneling assistito da trappole (TAT, *Trap-Assisted Tunneling*) [39]. Questi processi sono importanti sia in condizioni di bias diretto che in condizioni di bias inverso. Per un bias diretto, dunque in presenza di un campo elettrico, la densità di portatori liberi su un livello trappola è incrementata dal tunneling, dunque si ha una crescita della probabilità di emissione in quanto i portatori non hanno bisogno di effettuare un salto termico della barriera. Questi fenomeni di tunneling spiegano [40] l'alto fattore di non idealità η dei diodi LED basati su nitrato di gallio visto nel modello a doppio diodo nella sezione 3.2.1, essendo questo un materiale ricco di livelli profondi.

Per quanto riguarda la condizione di bias inverso, anche in questo caso è possibile dare una spiegazione basata su processi assistiti da trappole [41]. Si assume che il contributo del drift-diffusione e dei processi di ricombinazione Sah-Noyce-Shockley siano trascurabili per la corrente inversa, il che è plausibile per semiconduttori a elevata band-gap come il nitrato di gallio, per i quali la concentrazione di portatori e il tasso di generazione di elettroni e lacune è trascurabile in condizioni di bias inverso. Con queste ipotesi è possibile dire che i percorsi di leakage possono essere collocati lungo le giunzioni tra i vari materiali che costituiscono la cella, ricche di difetti e dunque di livelli profondi. In queste condizioni è possibile sfruttare un modello di conduzione proposto da Mott e Hill, secondo il quale la conduzione è dovuta al salto degli elettroni tra i diversi stati trappola. Questo modello assume la presenza di diversi stati trappola a differenti energie E_T , con una densità di stati ρ data da una distribuzione esponenziale:

$$\rho = D_T \exp\left(\frac{-|E - E_T|}{U}\right) \quad (4.4)$$

In cui D_T è la densità di stati trappola all'energia della trappola di partenza e U è l'energia caratteristica della distribuzione. Gli elettroni pertanto possono saltare da una trappola iniziale ad altre trappole a distanza R in un range di energia E_T . Per questo motivo questo meccanismo è chiamato *Variable Range Hopping* (VRH) ed è incrementato in presenza di un debole campo elettrico. Per campi elettrici forti ($> 10^5$ V/m) il potenziale che descrive gli stati trappola, che solitamente può essere considerato coulombiano, viene deformato: l'altezza della barriera di potenziale si abbassa e il suo spessore diminuisce. In questo caso vi sono due ulteriori meccanismi di salto tra livelli trappola: quando questo è dovuto all'abbassamento della barriera di potenziale si ha l'effetto Poole-Frenkel, mentre quando è dovuto alla riduzione dello spessore della barriera si ha il tunneling assistito da fononi.

Questi meccanismi pertanto spiegano l'aumento della corrente di leakage osservata durante lo stress mediante la generazione di nuovi difetti e dunque l'aumento di stati disponibili al salto dei portatori mediante i livelli trappola, nonché la variazione della corrente diretta osservata.

Nei rimanenti grafici della figure 4.28 sono presentate le curve tensione-corrente con cella illuminata a diverse intensità luminose. In questi grafici si evidenzia un andamento decrescente per quanto riguarda la tensione di circuito aperto in tutte le condizioni di illuminazione, mentre per ciò che riguarda la corrente di cortocircuito vale un discorso analogo a quanto fatto per la cella R5C4: l'andamento generale è quello di una diminuzione (in valore assoluto) della corrente di cortocircuito, ma anche in questo caso non è facile trovare una dipendenza chiara tra diminuzione della corrente e tempo di stress crescente,

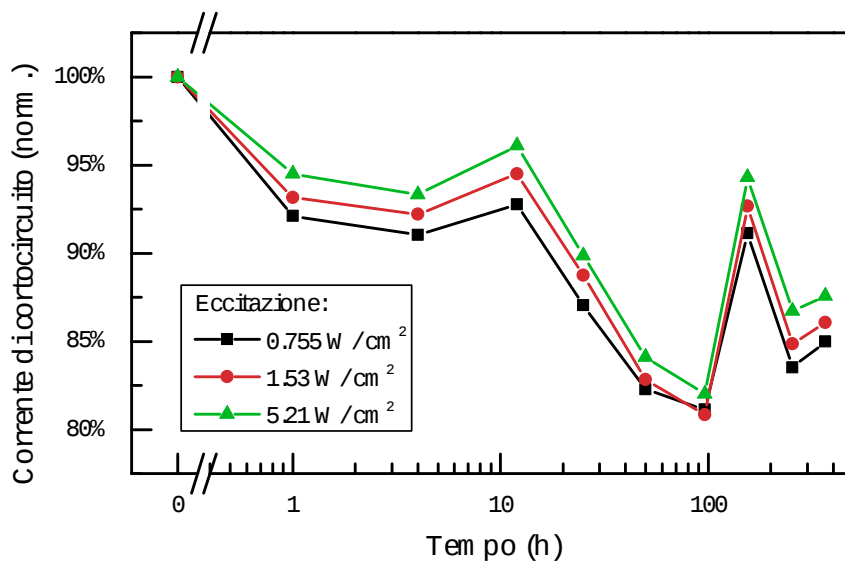


Figura 4.29: Corrente di cortocircuito della cella R5C3 del dispositivo IEMN 25In15, normalizzata al valore iniziale con cella non stressata, misurata durante i vari step dello stress per diverse intensità di illuminazione.

in quanto non si ha un andamento monotono.

Quanto detto per i grafici tensione-corrente è evidenziato dal grafico di figura 4.29, in cui è rappresentata la corrente di cortocircuito, normalizzata al valore iniziale, per i vari step dello stress e per le diverse illuminazioni. Si nota che in generale la corrente decresce, in particolare fino alle 100 ore, mentre in seguito subentrano dei processi per i quali si hanno delle forti variazioni della corrente di cortocircuito. Tra le ipotesi da verificare per questi fenomeni vi sono delle possibili metastabilità del materiale, che si evidenziano al proseguire dello stress, oppure possibili variazioni dovute alla temperatura alla quale il dispositivo viene caratterizzato.

Dal grafico della tensione di circuito aperto in figura 4.30 si nota, come per la cella R5C4, un andamento praticamente monotono al crescere del tempo di stress. Questo supporta ulteriormente l'ipotesi già avanzata di un possibile legame della decrescita della tensione di cortocircuito con processi che coinvolgono il drogante o i contatti.

Per ciò che riguarda la potenza massima erogabile dalla cella, mostrata in figura 4.31 normalizzata al valore con cella non stressata, si conferma un comportamento simile a quello della corrente di cortocircuito. Nuovamente, l'andamento della potenza massima è decrescente, a conferma delle ipotesi già avanzate per la cella R5C4.

In figura 4.32 è mostrata l'efficienza quantica della cella R5C3 per una eccitazione a 405 nm. Come per la cella R5C4, l'efficienza quantica è maggiore per eccitazione più intensa. Si denota un andamento complessivo di calo dell'efficienza quantica per le prime 100 ore di stress, mentre per gli step successivi l'andamento non è di banale interpretazione e potrebbe confermare l'ipotesi di processi metastabili in atto all'interno della cella.

In figura 4.33 è infine illustrato il fill factor calcolato per la cella R5C3. Analogamente ai casi precedenti questo cala per densità di eccitazioni maggiori, mentre si ha una lieve

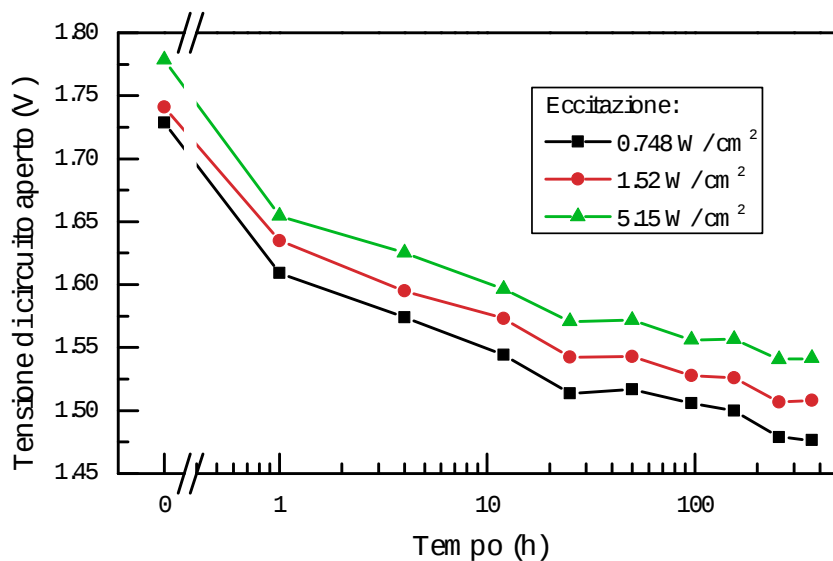


Figura 4.30: Tensione di circuito aperto della cella R5C3 del dispositivo IEMN 25In15 misurata durante i vari step dello stress per diverse intensità di illuminazione.

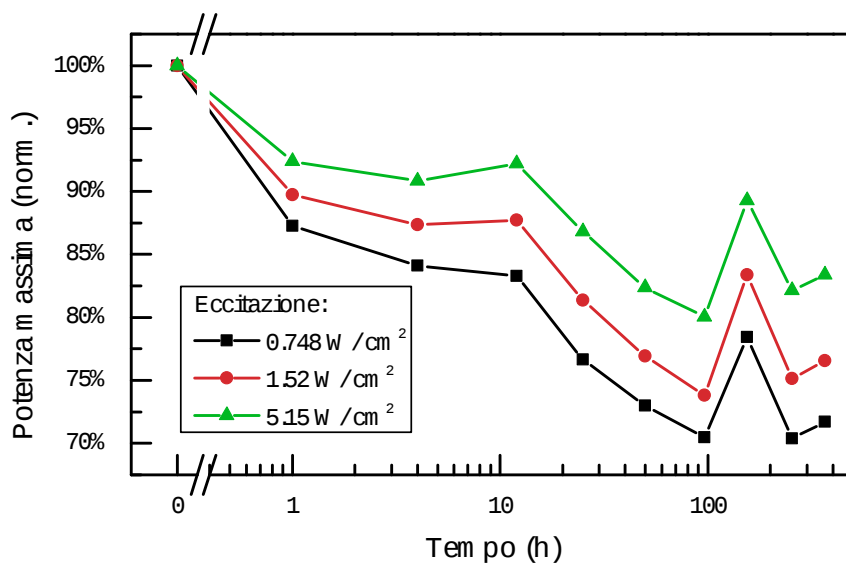


Figura 4.31: Potenza massima erogata dalla cella R5C3 del dispositivo IEMN 25In15, normalizzata al valore iniziale con cella non stressata, misurata durante i vari step dello stress per diverse intensità di illuminazione.

crescita per eccitazioni maggiori e una lieve diminuzione per eccitazioni minori durante lo stress.

4.3.2 Circuito aperto

È stato compiuto uno stress in circuito aperto, ossia con i terminali del dispositivo scollegati, in modo da analizzare l'eventuale degrado fotoindotto. Per ogni step dello stress

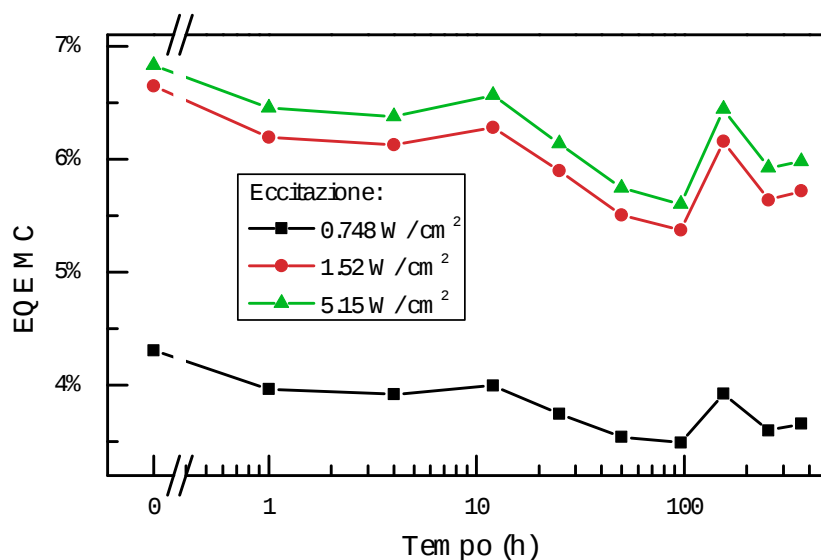


Figura 4.32: Efficienza quantica esterna della cella R5C3 del dispositivo IEMN 25In15, normalizzata al valore iniziale con cella non stressata, misurata durante i vari step dello stress per diverse intensità di illuminazione.

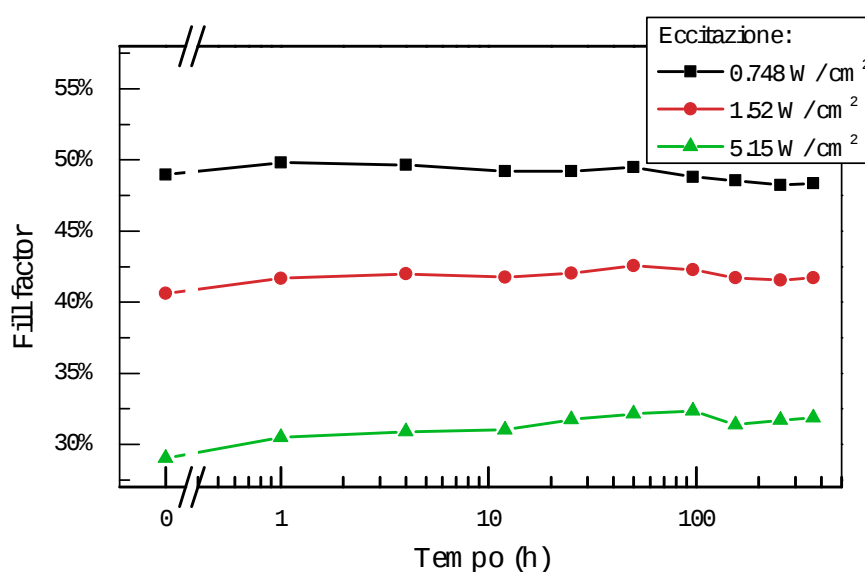


Figura 4.33: Fill factor dalla cella R5C3 del dispositivo IEMN 25In15, normalizzata al valore iniziale con cella non stressata, misurata durante i vari step dello stress per diverse intensità di illuminazione.

sono state compiute le caratterizzazioni $I - V$ con cella al buio e illuminata.

Preliminarmente, è stata svolta una misura mediante termocamera FLIR A35 per analizzare il riscaldamento della cella quando esposta alla luce laser, ottenendo una mappa di temperatura riportata in figura 4.34. L'inerzia termica della cella è molto bassa, raggiungendo una temperatura costante dopo pochi secondi dall'accensione del laser. Questo consente di dire che tutto lo stress svolto sul dispositivo si è svolto a temperatura costan-

te. Per avere dei risultati coerenti le misurazioni al termine dello stress sono state svolte dopo un periodo di circa 15 minuti dallo spegnimento del laser, in modo tale che la cella potesse ritornare alla temperatura ambientale, che è stata controllata mediante un sistema di climatizzazione dell'ambiente e un termometro durante tutta la durata dello stress.

In figura 4.35(a) sono mostrate le misure voltamperometriche della cella non illuminata. Queste appaiono abbastanza concordi a quelle già prese in analisi per gli stress precedenti. Non si evidenzia un particolare cambiamento per polarizzazione inversa, mentre per quel che riguarda la polarizzazione diretta si evidenzia un piccolo cambio di forma della curva corrente-tensione con il procedere dello stress. Inoltre si evidenzia una zona nella regione tra 0 V e 1.5 V nella quale l'andamento sembra oscillare tra due valori, segno della possibile presenza di processi metastabili all'interno della cella.

Nei grafici in figura 4.35(b)-(c)-(d) sono riportate le caratterizzazioni I-V con cella illuminata. Si nota un andamento che è coerente con quello già visto per gli stress in cortocircuito, con una diminuzione della corrente di cortocircuito, in valore assoluto, con il procedere dello stress.

Quanto detto in precedenza si nota anche in figura 4.36. Si evidenzia un calo (in valore assoluto) della corrente di cortocircuito maggiore per densità di illuminazione minori, che è coerente con l'ipotesi di formazione di difetti all'interno del materiale nei quali si ha ricombinazione non radiativa. Essendo questa costante, è più evidente in presenza di basse illuminazioni che di alte illuminazioni.

In figura 4.37 è mostrato l'andamento della tensione a circuito aperto della cella. Contrariamente alle celle precedenti si nota come questa presenti un incremento nei primi step dello stress, seguito da un lieve calo per tempi di stress lunghi, ma le sue variazioni sono pressoché trascurabili rispetto a quelle misurate negli stress in cortocircuito.

La potenza massima erogata dalla cella, mostrata in figura 4.38, presenta un andamento confrontabile con quello della corrente di cortocircuito, confermando ulteriormente l'ipotesi della sua dipendenza dall'incremento di meccanismi di ricombinazione non radiativa che non consentono l'estrazione dei portatori della cella.

Come per gli stress in cortocircuito, il fill factor mostrato in figura 4.39 decresce all'aumentare dell'illuminazione con la quale viene effettuata la caratterizzazione. Durante lo stress, invece, non si apprezza una variazione significativa. L'efficienza quantica esterna mostrata in figura 4.40 mostra, coerentemente con l'andamento della corrente di cortocir-

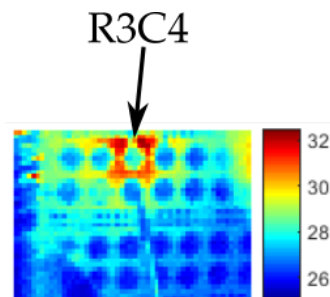


Figura 4.34: Immagine termica del campione illuminato dal laser con intensità 351 W/cm^2 sulla cella R3C4 del dispositivo IEMN 25In15 ad una temperatura. La scala è espressa in $^{\circ}\text{C}$

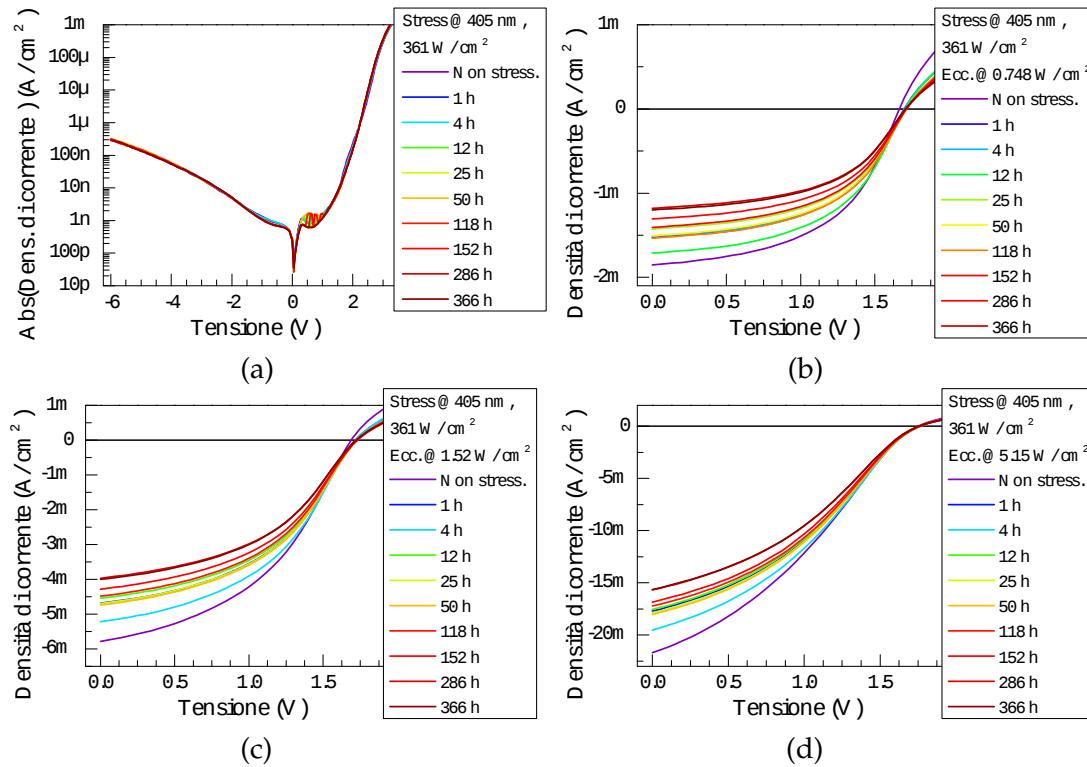


Figura 4.35: Caratteristica tensione-corrente della cella R3C4 del dispositivo IEMN 25In15 non illuminata (a) e illuminata (b)-(c)-(d) con diverse densità di eccitazione ai vari step dello stress.

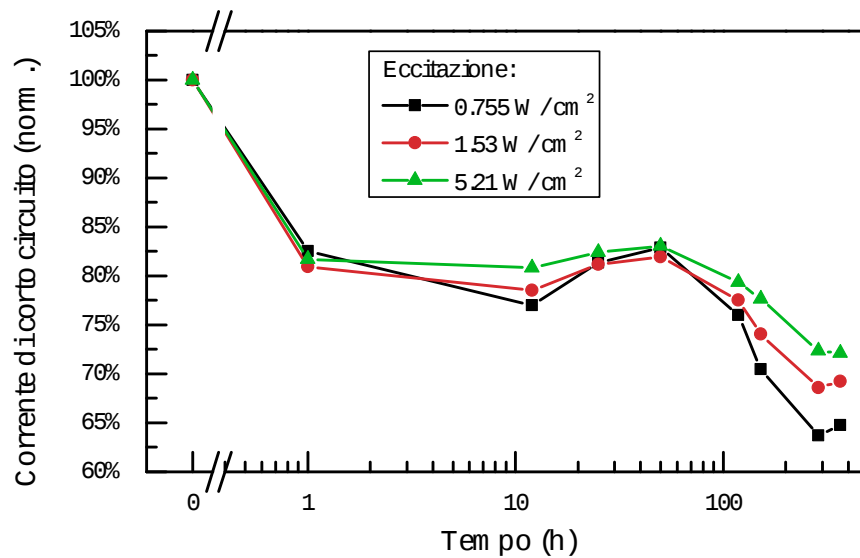


Figura 4.36: Corrente di cortocircuito della cella R3C4 del dispositivo IEMN 25In15, normalizzata al valore iniziale con cella non stressata, misurata durante i vari step dello stress per diverse intensità di illuminazione.

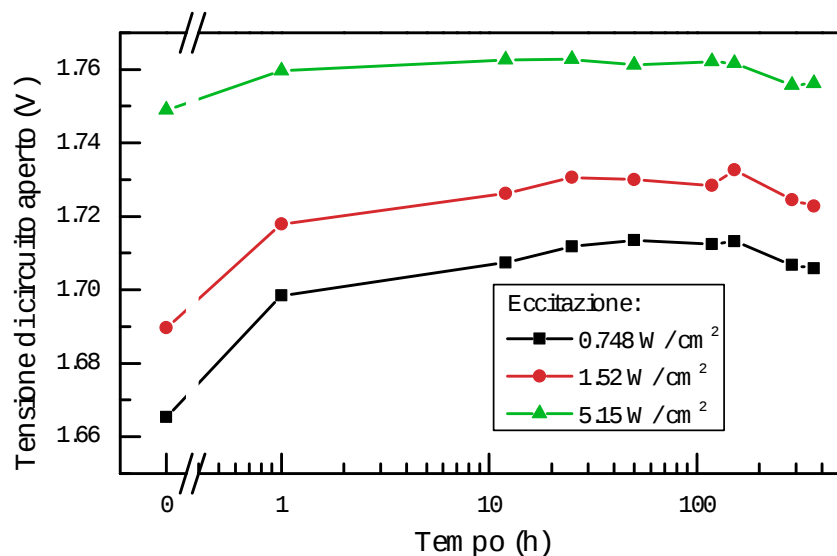


Figura 4.37: Tensione di circuito aperto della cella R3C4 del dispositivo IEMN 25In15 misurata durante i vari step dello stress per diverse intensità di illuminazione.

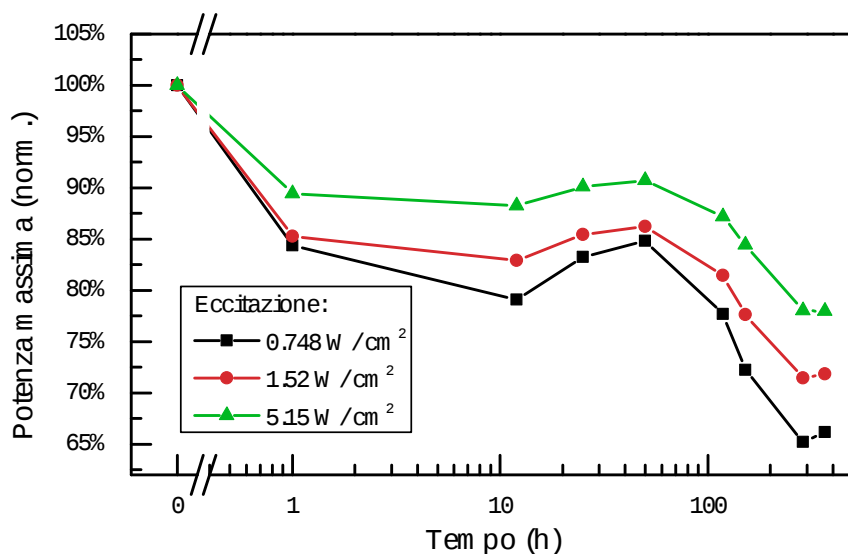


Figura 4.38: Potenza massima erogata dalla cella R3C4 del dispositivo IEMN 25In15, normalizzata al valore iniziale con cella non stressata, misurata durante i vari step dello stress per diverse intensità di illuminazione.

cuito e della potenza massima, un calo durante lo stress. Inoltre, in analogia alle altre celle fin qui analizzate, l'efficienza quantica cresce con l'aumentare della densità di eccitazione con cui viene svolta la caratterizzazione.

Per questo stress è stata svolta anche una caratterizzazione mediante fotoluminescenza risolta spazialmente e spettralmente. Le celle sono state analizzate prima e dopo lo stress mediante una eccitazione a 405 nm. È stato utilizzato un diodo laser analogo a quello utilizzato per le caratterizzazioni I-V e per gli stress, controllato dallo stesso controller. Il fa-

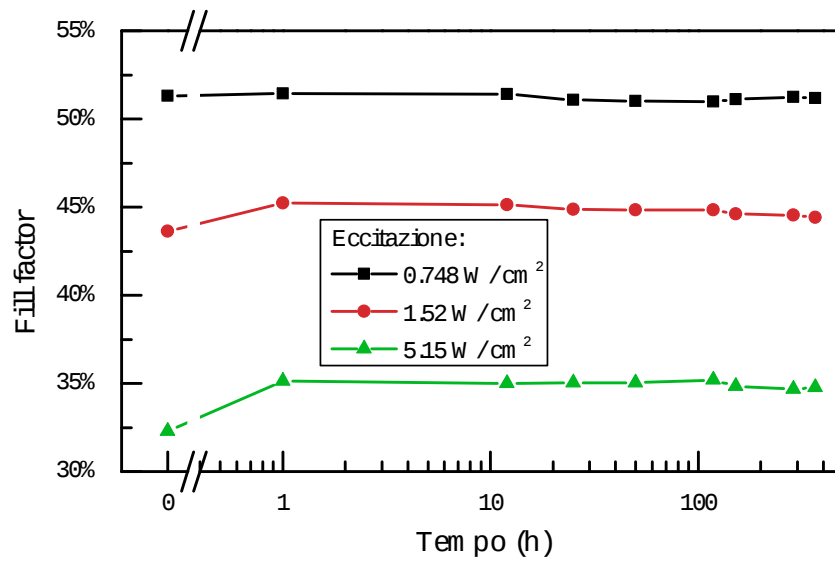


Figura 4.39: Fill factor della cella R3C4 del dispositivo IEMN 25In15 per varie illuminazioni ai vari step di stress.

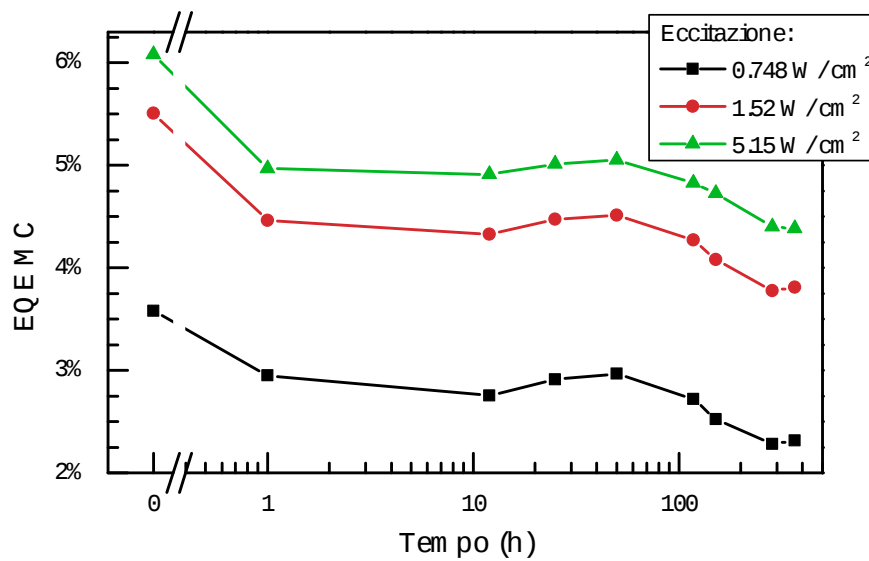


Figura 4.40: Efficienza quantica esterna della cella R3C4 del dispositivo IEMN 25In15 a 405 nm per varie illuminazioni.

scio laser passa mediante un filtro passa-banda Thorlabs FB400-40 con $\lambda_{\text{centr}} = (400 \pm 8)$ nm, FWHM = (40 ± 8) nm e OD > 5 al di fuori di questa regione che consente di filtrare le componenti del laser eventualmente emesse nella regione spettrale di analisi. Il fascio laser viene quindi diffuso e omogeneizzato sulla superficie del campione mediante un diffusore. La raccolta dell'emissione di fotoluminescenza viene effettuata mediante un microscopio Mitutoyo MF-U con ottica Mitutoyo M plan apo 2×. L'immagine così raccolta viene monocromata mediante un filtro LCD passa banda CRI Varispec VIS, con FWHM = 7 nm e focalizzata su un sensore CCD Andor Luca S. In questo modo è possibile variare la lun-

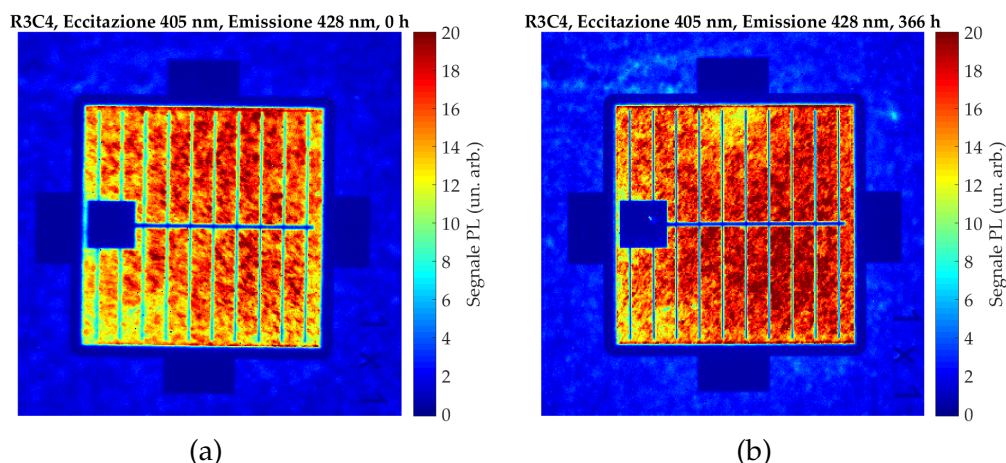


Figura 4.41: Mappa di fotoluminescenza della cella R3C4 del dispositivo IEMN 25In15 prima dello stress (a) e dopo lo stress di 366 ore (b) con una eccitazione a 405 nm ed emissione a 428 nm.

ghazza d'onda di emissione in analisi mediante il filtro LCD ed acquisire delle immagini di fotoluminescenza, spazialmente e spettralmente risolte, del campione. Prima di acquisire le immagini di fotoluminescenza viene effettuata una misura di buio lungo tutto lo spettro per eliminare eventuali pixel difettosi della fotocamera e annullare contributi di rumore luminoso esterni.

Nel caso della cella R3C4 sono state compiute le misure prima dello stress e dopo 366 ore di stress. L'analisi è stata compiuta in emissione da 420 nm a 650 nm con passo di 1 nm. In figura 4.42 è mostrata l'emissione di fotoluminescenza da parte della cella, normalizzata per l'area della cella stessa, per le diverse lunghezze d'onda di emissione. Dall'emissione della cella è stato sottratto il fondo di un'area del campione non attiva, in modo da compensare eventuali variazioni delle condizioni sperimentali. Il picco di fotoluminescenza si ha per 428 nm, mentre si ha una lieve crescita del segnale intorno ai 600 nm. Le fluttuazioni che si osservano intorno ai 550 nm e ai 575 nm sono probabilmente dovute alla fotoluminescenza del materiale che supporta la cella, e sono state sottratte insieme al fondo. Dall'analisi del grafico emerge un piccolo aumento dell'emissione di fotoluminescenza intorno al picco a 428 nm.

Dalle mappe spaziali di fotoluminescenza prese a 428 nm, ossia al massimo di emissione, mostrate in figura 4.41 si nota come vi sia una variazione nella distribuzione spaziale dell'emissione di fotoluminescenza prima e dopo lo stress. I due grafici non sono confrontabili in valore assoluto, in quanto potrebbero esservi delle differenze a livello di set-up sperimentale, ma si può notare comunque una ridistribuzione spaziale dell'emissione di fotoluminescenza al termine dello stress.

Quanto visto nello stress in condizione di circuito aperto non permette di fare affermazioni certe sul degrado otticamente indotto, ma lascia aperte delle ipotesi che si potranno verificare mediante ulteriori indagini condotte dopo miglioramenti del set-up sperimentale.

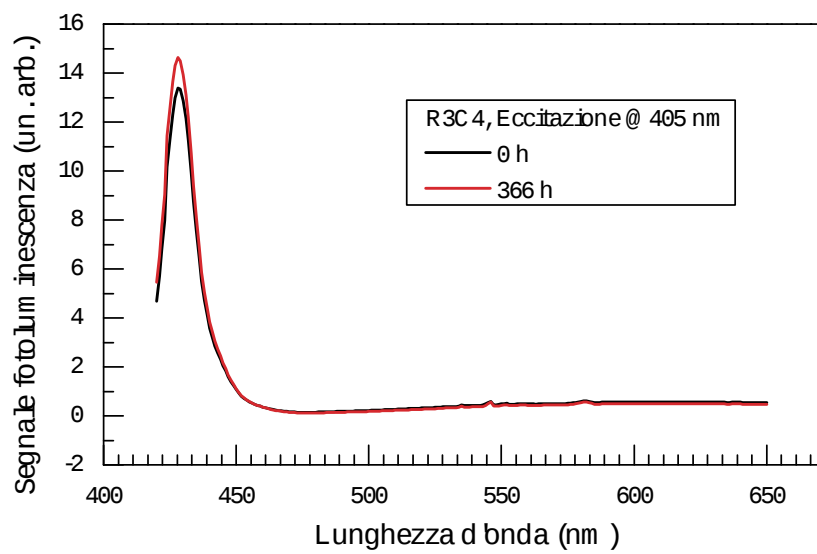


Figura 4.42: Integrale dell'emissione di fotoluminescenza normalizzato rispetto all'area della cella in funzione della lunghezza d'onda di emissione per la cella R3C4 del dispositivo IEMN 25In15 prima e dopo lo stress di 366 ore per una eccitazione a 405 nm.

Capitolo 5

Analisi dell'efficienza

In questo capitolo verrà analizzato come l'efficienza e i parametri di funzionamento delle celle vengano influenzati da diversi fattori. Per fare ciò è stata utilizzata la cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15, che è stata caratterizzata al variare di diversi parametri quali la temperatura, l'intensità del fascio, la sua distribuzione spaziale, i trattamenti superficiali e la lunghezza d'onda del fascio laser.

In particolare, per la caratterizzazione voltamperometrica con cella illuminata sono stati utilizzati i valori di eccitazioni già adoperati per lo stress test (ossia 0.748 W/cm^2 , 1.52 W/cm^2 e 5.15 W/cm^2). In aggiunta a questi valori di eccitazione sono state utilizzate intensità più basse ($42.6 \mu\text{W/cm}^2$, $104 \mu\text{W/cm}^2$, $293 \mu\text{W/cm}^2$, 1.39 mW/cm^2 , 4.06 mW/cm^2 e 9.47 mW/cm^2) per valutare le caratteristiche del dispositivo anche in condizioni di bassa eccitazione. Queste intensità sono state ottenute utilizzando lo stesso diodo laser con una corrente inferiore alla corrente di soglia. Poiché il sistema di feedback della potenza ottica è ottimizzato per intensità superiori, le misure alle intensità più basse sono state compiute pilotando il diodo laser a corrente costante invece che a potenza ottica costante. Utilizzando correnti molto basse, il degrado del diodo è pressoché nullo e comunque trascurabile per le caratterizzazioni.

Il fascio laser è stato caratterizzato sia in potenza che spazialmente in modo analogo a quanto fatto per i tre valori di potenza più alti: la potenza ottica è stata misurata mediante un fotodiodo calibrato Thorlabs S130VC, mentre il profilo spaziale del fascio è stato ottenuto mediante misure dell'immagine del fascio su una superficie di dimensioni note. Questo aspetto è critico in quanto il diodo laser è stato usato sotto la soglia di funzionamento come laser, ossia di fatto come un LED: questo comporta di fatto la perdita di collimazione del fascio, dunque la potenza ottica incidente sul fotodiodo non corrisponde più alla potenza totale emessa dal diodo ma solamente ad una sua porzione. Grazie alla conoscenza del profilo spaziale del fascio è così possibile stimare l'effettiva intensità luminosa incidente sull'area della cella in esame.

5.1 Temperatura

La caratterizzazione in temperatura è stata compiuta ponendo il dispositivo su un riscaldatore ceramico Thorlabs HT24S pilotato da un controller Thorlabs TC200-EC. In questo modo è stato possibile ottenere un controllo della temperatura con una stabilità di $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Le misure sono state compiute alle temperature di $35 \text{ }^\circ\text{C}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e $65 \text{ }^\circ\text{C}$.

La cella è stata caratterizzata sia mediante misure voltamperometriche, sia al buio che illuminate, sia mediante la spettroscopia in fotocorrente per analizzare l'efficienza quantica del dispositivo nel range 280 ÷ 1100 nm.

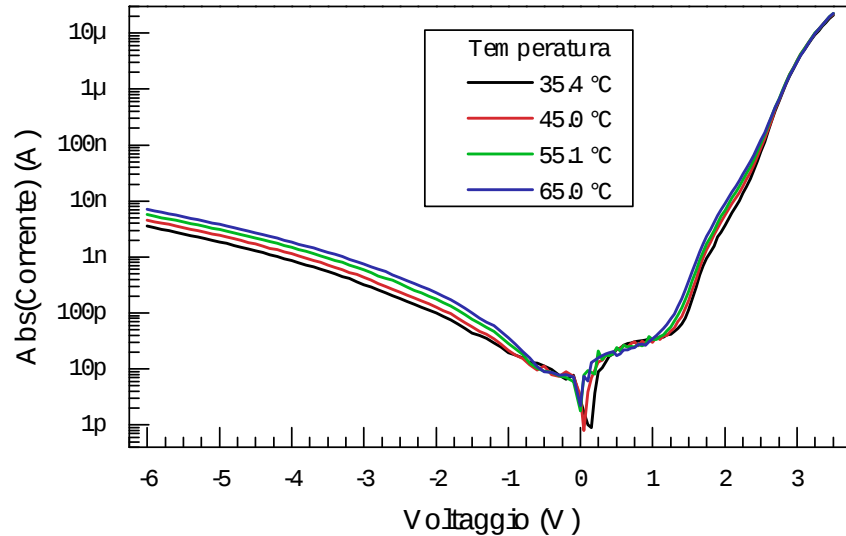


Figura 5.1: Valore assoluto della caratteristica corrente-tensione della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 non illuminata a diverse temperature.

Dalla figura 5.1 si nota come la caratteristica tensione-corrente della cella non illuminata dipenda dalla temperatura. In particolare, al crescere della temperatura la corrente inversa aumenta in valore assoluto. Questo fatto è dovuto all'aumento del contributo della corrente data dal tunneling assistito da fononi.

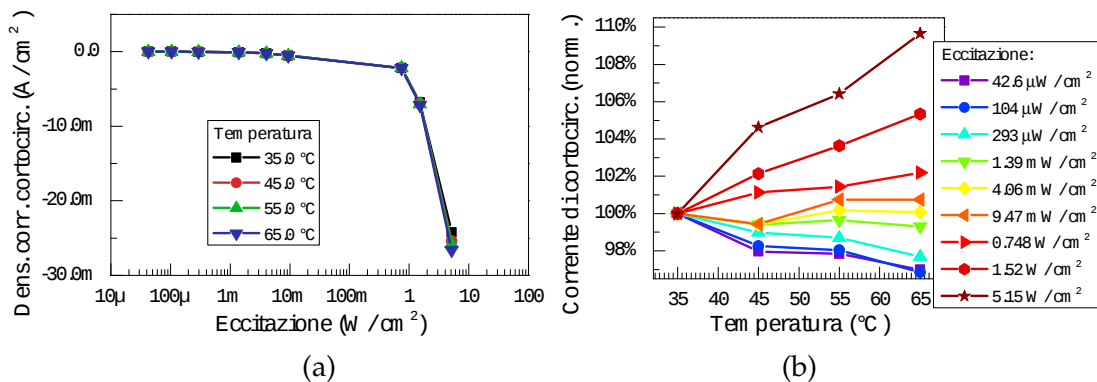


Figura 5.2: Corrente di cortocircuito della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della densità di eccitazione per diverse temperature (a) e della temperatura, normalizzata rispetto al valore a temperatura più bassa, per diverse densità di eccitazione (b).

Nei grafici in figura 5.2 è mostrato l'andamento della corrente di cortocircuito nelle varie condizioni sperimentali. Per quanto riguarda la corrente di cortocircuito in funzione della densità di eccitazione si nota l'ovvia dipendenza della corrente di cortocircuito

dalla densità di eccitazione. È più utile analizzare la corrente di cortocircuito in funzione della temperatura per le diverse densità di eccitazione: si nota come, rispetto al valore di temperatura più basso, questa decresca per densità di eccitazione più basse e cresca per densità di eccitazione più alte.

Questo fenomeno può essere spiegato analizzando la dipendenza dalla temperatura dei fenomeni che causano la perdita di portatori fotogenerati all'interno delle buche quantiche oppure consentono l'estrazione di questi dalle buche e di conseguenza la generazione della corrente che scorre all'interno della cella. I meccanismi di ricombinazione dei portatori (radiativa o non radiativa) fanno perdere portatori generati all'interno delle buche, mentre l'estrazione dei portatori è possibile mediante l'emissione termoionica oppure il tunneling attraverso le barriere [42]. È possibile formulare questo sotto forma di un tempo di vita:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} + \frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_{TE}} \quad (5.1)$$

Dove τ_R e τ_{NR} sono i tempi di vita per ricombinazione rispettivamente radiativa e non radiativa, τ_T è il tempo di vita per il tunneling e τ_{TE} è il tempo di vita per l'emissione termoionica. Il tempo di vita per ricombinazione radiativa è dipendente dall'overlap tra funzioni d'onda di elettroni e lacune [43]:

$$\frac{1}{\tau_R} \propto \sum_{n,n'} \left[|\langle \varphi_{en} | \varphi_{hn'} \rangle|^2 \int g_{\text{rid}}(E) f_c (1 - f_v) E dE \right] \quad (5.2)$$

Dove si somma su tutti i livelli di elettroni e lacune all'interno della buca quantica. La quantità $\langle \varphi_{en} | \varphi_{hn'} \rangle$ è l'integrale di overlap tra elettroni e lacune (assunto indipendente dall'energia), g_{rid} è la densità di stati ridotta, f_c e f_v sono le occupazioni rispettivamente di banda di conduzione e di valenza. All'aumentare della temperatura il tempo di vita radiativo aumenta per via della diffusione dei portatori all'interno delle bande e della diminuzione dell'overlap tra elettroni e lacune.

Il tempo di vita per ricombinazione non radiativa è principalmente dato dal tempo di vita del processo Shockley-Read-Hall (SRH) di ricombinazione mediante livelli profondi. Per un materiale intrinseco, assumendo di catturare elettroni e lacune con lo stesso tasso si trova [44]:

$$\frac{1}{\tau_{NR}} = N_T v_n \sigma_n \left[1 + \cosh \left(\frac{E_T - E_{Fi}}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (5.3)$$

Dove E_{Fi} è il livello di Fermi intrinseco, v_n è la velocità termica degli elettroni, σ_n è la sezione d'urto di cattura delle trappole e N_T è la concentrazione di livelli profondi.

Il tempo di vita per emissione termoionica τ_{TE} è determinato principalmente dall'altezza della barriera e si può descrivere mediante la formula [45]:

$$\frac{1}{(\tau_E)_i} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m_i L_w^2} \right) \exp \left(-\frac{H_i(F)}{k_B T} \right) \quad i = e, h \quad (5.4)$$

Dove il pedice i tiene in considerazione il fatto che le grandezze possono essere diverse per elettroni e lacune. k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura, m_i è la massa efficace all'interno della buca quantica, L_w è la larghezza della buca e $H_i(F)$ è l'altezza di

barriera dipendente dal campo elettrico F data da:

$$H_i(F) = Q_i \Delta E_g - E_i^{(n)} - |e| \frac{FL_w}{2} \quad (5.5)$$

Dove Q_e/Q_h è il rapporto tra le discontinuità tra banda di conduzione e di valenza, con $Q_e + Q_h = 1$, ΔE_g è la differenza di energy gap tra materiale di barriera e buche quantiche ed $E_i^{(n)}$ è l'energia dell' n -esima sottobanda relativa al centro della buca. All'aumentare del campo elettrico dunque l'altezza efficace della barriera cala e l'emissione termoionica aumenta.

La probabilità di tunneling è determinata dalla probabilità di una particella di passare attraverso una barriera finita di potenziale. Il tempo caratteristico di tunneling esprimibile in funzione di un prodotto delle frequenza di collisione sulla barriera e della probabilità di tunneling [46]:

$$\frac{1}{(\tau_T)_i} = \frac{n\hbar\pi}{2L_w^2 m_i} \exp\left(-\frac{2L_b \sqrt{2m_{b,i} H'_i(F)}}{\hbar}\right) \quad i = e, h \quad (5.6)$$

Dove L_b è lo spessore della barriera e $m_{b,i}$ è la massa efficace all'interno della barriera. Questa formula tiene in considerazione solamente la trasmissione attraverso una sola barriera, che risulta essere il caso limite per barriere multiple in presenza di un alto campo. Per quanto riguarda $H'_i(F)$ è possibile considerare la stessa forma dell'equazione 5.5 sostituendo $L_w + L_b$ a L_w .

In condizione di bassa eccitazione le buche quantiche sono scarsamente popolate, pertanto l'altezza di barriera efficace $H(F)$ è elevata e l'escape termoionico è depresso dall'esponenziale. Un aumento della temperatura favorisce invece la ricombinazione non radiativa, diminuendone il tempo di vita e sfavorendo l'estrazione dei portatori dalle buche. In condizioni di alta eccitazione le buche quantiche sono piene, dunque l'altezza di barriera efficace è ridotta e l'aumento della temperatura favorisce la riduzione del tempo di vita per emissione termoionica, che diventa relativamente maggiore della ricombinazione non radiativa. Di conseguenza viene incrementata l'estrazione dei portatori dalle buche e la corrente di cortocircuito della cella.

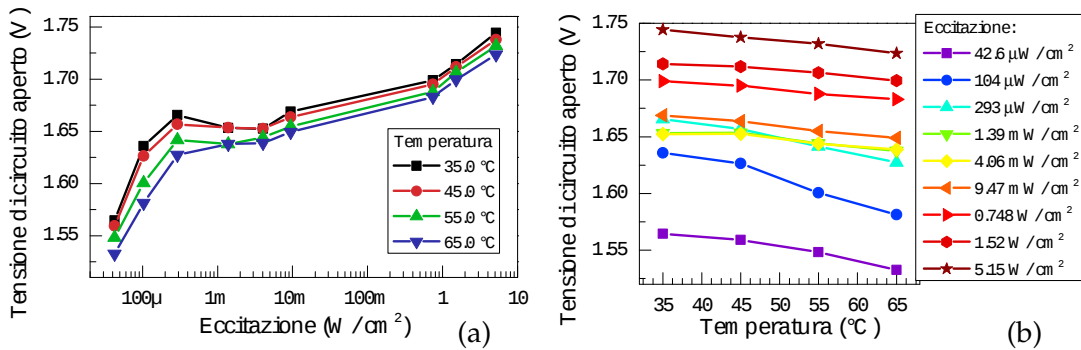


Figura 5.3: Tensione di circuito aperto della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della densità di eccitazione (a) e della temperatura (b).

Nel grafico in figura 5.3(a) è mostrata la tensione di circuito aperto della cella per differenti densità di eccitazione e diverse temperature. L'andamento di questo parametro è crescente per eccitazioni maggiori, e inoltre si registra una decrescita della tensione di circuito aperto all'aumentare della temperatura. Questo fenomeno risulta ancora più evidente andando a graficare la tensione di circuito aperto in funzione della temperatura per le diverse densità di eccitazione, in figura 5.3(b).

La decrescita della tensione di circuito aperto all'aumentare della temperatura può essere spiegato con la riduzione del band gap del materiale all'aumentare della temperatura [17]. Nell'ipotesi di una giunzione p-n ideale la tensione di circuito aperto è data dal potenziale di built-in [30]:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{n_e n_h}{n_i^2} \right) \quad (5.7)$$

Dove k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura, e è la carica dell'elettrone, n_e e n_h sono rispettivamente la concentrazione di elettroni e lacune, mentre n_i è la loro concentrazione intrinseca. La dipendenza dalla temperatura si trova derivando rispetto ad essa:

$$\frac{dV_{oc}}{dT} = \frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{n_e n_h}{n_i^2} \right) + \frac{k_B T}{e} \left[\frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dT} + \frac{1}{n_h} \frac{dn_h}{dT} - \frac{1}{n_i^2} \frac{d(n_i^2)}{dT} \right] \quad (5.8)$$

Ricordando l'espressione per n_i^2 si trova che la sua dipendenza dalla temperatura è:

$$n_i^2 = N_c N_v \exp \left(-\frac{E_g}{k_B T} \right) \rightarrow \frac{d(n_i^2)}{dT} = \frac{E_g}{k_B T^2} n_i^2 \quad (5.9)$$

La dipendenza di V_{oc} dalla temperatura risulta essere:

$$\frac{dV_{oc}}{dT} = \frac{V_{oc} - E_g/e}{T} + \frac{k_B T}{e} \left[\frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dT} + \frac{1}{n_h} \frac{dn_h}{dT} \right] \quad (5.10)$$

La dipendenza della temperatura è dovuta principalmente dal primo termine di questa espressione. Considerando l'energy gap del InGaN $E_g \sim 3$, ad una temperatura di $35^\circ\text{C} \approx 308\text{ K}$ con una $V_{oc} \sim 1.75\text{ V}$ si trova $dV_{oc}/dT \approx -5.8\text{ mV/K}$, dunque per un $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ si trova un $\Delta V \approx -0.17\text{ V}$, coerente con quanto osservato. Dai dati sperimentali si trova che in realtà la diminuzione è molto più modesta, pari a circa 0.025 V . Questo è dovuto al fatto che il modello qui utilizzato è strettamente valido per una giunzione p-n, mentre qui è applicato al caso di una struttura molto più complessa, non tenendo peraltro in considerazione i campi di polarizzazione interni che insorgono per via dello strain del materiale e la sua piezoelettricità. L'idea della diminuzione della tensione di circuito aperto per via della decrescita del band gap si dimostra giusta, ma per una sua corretta stima quantitativa è necessario migliorare il modello nel caso della struttura a buche quantiche multiple oppure utilizzare un approccio di tipo simulativo per determinare i campi elettrici interni alla struttura.

L'aumento della tensione di circuito aperto della cella al crescere dell'eccitazione è spiegabile notando che questa definisce la differenza tra le energie di Fermi alle quali il tasso di ricombinazione totale all'interno della cella eguaglia il tasso totale di generazione,

definito dalla corrente di fotoni assorbiti $j_{\gamma,abs}$. In queste condizioni si trova:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left(1 + \frac{e j_{\gamma,abs}}{j_s} \right) \quad (5.11)$$

Dove j_s è la corrente inversa di saturazione. All'aumentare della densità di eccitazione, ossia di $j_{\gamma,abs}$, allora anche la tensione di circuito aperto aumenta in modo logaritmico.

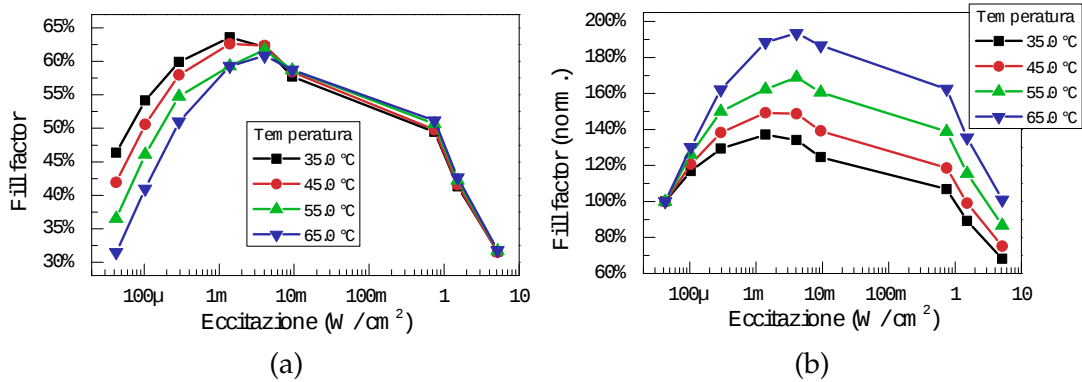


Figura 5.4: Fill factor della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della densità di eccitazione (a) e normalizzato rispetto alla densità di eccitazione minore (b).

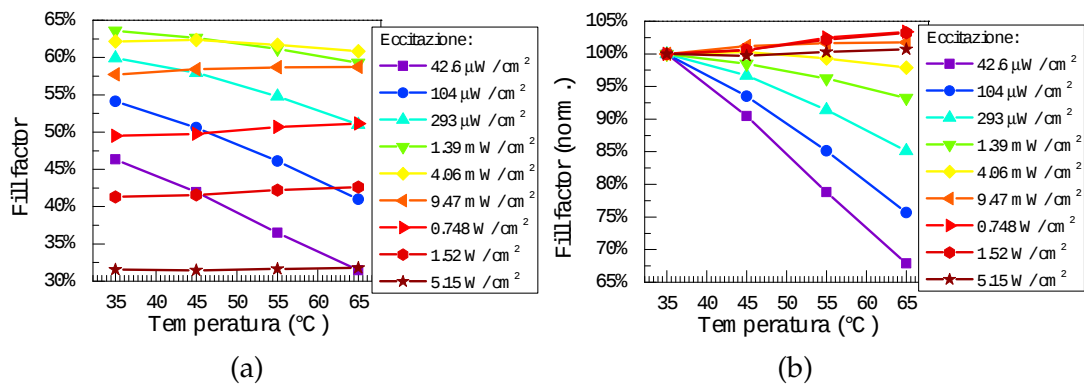


Figura 5.5: Fill factor della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della temperatura (a) e normalizzato rispetto alla temperatura minore (b).

Per quanto riguarda il fill factor, come mostrato in figura 5.4, questo ha un massimo in funzione della densità di eccitazione per alcuni mW/cm^2 , mentre è molto basso sia per eccitazioni piccole che per eccitazioni grandi. Inoltre si nota come abbia una forte dipendenza anche dalla temperatura, in particolare per piccole densità di eccitazione, per le quali il fill factor cala notevolmente all'aumentare della temperatura rispetto al valore a 35 $^{\circ}\text{C}$.

L'andamento del fill factor in funzione della densità di eccitazione è spiegabile alla luce dell'andamento di corrente di cortocircuito e di tensione di circuito aperto. Per basse eccitazioni la corrente di cortocircuito è pressoché costante, mentre la tensione di circuito

aperto cala. Questo si riflette anche sul fill factor, producendo l'andamento con un massimo visto in figura 5.4. L'andamento in funzione della temperatura, in particolare quello normalizzato in figura 5.5(b), ricalca principalmente l'andamento della corrente di cortocircuito. La differenza visibile è anche in questo caso dovuta alla variazione della tensione di circuito aperto, che cala all'aumentare della temperatura.

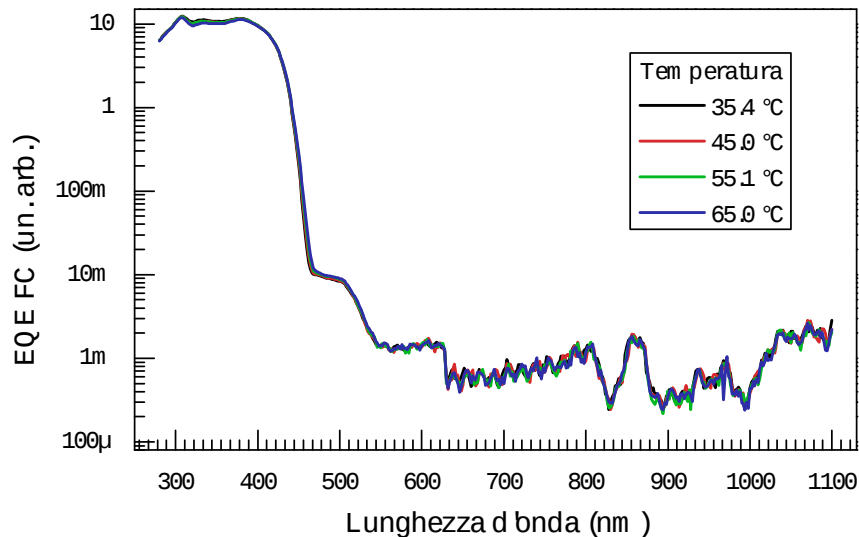


Figura 5.6: Efficienza quantica esterna della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 nel range 280 nm ÷ 1100 nm in funzione della lunghezza d'onda per diverse temperature.

Per quanto riguarda l'efficienza quantica del dispositivo, in figura 5.6 è mostrata la misura effettuata mediante fotocorrente nell'intero range di analisi, mentre in figura 5.7 sono mostrate le regioni del picco di efficienza e la regione appena al di sotto dell'energy gap del materiale. Per quanto riguarda l'intero range di analisi valgono le considerazioni effettuate anche nel capitolo precedente, ossia le misure per una lunghezza d'onda maggiore di 630 nm rappresentano solamente il rumore della misura e la forma dello spettro è dovuta alla calibrazione del sistema di misura. Le misure nella regione di picco mostrano invece un calo dell'efficienza quantica al crescere della temperatura, mentre avviene il fenomeno opposto nella regione al di sotto dell'energy gap del materiale. Questo è in accordo con quanto ipotizzato anche nell'analisi dei dati degli stress: vi sono dei fenomeni di ricombinazione non radiativa nel materiale, legati a livelli profondi, che causano un calo dell'efficienza quantica. In questo caso la ricombinazione non radiativa è incrementata dalla temperatura.

Dall'analisi dell'andamento dell'efficienza quantica al variare della temperatura in figura 5.9 questo fenomeno sembra essere confermato. In particolare si nota come, al crescere della temperatura, l'efficienza quantica a 405 nm decresca per densità di eccitazione basse e cresca per densità di eccitazione elevate. Questo può essere dovuto al fatto che al crescere dell'eccitazione cresce il numero di portatori all'interno delle buche: quando queste sono piene la crescita della temperatura aiuta il thermal escape, mentre per basse eccitazioni le buche sono perlopiù vuote e i pochi portatori si ricombinano tramite pro-

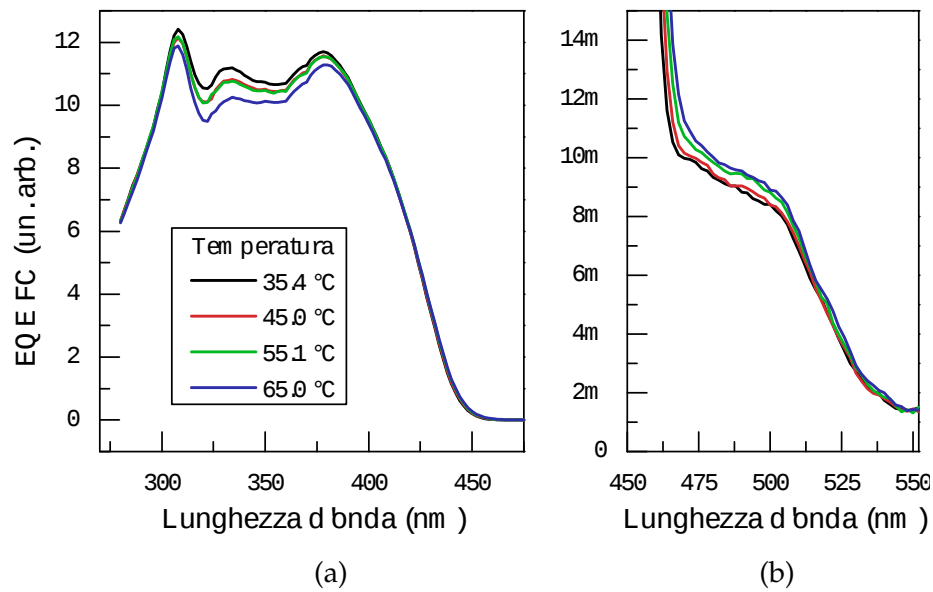


Figura 5.7: Particolare dell'efficienza quantica esterna della cella in funzione della lunghezza d'onda incidente nella regione di massima efficienza (a) e nella regione della banda gialla (b) della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 per diverse temperature.

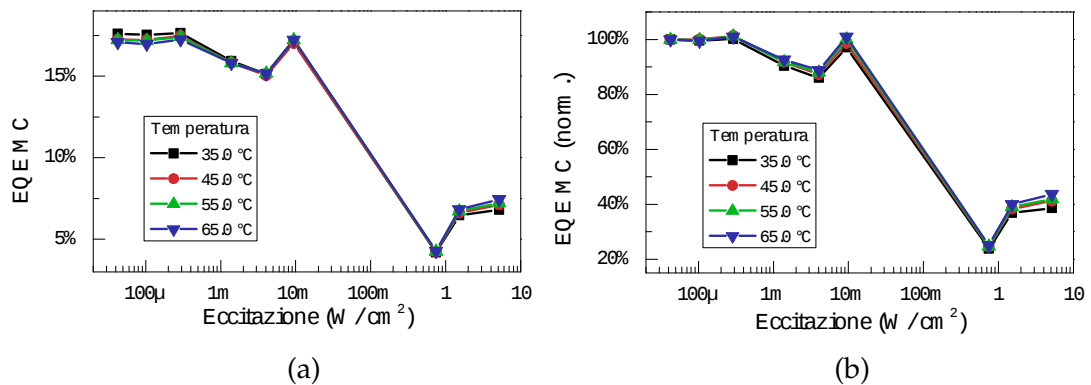


Figura 5.8: Efficienza quantica esterna a 405 nm della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della densità di eccitazione (a) e normalizzato rispetto alla densità di eccitazione minore (b).

cessi non radiativi. Entrambi i processi vengono favoriti dall'aumento della temperatura, ma l'aumento del thermal escape prevale quando le buche sono piene. Nel complesso tuttavia, come mostrato in figura 5.8, l'efficienza quantica cala all'aumentare della densità di eccitazione. Questo può essere dovuto ad un numero insufficiente delle buche quantiche, all'interno delle quali non si riescono a convertire tutti i fotoni immessi all'interno della cella in coppie elettrone-lacuna, oppure a fenomeni di autoriscaldamento che incrementano la ricombinazione non radiativa.

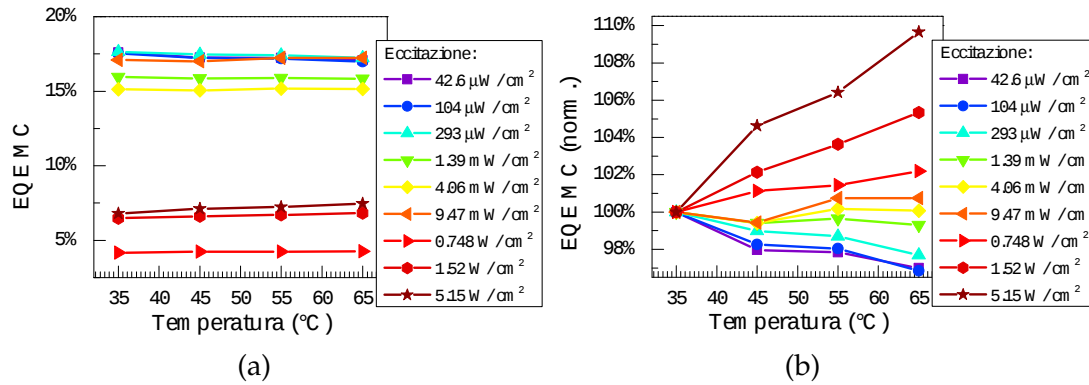


Figura 5.9: Efficienza quantica esterna a 405 nm della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della temperatura (a) e normalizzato rispetto alla temperatura minore (b).

5.2 Distribuzione spaziale del fascio

È stata analizzato l'effetto della distribuzione spaziale del fascio laser sull'efficienza della cella. Per via del tipo di diodo laser utilizzato, il fascio luminoso non copre l'intera area della cella, ma solamente una porzione limitata, in particolare quando usato per correnti al di sopra della soglia. Ciò comporta che la generazione di coppie elettrone-lacuna avvenga solamente nelle regioni illuminate, mentre le regioni che rimangono buie o meno illuminate si comportino come dei diodi di carico che decrementano l'efficienza della cella.

A questo scopo è stato posto un diffusore Thorlabs DG100-1500-A sul cammino ottico del fascio laser in modo tale da diffonderlo e omogeneizzarlo su un'ampia area rispetto alla superficie della cella.

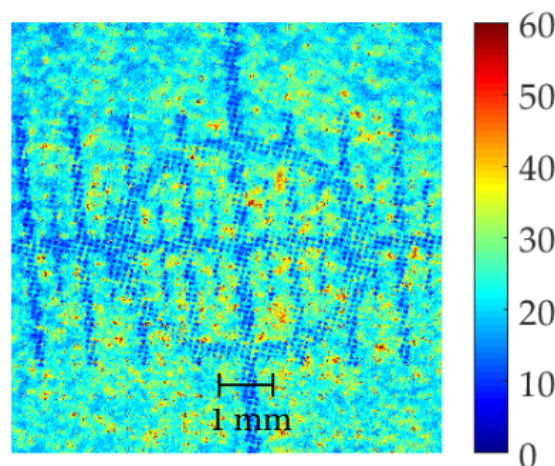


Figura 5.10: Caratterizzazione del profilo del fascio laser con una intensità sull'area della cella pari a 1.59 mW/cm². La scala utilizzata va da 0 a 255. L'area con minore intensità corrisponde al reticolo di calibrazione.

Dalla figura 5.10 si osserva come, rispetto alla figura 4.3, il fascio sia molto più omogeneo su una superficie molto ampia rispetto all'area della cella. Un fascio così diffuso ha comportato il limite di poter lavorare solamente per le densità di eccitazione più basse, in quanto non è possibile superare un certo valore di corrente del laser e ottenere intensità superiori.

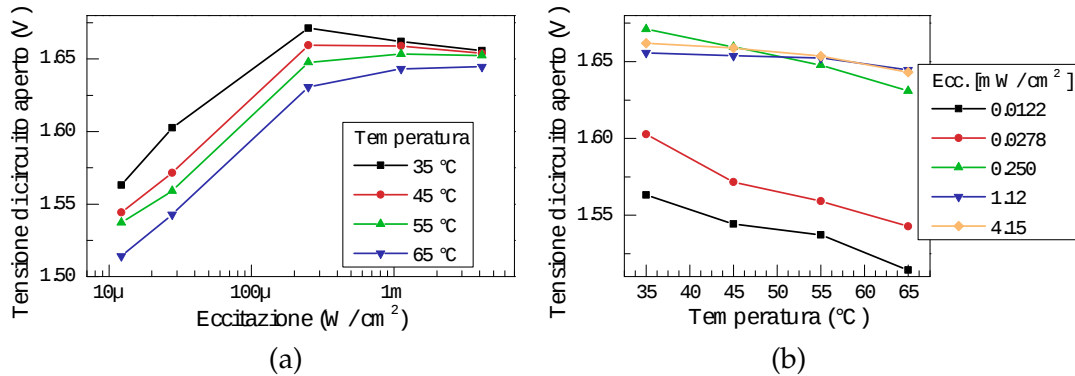


Figura 5.11: Tensione di circuito aperto della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della densità di eccitazione per diverse temperature (a) e in funzione della temperatura per diverse densità di eccitazione (b) con diffusore.

Per quanto riguarda la tensione di circuito aperto della cella mostrata in figura 5.11 di fatto non si notano differenze significative dell'andamento in funzione della densità di eccitazione rispetto all'illuminazione senza diffusore: la tensione di circuito aperto cresce all'aumentare della densità di eccitazione e decresce leggermente all'aumentare della temperatura, in maniera analoga a quanto osservato nel caso dell'analisi in funzione della temperatura.

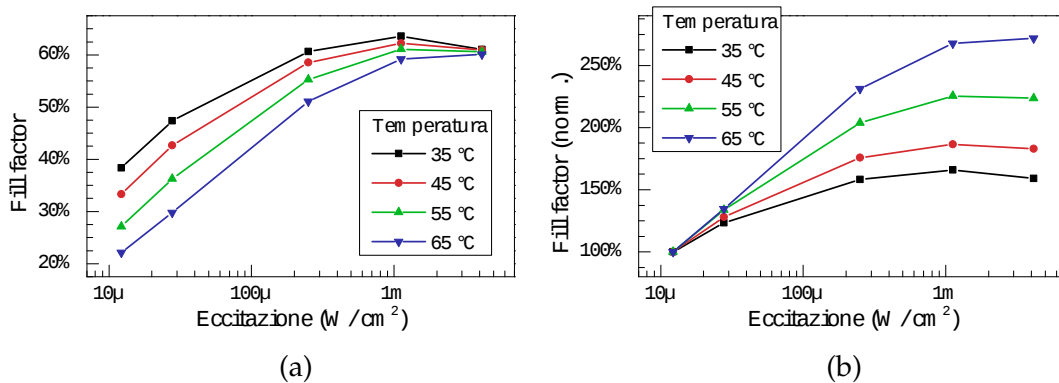


Figura 5.12: Fill factor della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della densità di eccitazione per diverse temperature (a) e normalizzato rispetto al valore per densità di eccitazione più bassa (b) con diffusore.

Dal confronto della corrente di cortocircuito in figura 5.14 si nota come questa sia più elevata nel caso con diffusore rispetto al caso senza diffusore. Questo è significativo, in quanto conferma l'ipotesi che le zone al buio si comportino come dei diodi di carico e

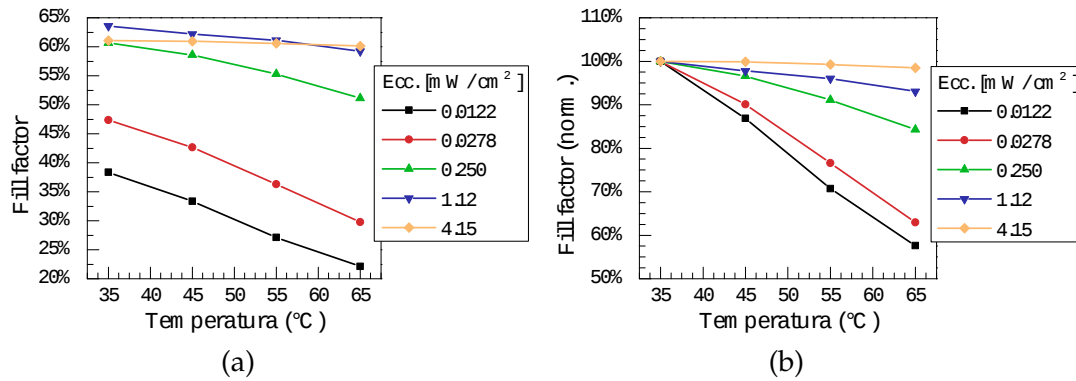


Figura 5.13: Fill factor della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della temperatura per diverse densità di eccitazione (a) e normalizzato rispetto al valore a temperatura più bassa (b) con diffusore.

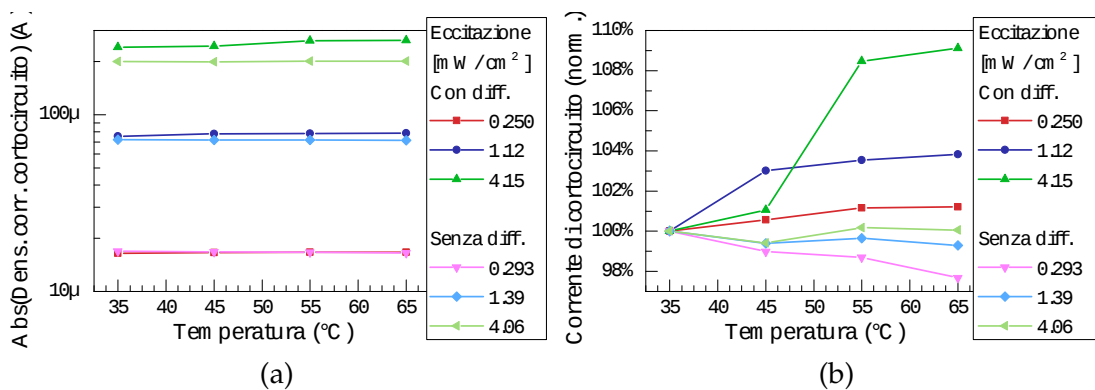


Figura 5.14: Corrente di circuito aperto della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della temperatura per diverse densità di eccitazione (a) e normalizzato rispetto al valore a temperatura più bassa (b) con e senza diffusore.

riducano significativamente la quantità di portatori che è possibile raccogliere a parità di densità di eccitazione.

In figura 5.15 è mostrato il confronto tra le tensioni di circuito aperto della cella illuminata con un fascio diffuso e con un fascio focalizzato per densità di eccitazione simili. Da questo confronto si nota come l'andamento della tensione di circuito aperto in funzione della densità di eccitazione sia simile nei due casi, ma questa sia sistematicamente più alta nel caso dell'illuminazione con diffusore rispetto al caso di fascio focalizzato.

Il fill factor è mostrato in figura 5.12 in funzione della densità di eccitazione e in figura 5.13 in funzione della temperatura della cella. Dal confronto con i dati della caratterizzazione senza diffusore, mostrato in figura 5.16, si nota come vi siano piccole variazioni, scarsamente significative, del fill factor tra le due condizioni. Anche l'analisi del fill factor normalizzato rispetto all'intensità più bassa mostra un andamento pressoché identico con e senza diffusore.

Nelle figure 5.17 e 5.18 sono mostrate le efficienze quantiche esterne della cella in fun-

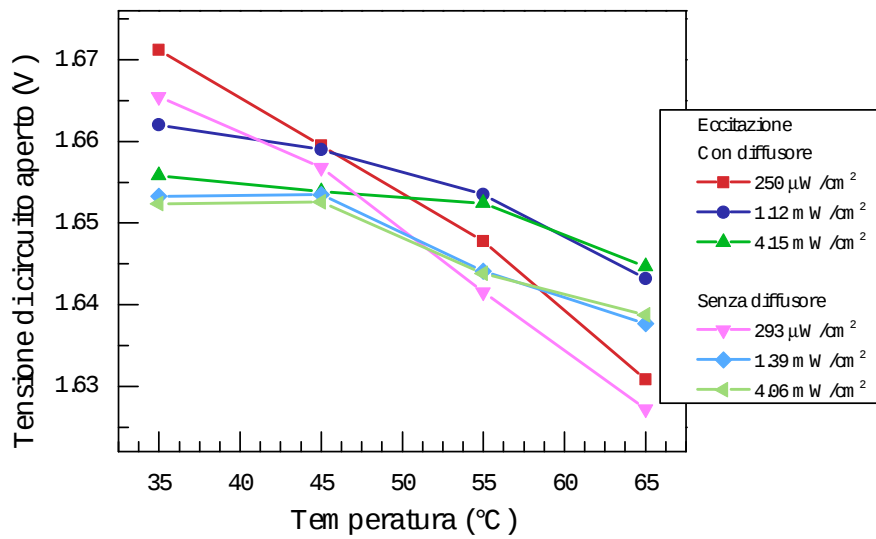


Figura 5.15: Tensione di circuito aperto della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della temperatura per diverse densità di eccitazione con e senza diffusore.

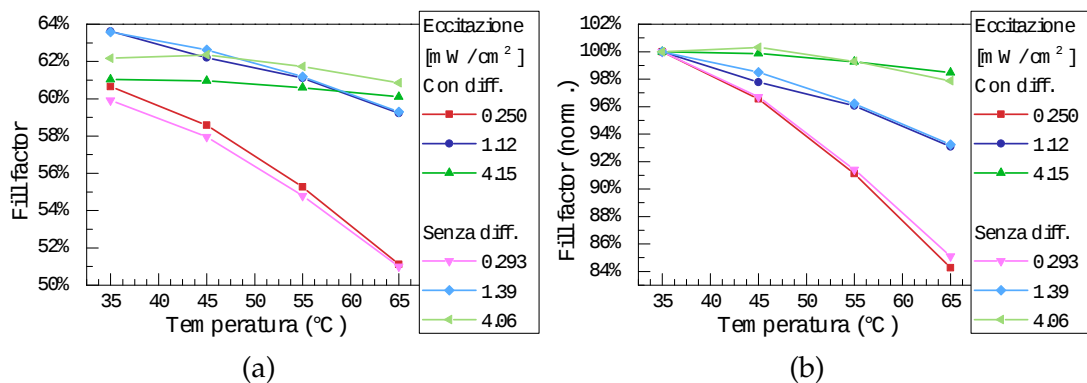


Figura 5.16: Fill factor della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della temperatura per diverse densità di eccitazione (a) e normalizzato rispetto al valore a temperatura più bassa (b) con e senza diffusore.

zione rispettivamente di densità di eccitazione e temperatura, mentre in figura 5.19 è mostrato il confronto tra il caso senza diffusore e con diffusore. Coerentemente con quanto visto per la corrente di cortocircuito in figura 5.14 si denota un aumento dell'efficienza quantica nel caso senza diffusore. Inoltre, osservando l'efficienza quantica normalizzata rispetto al valore per densità di eccitazione più bassa si nota come l'efficienza quantica tenda a crescere in presenza del diffusore per densità di eccitazione più elevate, mentre nel caso di illuminazione diretta da parte del fascio laser l'efficienza quantica cala.

Questo fenomeno può essere spiegato sulla base della diversa distribuzione spaziale del fascio, come già notato all'inizio di questa sezione. Il fatto che vi siano regioni non illuminate della cella fa sì che queste si comportino come un diodo di carico, generando un peggioramento delle sue caratteristiche.

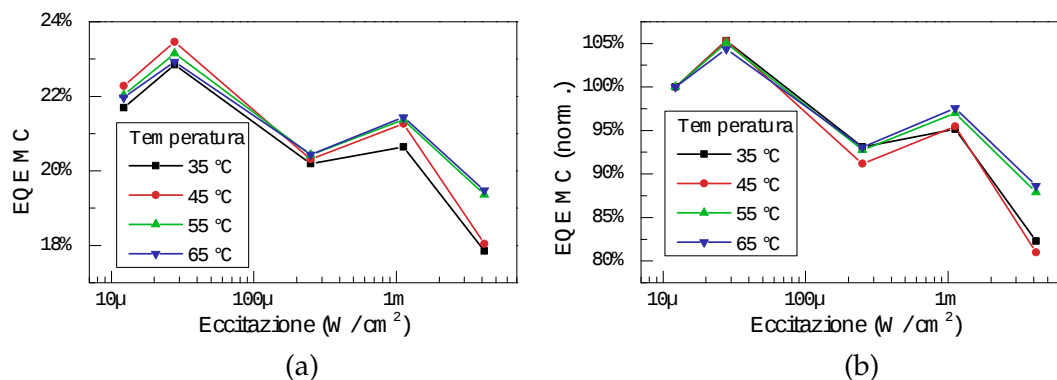


Figura 5.17: Efficienza quantica esterna della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della densità di eccitazione per diverse temperature (a) e normalizzato rispetto al valore per densità di eccitazione più bassa (b).

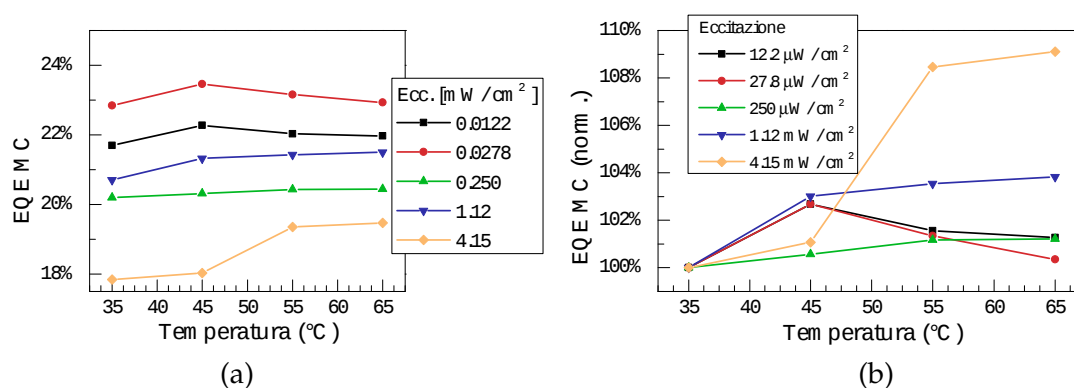


Figura 5.18: Efficienza quantica esterna della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della temperatura per diverse densità di eccitazione (a) e normalizzato rispetto al valore a temperatura più bassa (b).

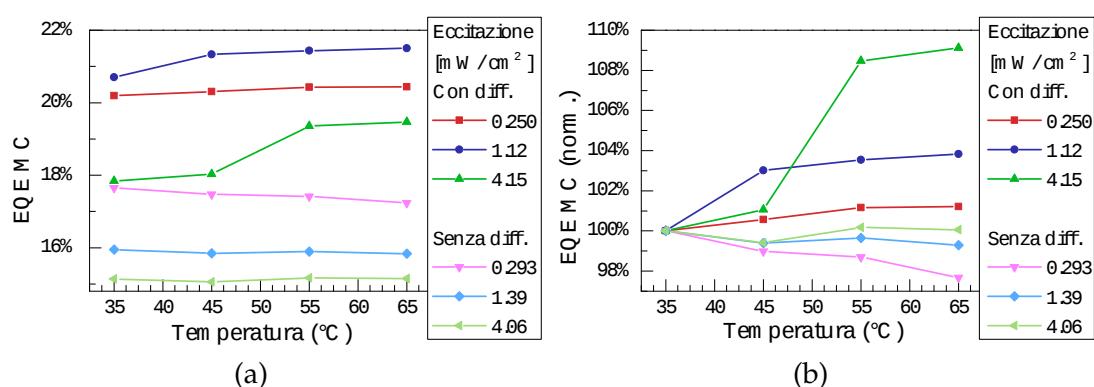


Figura 5.19: Efficienza quantica esterna della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della temperatura per diverse densità di eccitazione (a) e normalizzato rispetto al valore a temperatura più bassa (b).

5.3 Trattamenti superficiali

Un importante aspetto da analizzare è come massimizzare la quantità di radiazione luminosa che entra dentro il dispositivo, in modo tale che quanti più fotoni penetrino all'interno del dispositivo e generino delle coppie elettrone-lacuna senza uscire al di fuori di esso. In particolare per il nitruro di gallio, che ha un indice di rifrazione $n \approx 2.5$ a 400 nm [47], dalle formule di Fresnel si trova che la riflettività per incidenza normale è pari a:

$$R = \left(\frac{n_{\text{GaN}} - n_{\text{aria}}}{n_{\text{GaN}} + n_{\text{aria}}} \right)^2 = 0.184 \quad (5.12)$$

Ossia circa il 18% dell'intensità luminosa è perso per semplice riflessione da parte della superficie. Per ridurre questa perdita è possibile depositare al di sopra del dispositivo uno strato di materiale che abbia un indice di rifrazione compreso tra quello dell'aria e quello del nitruro di gallio. Ad esempio utilizzando la silice (SiO_2), che ha indice di rifrazione $n \approx 1.5$ a 400 nm si ha una riflettività totale pari a:

$$R = \left[1 - \left(\frac{n_{\text{SiO}_2} - n_{\text{aria}}}{n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{aria}}} \right)^2 \right] \cdot \left(\frac{n_{\text{GaN}} - n_{\text{SiO}_2}}{n_{\text{GaN}} + n_{\text{SiO}_2}} \right)^2 = 0.060 \quad (5.13)$$

Con un singolo strato di materiale si ottiene un notevole aumento della luce che entra all'interno del dispositivo. È possibile utilizzare multilayer graduati di materiali con diversi indice di rifrazione per ridurre ulteriormente la riflessione all'interfaccia di entrata. La scelta dei materiali da utilizzare dipende da diversi parametri, quali la possibilità di applicare il materiale sul dispositivo finito senza danneggiarlo (ad esempio, utilizzando trattamenti termici), la compatibilità meccanica con il substrato (ad esempio, un forte mismatch di coefficiente di dilatazione termica potrebbe portare alla formazione di crepe) e l'ottimizzazione del rapporto costo/efficienza. L'analisi di questo tipo di trattamenti non è stata svolta in questo lavoro di tesi e viene rimandata al proseguimento di questa attività di ricerca.

In questo lavoro di tesi è stata svolta un'analisi ponendo il dispositivo al di sopra di uno specchio Thorlabs PF10-03-P01P, che ha una riflettività superiore al 90% alla lunghezza d'onda di 405 nm. In questo modo è stata simulata la presenza di uno strato altamente riflettivo nella parte posteriore del dispositivo. La caratterizzazione svolta in questo modo viene messa a confronto con l'analisi compiuta ponendo il dispositivo su un substrato nero.

Dal grafico di figura 5.20 si evince come la tensione di circuito aperto non vari notevolmente tra i due casi con substrato assorbente e specchio. Di fatto questo è in accordo con le misure precedenti, in quanto si evince una dipendenza molto debole tra tensione di circuito aperto e intensità luminosa incidente sulla cella. Dalla figura 5.21 si nota come invece vari notevolmente la corrente di cortocircuito tra i due casi. In particolare, questo incremento della corrente di cortocircuito è più basso per densità di eccitazione più elevate. Questo supporta l'ipotesi che per eccitazioni molto elevate le buche quantiche della cella siano praticamente sature, quindi i fotoni che vi transitano attraverso non possono produrre ulteriori coppie elettrone-lacuna, mentre per densità di eccitazione basse questo è possibile in quanto vi sono ancora livelli disponibili. La figura 5.22 sostiene ulte-

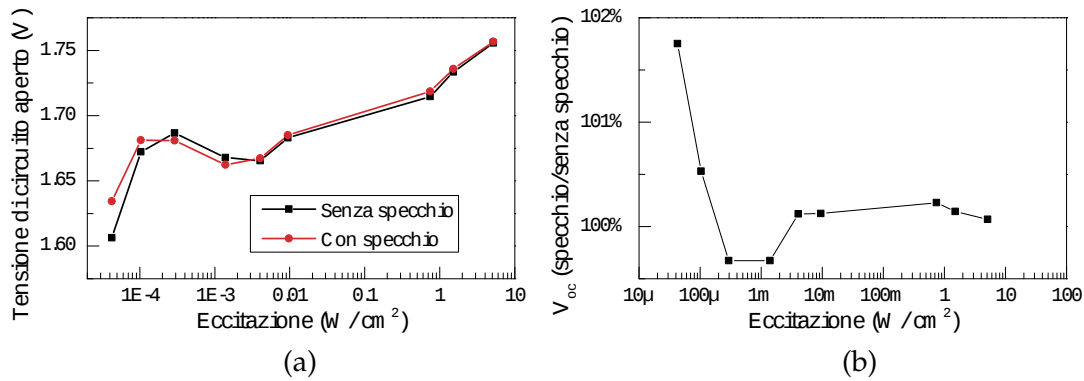


Figura 5.20: Tensione di circuito aperto della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della densità di eccitazione con specchio e con substrato nero (a) e tensione di circuito aperto del dispositivo con specchio normalizzata al valore del dispositivo con substrato nero (b).

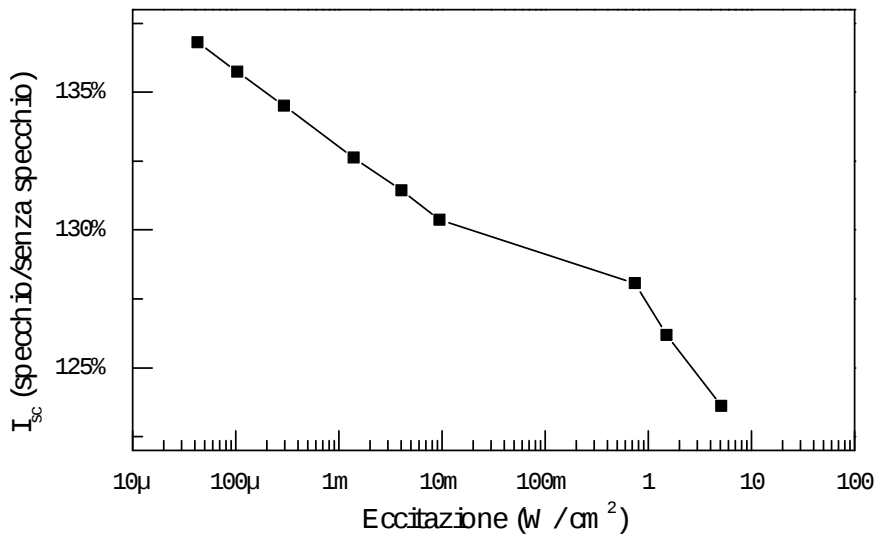


Figura 5.21: Corrente di cortocircuito della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 con specchio normalizzata al valore del dispositivo con substrato nero in funzione della densità di eccitazione.

riormente questa ipotesi, mostrando una notevole crescita della potenza massima erogata dalla cella e un suo calo per densità di eccitazione crescenti.

In figura 5.23 sono mostrate l'efficienza quantica del dispositivo con e senza specchio e i loro valori normalizzati rispetto alla densità di eccitazione più bassa. Analogamente a quanto osservato in figura 5.8 si osserva un calo complessivo dell'efficienza quantica per densità di eccitazione più alte, mentre effettivamente lo specchio posto sulla superficie posteriore del dispositivo contribuisce ad innalzare l'efficienza quantica.

In figura 5.24 è mostrato l'andamento del fill factor con e senza specchio. L'andamento è del tutto analogo a quanto visto per la cella in figura 5.4. Come si evince dalla figura 5.25 il fill factor è scarsamente influenzato dalla presenza dello specchio o del substrato

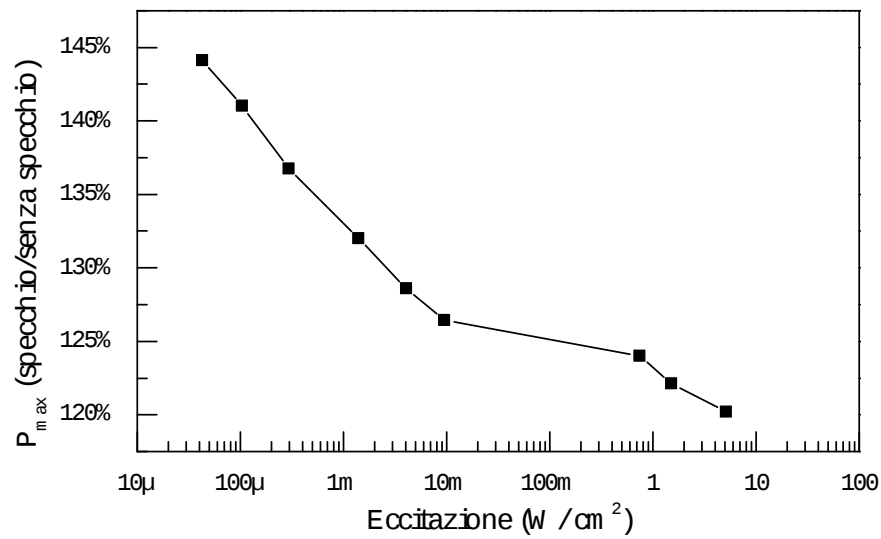


Figura 5.22: Potenza massima della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 con specchio normalizzata al valore del dispositivo con substrato nero in funzione della densità di eccitazione .

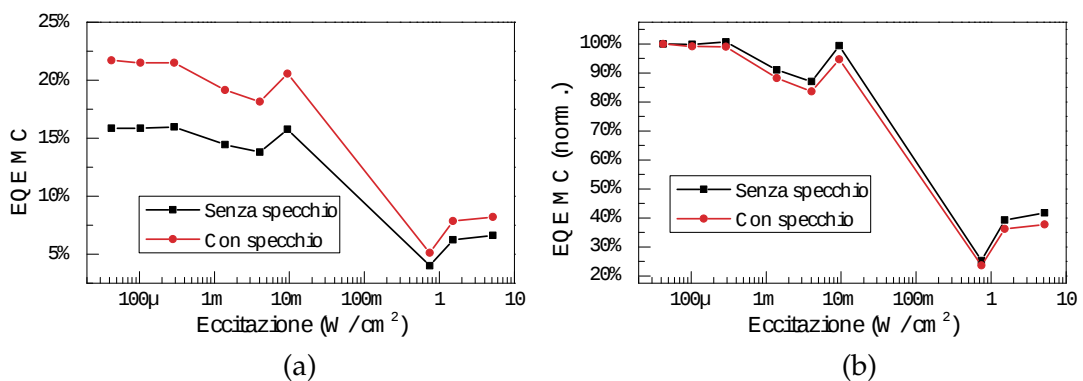


Figura 5.23: Efficienza quantica della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della densità di eccitazione con specchio e con substrato nero (a) e stessi valori normalizzati rispetto al valore per densità di eccitazione minore (b).

nero.

5.4 Lunghezza d'onda

Come si evince dalle misure spettrali di efficienza quantica effettuate mediante le misure di fotocorrente durante le varie caratterizzazioni, una importante variabile che influisce sull'efficienza è la lunghezza d'onda di eccitazione. Questo parametro non è controllabile quando il dispositivo è utilizzato come cella solare, in quanto lo spettro dipende ovviamente dall'emissione solare, ma è interessante ottimizzare l'efficienza nella possibilità

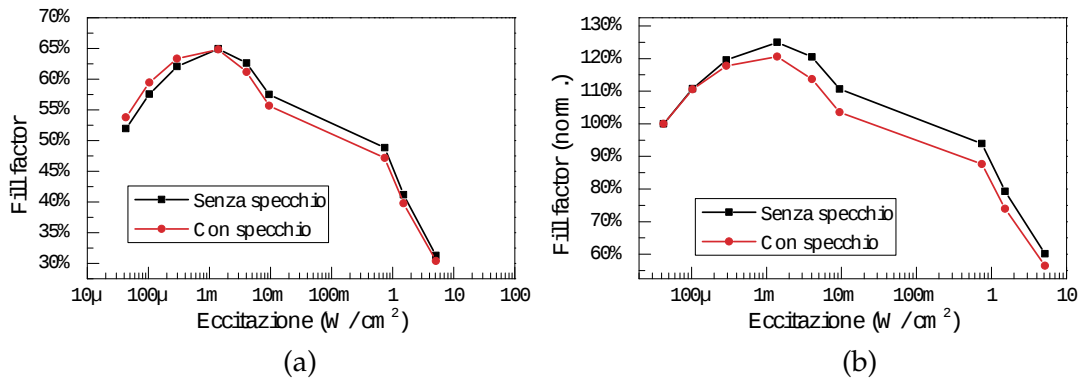


Figura 5.24: Fill factor della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della densità di eccitazione con specchio e con substrato nero (a) e stessi valori normalizzati rispetto al valore per densità di eccitazione minore (b).

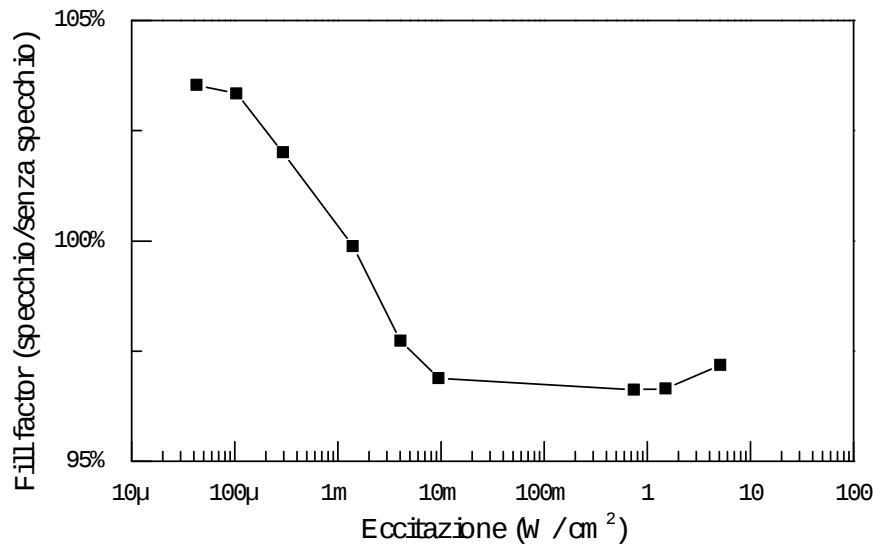


Figura 5.25: Fill factor della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 con specchio normalizzata al valore del dispositivo con substrato nero in funzione della densità di eccitazione.

di un utilizzo del dispositivo come fotodetector o come ricevitore per la trasmissione di energia wireless ad alta efficienza.

Per queste misure la caratterizzazione è stata svolta con un laser Oxixus LaserBox LBX-375-16-CIR-PP con una lunghezza d'onda pari a (375 ± 5) nm. Il calore prodotto dal laser è stato dissipato mediante un Peltier, pilotato da un controller Arroyo 5310. Il fascio laser è stato caratterizzato in potenza mediante un fotodiodo Thorlabs S130VC e spazialmente mediante un CCD Thorlabs DCC1545M-GL, come mostrato in figura 5.26. Le caratterizzazioni della cella sono state compiute con lo specchio Thorlabs PF10-03-P01P al di sotto della cella.

Per quanto riguarda la tensione di circuito aperto, illustrata in figura 5.27, si nota come i valori con eccitazione a 405 nm e 375 nm non si discostino particolarmente tra di

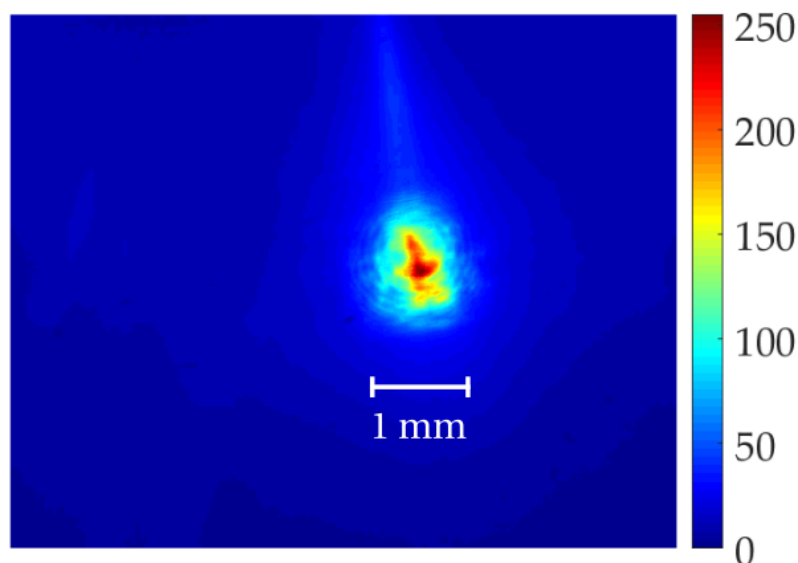


Figura 5.26: Caratterizzazione del profilo del fascio laser per una potenza ottica di 0.892 mW.

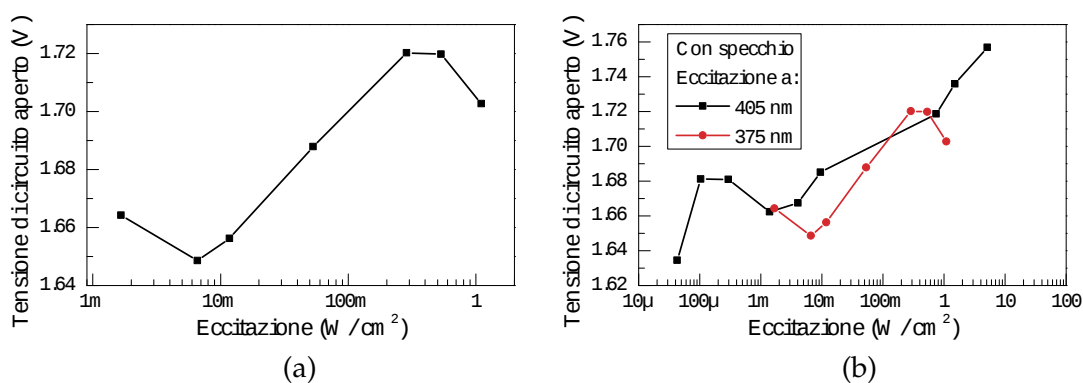


Figura 5.27: Tensione di circuito aperto della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della densità di eccitazione a 375 nm (a) e confronto della tensione di circuito aperto con eccitazione a 375 nm e 405 nm (b).

essi. Anche l'andamento al variare della densità di eccitazione è simile, con una crescita per densità di eccitazione maggiori. Anche il fill factor, mostrato in figura 5.28, è sostanzialmente allineato sia come valori che come andamento con quello misurato per una eccitazione a 405 nm.

In figura 5.29 è riportata l'efficienza della cella, mentre in figura 5.30 è riportata l'efficienza quantica della cella. Dal confronto con i valori omologhi per eccitazione a 405 nm si nota come per l'eccitazione a 375 nm sia presente un massimo di efficienza per un certo valore di densità di eccitazione, mentre questo massimo non è così evidente per l'eccitazione a 405 nm, per la quale l'efficienza si mantiene elevata anche per densità di eccitazione basse. Nel caso dell'eccitazione a 375 nm l'efficienza cala in maniera notevole per densità di eccitazione basse.

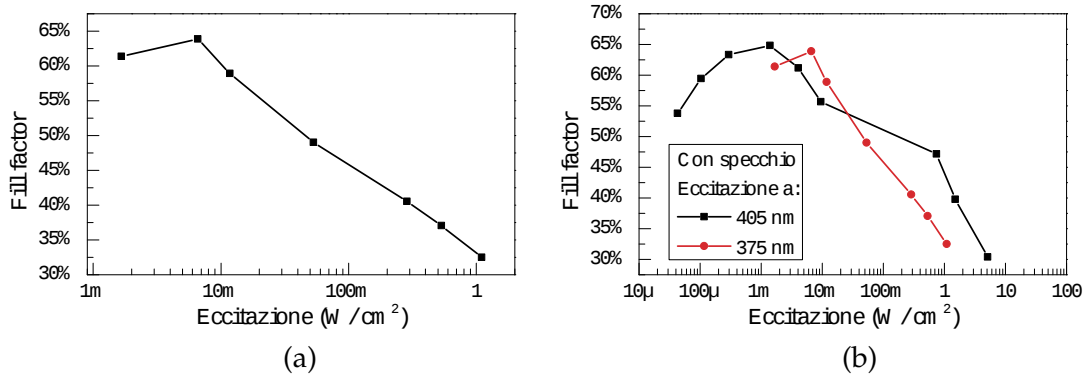


Figura 5.28: Fill factor della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della densità di eccitazione a 375 nm (a) e confronto del fill factor con eccitazione a 375 nm e 405 nm (b).

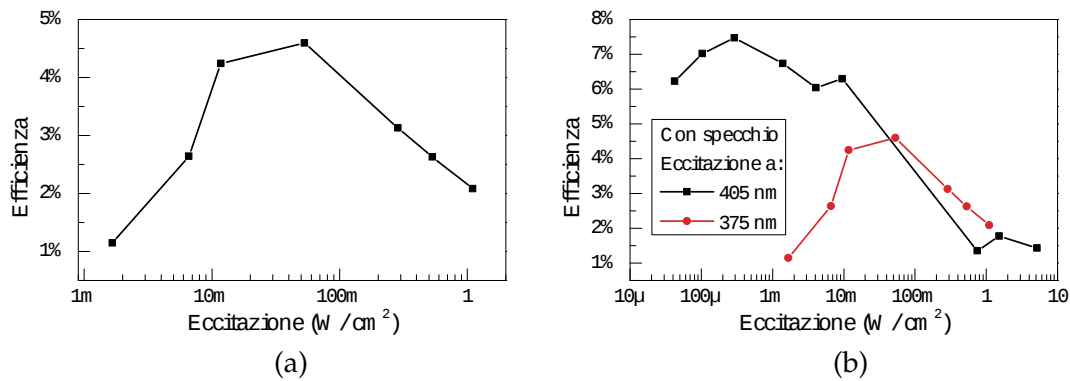


Figura 5.29: Efficienza della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della densità di eccitazione a 375 nm (a) e confronto dell'efficienza con eccitazione a 375 nm e 405 nm (b).

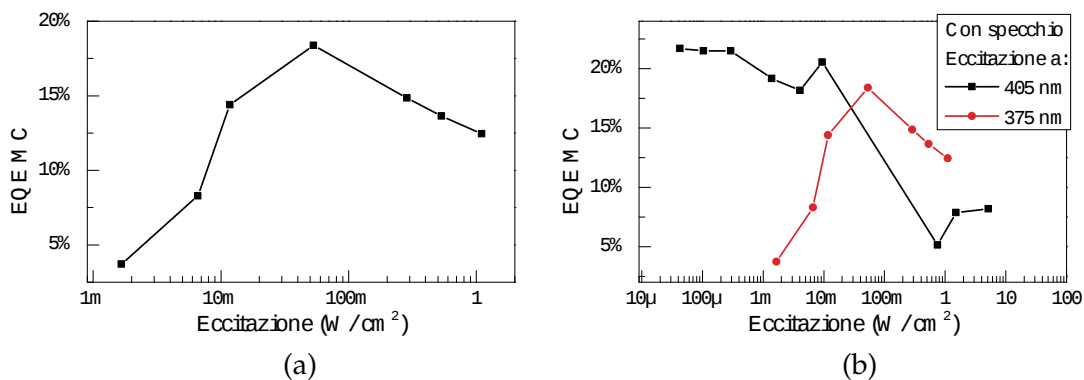


Figura 5.30: Efficienza quantica esterna della cella R1C3 del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della densità di eccitazione a 375 nm (a) e confronto dell'efficienza quantica esterna con eccitazione a 375 nm e 405 nm (b).

Capitolo 6

Analisi preliminare dei dispositivi IEMN 24541 e 24571

Come descritto nella sezione 3.3, i dispositivi IEMN 24541 e 24571 sono basati su buche quantiche multiple con una differente percentuale di indio (rispettivamente 15% e 20%). Di questi dispositivi è stato possibile caratterizzare sia il materiale non processato che il dispositivo finale. Sul materiale sono state svolte delle analisi di fotoluminescenza e di PLE (*PhotoLuminescence Excitation*), mentre sul dispositivo sono state svolte delle caratterizzazioni preliminari mediante analisi I-V e in fotocorrente delle celle.

6.1 Fotoluminescenza

Le misure di fotoluminescenza sono state effettuate con un laser Q-switched Nd:YAG Quantel Brilliant con $\lambda = 1064$ nm del quale è stata utilizzata la terza armonica con $\lambda = 355$ nm. Il laser opera con una frequenza di ripetizione pari a 10 Hz. Per variare la potenza del fascio laser sono stati interposti opportuni filtri ND lungo il cammino ottico ed è stato variato il delay del Q-switching. L'energia del laser è stata misurata mediante

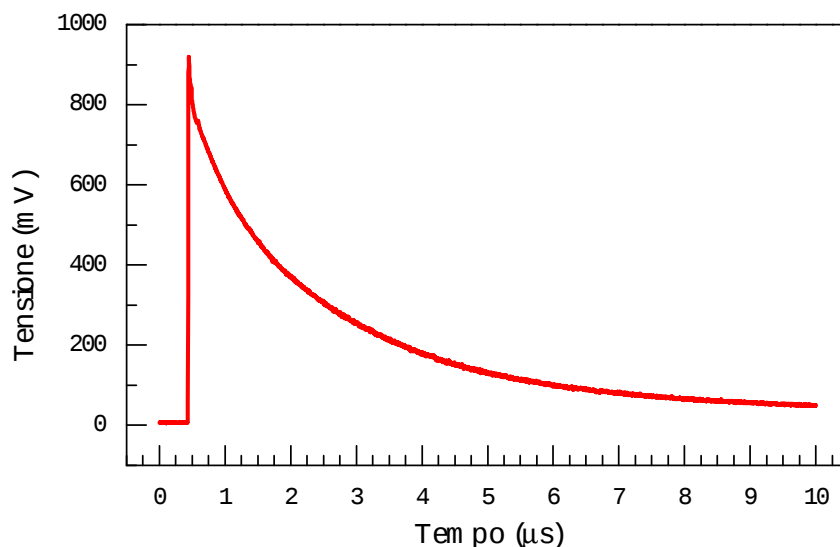


Figura 6.1: Traccia tipica di un segnale di fotoluminescenza.

un sensore Coherent J-50MB-YAG. Tramite un opportuno set-up ottico il fascio laser incide sul campione. Mediante un sistema di focalizzazione l'emissione di fotoluminescenza passa attraverso un filtro passa alto con frequenza di taglio $\lambda = 410$ nm, atto ad eliminare le componenti dovute al laser, e viene raccolta su un monocromatore Oriel MS257 e quindi incide su un fotomoltiplicatore Hamamatsu R928. Il segnale del detector viene letto da un oscilloscopio Tektronix TDS7104 e digitalizzato mediante una interfaccia di acquisizione. Una tipica traccia del segnale ottenuto durante un impulso del laser è mostrata in figura 6.1.

Una prima analisi è stata condotta integrando il segnale, ottenendo così l'intensità della fotoluminescenza. In questo modo è stato analizzata l'intensità del segnale di fotoluminescenza nell'intervallo $420 \div 900$ nm a intervalli di 2 nm per diverse intensità del laser. I risultati sono illustrati in figura 6.2 per il campione IEMN 24541 e in figura 6.3 per il campione IEMN 24571. L'acquisizione è avvenuta con 64 medie per punto per il campione IEMN 24541 e 4 medie per punto per il campione IEMN 24571 per via della differenza di segnale.

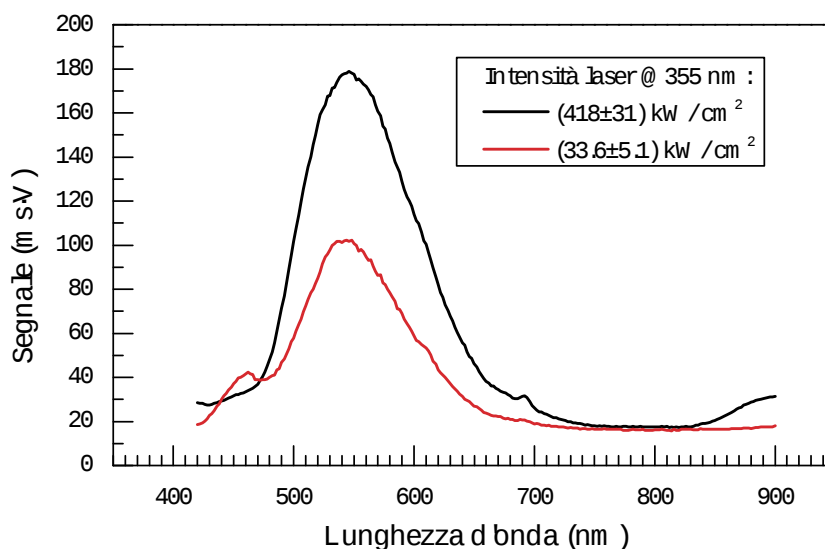


Figura 6.2: Segnale di fotoluminescenza del campione IEMN 24541 nel range $420 \div 900$ nm per una eccitazione a 355 nm.

	IEMN 24541		IEMN 24571	
	418 ± 31	33.6 ± 5.1	418 ± 31	33.6 ± 5.1
Intensità laser [kW/cm ²]				
Centro [nm]	546.8 ± 0.2	544.0 ± 0.3	552.8 ± 0.2	553.3 ± 0.3
Intensità [ms · V]	177.6 ± 0.2	102.0 ± 0.3	346.6 ± 0.7	261 ± 1

Tabella 6.1: Risultati del fit sui picchi di massima intensità della fotoluminescenza.

In tabella 6.1 sono riportati i risultati dei fit sul massimo di fotoluminescenza per i due campioni e le due energie. Per quanto riguarda il campione IEMN 24571 si nota come ad

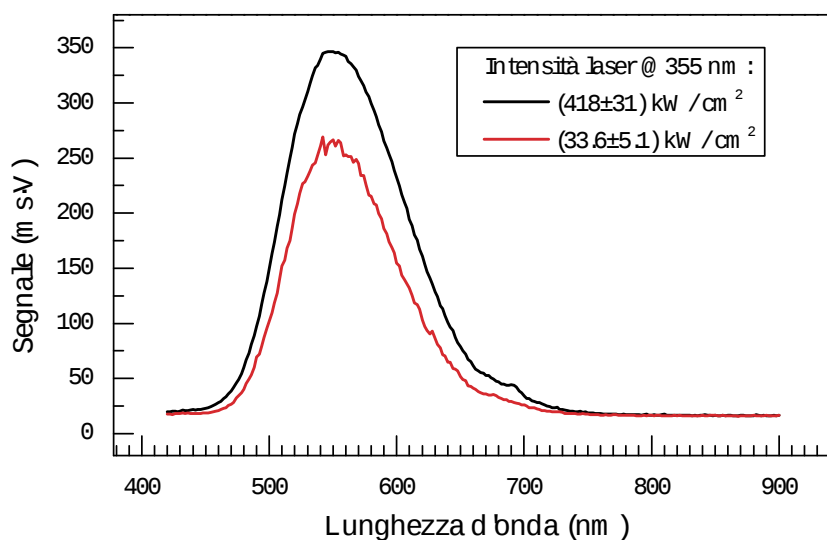


Figura 6.3: Segnale di fotoluminescenza del campione IEMN 24571 nel range 420 ÷ 900 nm per una eccitazione a 355 nm.

una maggiore energia del laser corrisponda una maggiore intensità di fotoluminescenza, come atteso, mentre non si ha una variazione significativa della lunghezza d'onda di picco. È invece molto interessante il grafico e i risultati del fit del campione IEMN 24541. Rispetto al campione con il 20% di indio questo campione presenta un picco di fotoluminescenza a lunghezza d'onda lievemente inferiore e sembra esservi una dipendenza dello spettro di fotoluminescenza dall'energia del laser.

In particolare, si nota un piccolo spostamento verso il rosso di circa 3 nm della lunghezza d'onda del massimo per una energia del laser maggiore. Questo redshift può essere dovuto al fatto che i livelli profondi del nitrato di gallio agiscono da centri di ricombinazione radiativa tanto più efficaci quanto più sono profondi. In condizioni di bassa eccitazione si vede la ricombinazione radiativa dovuta ai livelli più profondi del materiale, quindi con una lunghezza d'onda più bassa. In condizione di elevata eccitazione la ricombinazione su questi livelli profondi è saturata ed emerge una componente data da livelli meno profondi, con emissione ad una lunghezza d'onda più elevata. Ciò dunque causa un redshift del picco di fotoluminescenza all'interno della banda gialla.

Ciò non avviene nel campione col 20% di indio, probabilmente in quanto la massiccia presenza di difetti e di relativi livelli profondi non consente a questi di saturarsi, neppure per densità di eccitazione più elevate.

Inoltre per una energia del laser inferiore emerge una struttura centrata a circa 460 nm che non si evidenzia per energie del laser superiori, per le quali si evidenzia invece una struttura oltre gli 800 nm. Non è stato possibile indagare ulteriormente questo range spettrale in quanto l'apparato di misura è limitato a 900 nm. La struttura evidenziata a 460 nm per il campione IEMN 24541 ha una emissione compatibile con quella delle buche quantiche. Disponendo solamente dei dati corrispondenti a due intensità del laser non è possibile formulare ipotesi conclusive sul motivo per il quale questa emerga solamente per basse densità di eccitazione. Successive misure a differenti densità di eccitazione potranno

chiarire questi aspetti.

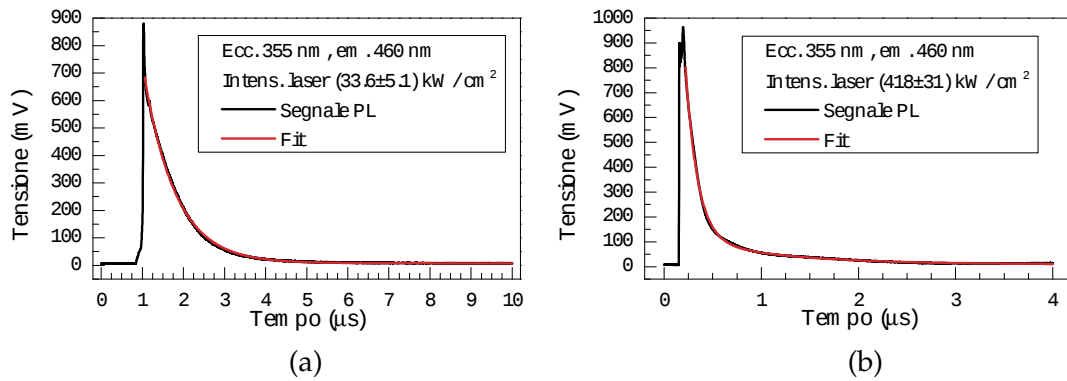


Figura 6.4: Andamento temporale del segnale di fotoluminescenza del campione IEMN 24541 con eccitazione a 355 nm ed emissione a 460 nm per diverse energie del laser.

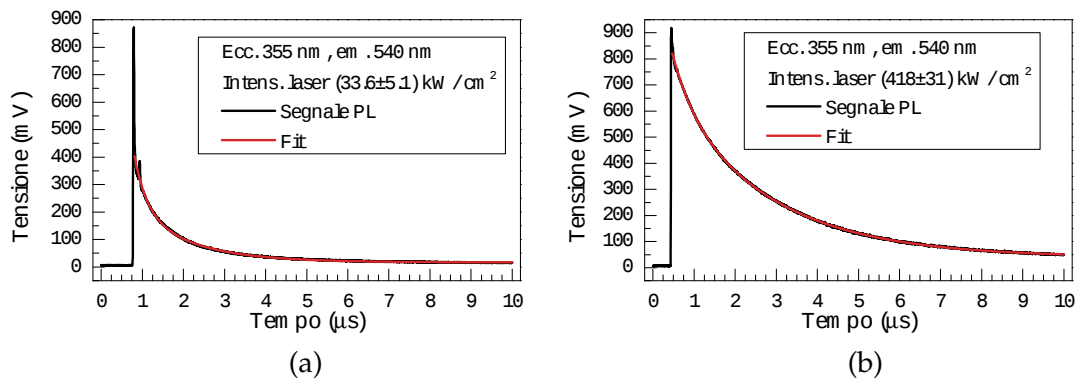


Figura 6.5: Andamento temporale del segnale di fotoluminescenza del campione IEMN 24541 con eccitazione a 355 nm ed emissione a 540 nm per diverse energie del laser..

λ_{em} [nm]	Energia laser: (418 ± 31) kW/cm ²		Energia laser: (33.6 ± 5.1) kW/cm ²	
	t_1 [ns]	t_2 [ns]	t_1 [ns]	t_2 [ns]
460	124.3 ± 0.3	960 ± 12	768.4 ± 0.8	-
540	474 ± 3	2387 ± 4	305 ± 4	1404 ± 11
690	1138 ± 5	1786 ± 1	-	-

Tabella 6.2: Risultati del fit del segnale temporale di fotoluminescenza per il campione IEMN 24541 con eccitazione a 355 nm per diverse lunghezze d'onda di emissione e diverse energie del laser.

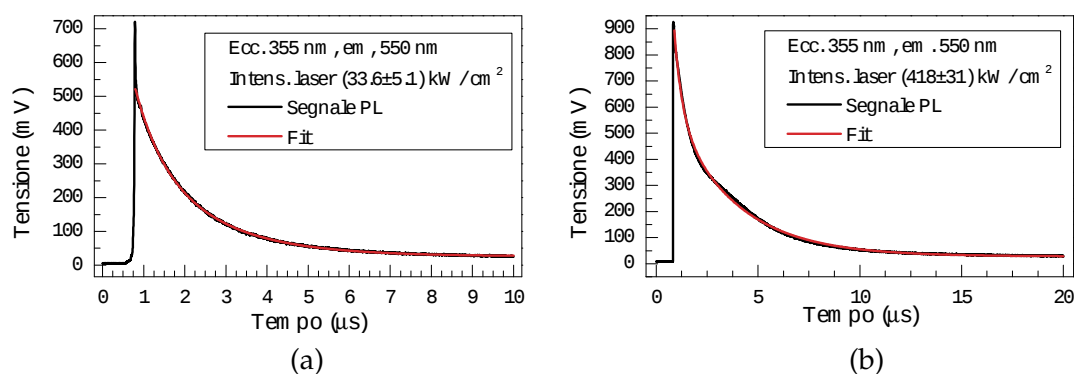


Figura 6.6: Andamento temporale del segnale di fotoluminescenza del campione IEMN 24571 con eccitazione a 355 nm ed emissione a 550 nm per diverse energie del laser..

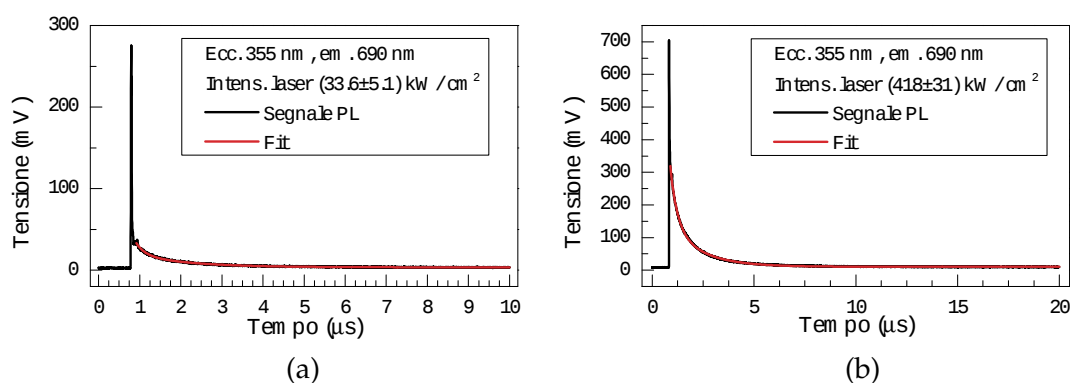


Figura 6.7: Andamento temporale del segnale di fotoluminescenza del campione IEMN 24571 con eccitazione a 355 nm ed emissione a 690 nm per diverse energie del laser..

λ_{em} [nm]	Energia laser: (418 ± 31) kW/cm ²		Energia laser: (33.6 ± 5.1) kW/cm ²	
	t_1 [ns]	t_2 [ns]	t_1 [ns]	t_2 [ns]
550	391 ± 3	3048 ± 7	642 ± 10	1769 ± 12
690	345 ± 2	1541 ± 6	216 ± 4	1306 ± 10

Tabella 6.3: Risultati del fit del segnale temporale di fotoluminescenza per il campione IEMN 24571 con eccitazione a 355 nm per diverse lunghezze d'onda di emissione e diverse energie del laser.

È stata svolta un'analisi del segnale di fotoluminescenza risolto temporalmente per entrambi i campioni. Sono stati acquisiti dei segnali con 500 medie a diverse lunghezze d'onda di emissione corrispondenti a delle zone interessanti dello spettro. I segnali di fotoluminescenza sono stati quindi interpolati mediante una funzione di decadimento

esponenziale doppio:

$$f(t) = f_0 + A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2} \quad (6.1)$$

Per quanto riguarda il campione IEMN 24541 sono mostrati i segnali di fotoluminescenza a 460 nm e 540 nm di emissione in figura rispettivamente 6.4 e 6.5, mentre i risultati del fit sono riassunti in tabella 6.2 (è stata compiuta una misura per una lunghezza d'onda di 690 nm solo per l'energia più alta che non è mostrata nei grafici). Il fit con doppia esponenziale risulta essere soddisfacente e mette in luce una doppia dinamica di fotoluminescenza. I tempi di emissione ottenuti sono comunque molto elevati rispetto alle indicazioni presenti in letteratura per dispositivi simili. Si nota inoltre come per la lunghezza d'onda di 460 nm e l'energia del laser di 0.033 mJ non è stato possibile fittare i dati con un doppio decadimento esponenziale e dunque è stato usato un singolo decadimento esponenziale di cui è riportato il risultato della costante di tempo ottenuta. Non emerge una chiara dipendenza del tempo caratteristico di decadimento dall'energia del laser.

Per il campione IEMN 24571 sono mostrati i segnali di fotoluminescenza a 550 nm e 690 nm di emissione in figura rispettivamente 6.6 e 6.7, mentre i risultati del fit sono riassunti in tabella 6.3. Anche in questo caso il fit con doppio decadimento esponenziale si è rivelato adeguato, mettendo in luce la possibile esistenza di una doppia dinamica di diseccitazione. Tuttavia anche in questo caso non è facile individuare una ovvia dipendenza dei tempi caratteristici dall'energia del laser e dalla lunghezza d'onda di emissione.

I tempi di decadimento trovati non risultano compatibili con i tempi tipici di ricombinazione radiativa banda-banda nel nitrato di gallio osservati in altri esperimenti di fotoluminescenza [48], che sono dell'ordine del nanosecondo o della decina di nanosecondi [49]. Pur non essendo una ipotesi conclusiva, è stato proposto che i processi di luminescenza osservati siano dovuti alla presenza di eccitoni su livelli fortemente localizzati, simili a quelli dei quantum dot, per i quali non sono disponibili canali di decadimento non radiativi rapidi [50]. Questi livelli localizzati possono essere dovuti a diverse cause, quali la presenza di quantum dot 0D sulla superficie del campione dovuti all'aggregazione dell'indio, ulteriori buche quantiche sepolte lungo le superfici dei difetti a V [51] oppure da regioni microscopiche dovute alla separazione di fase dell'indio durante o dopo la crescita epitassiale [52].

Per la comprensione di queste dinamiche e la verifica delle ipotesi sopra riportate sono necessarie ulteriori analisi della fotoluminescenza in diverse condizioni, ad esempio al variare della temperatura e della densità di eccitazione.

6.2 PLE

Sono state effettuate delle misure di PLE mediante uno spettrofluorimetro Spex FluoroMax. La sorgente luminosa è costituita da una lampada a scarica ad ampio spettro. La lunghezza d'onda di eccitazione viene selezionata mediante un monocromatore, le cui fenditure di uscita sono regolabili. Il fascio incide quindi sul campione e l'emissione di fotoluminescenza passa per un secondo monocromatore e viene quindi rilevata da un detector. In questo modo è possibile analizzare la luminescenza del campione sia in funzione della lunghezza d'onda di eccitazione, fissando la lunghezza d'onda di emissione, che in funzione della lunghezza d'onda di emissione fissando la lunghezza d'onda di eccitazione.

ne. Rispetto alla fotoluminescenza presentata in precedenza, in questo caso le intensità utilizzate sono molto inferiori.

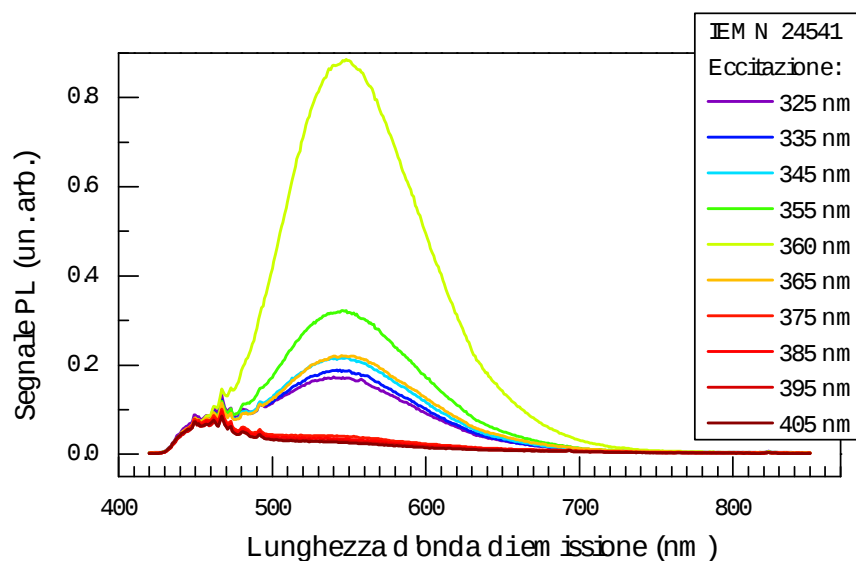


Figura 6.8: Segnale di fotoluminescenza del campione IEMN 24541 in funzione della lunghezza d'onda di emissione per diverse lunghezze d'onda di eccitazione.

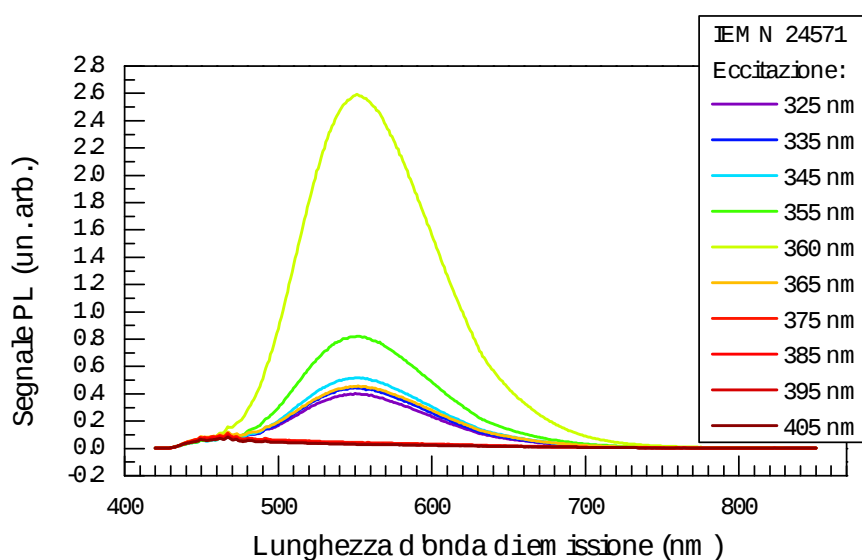


Figura 6.9: Segnale di fotoluminescenza del campione IEMN 24571 in funzione della lunghezza d'onda di emissione per diverse lunghezze d'onda di eccitazione.

Nelle figure 6.8 e 6.9 sono mostrati gli spettri di fotoluminescenza in funzione della lunghezza d'onda di emissione per diverse lunghezze d'onda di eccitazione. I dati sono stati acquisiti nel range $420 \div 850$ nm a step di 1 nm. Le strutture con numerosi picchi presenti sulla sinistra tra i 420 nm e i 500 nm sono dovute a una componente di luce diffusa della lampada che filtra attraverso il monocromatore, dunque non hanno significato

fisico. Si evidenzia un andamento molto simile tra i due campioni sia in funzione della lunghezza d'onda di emissione che in funzione della lunghezza d'onda di eccitazione. È presente un picco principale di emissione per una lunghezza d'onda di circa 550 nm, che è compatibile con l'emissione di banda gialla del nitruro di gallio. Questa emissione presenta un massimo per una eccitazione di 360 nm, mentre è totalmente assente per lunghezze d'onda di eccitazione superiori a 365 nm. Sembra essere inoltre presente una emissione blu nell'intorno dei 460 nm, che sarebbe coerente con quanto visto nel grafico di fotoluminescenza del campione IEMN 24541 in figura 6.2, ma in questa regione è presente il contributo dovuto alla componente diffusa della lampada e dunque è difficile valutarlo.

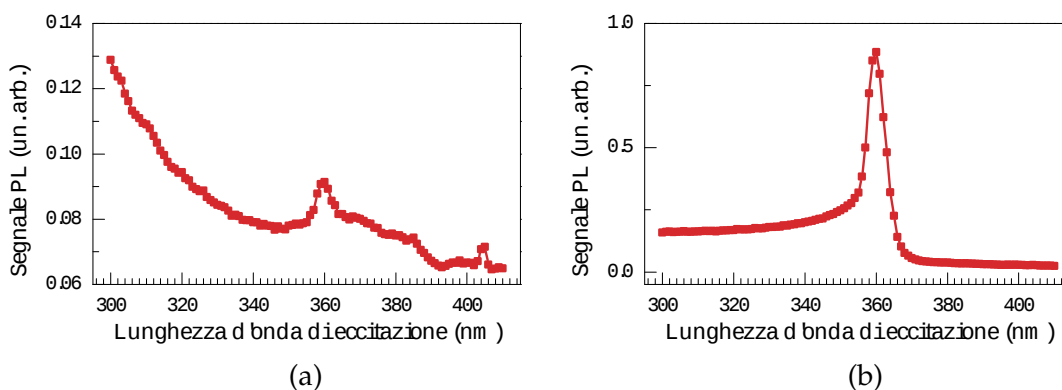


Figura 6.10: Emissione di fotoluminescenza a 460 nm (a) e a 545 nm (b) del campione IEMN 24541 in funzione della lunghezza d'onda di eccitazione.

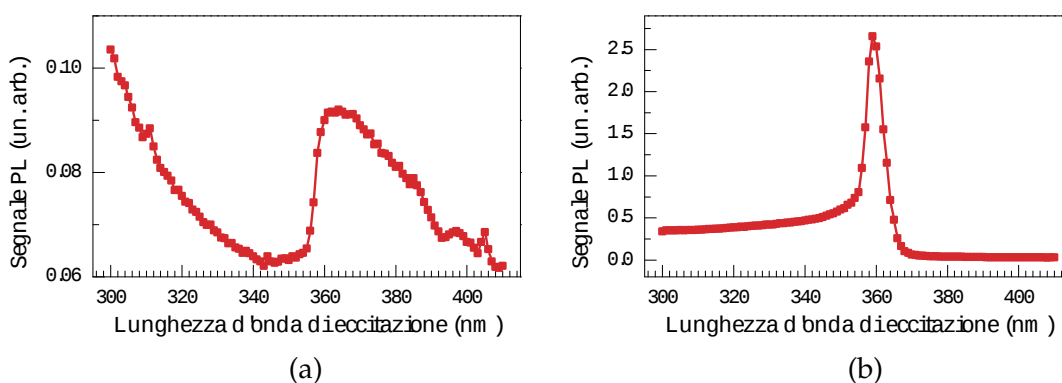


Figura 6.11: Emissione di fotoluminescenza a 460 nm (a) e a 551 nm (b) del campione IEMN 24571 in funzione della lunghezza d'onda di eccitazione.

Una ulteriore analisi è stata possibile fissando la lunghezza d'onda di emissione e variando la lunghezza d'onda di eccitazione del campione. Sono state scelte le lunghezze d'onda corrispondenti alla banda blu, ossia 460 nm, per entrambi i campioni e al massimo della banda gialla, ossia 545 nm per il campione IEMN 24541 e 551 nm per il campione IEMN 24571. Per il dispositivo IEMN 24541, i cui dati sono riportati nel grafico 6.10 si nota come per entrambe le emissioni vi sia un picco corrispondente ad una eccitazione alla lunghezza d'onda di 360 nm. Inoltre si nota una certa dipendenza dell'emissione nella banda blu dalla lunghezza d'onda di emissione: se questa fosse dovuta esclusivamente a

luce diffusa della lampada non dovrebbe esservi una dipendenza notevole. La coda presente per eccitazioni a lunghezza d'onda minore è il segnale di rumore normalizzato per l'emissione della lampada, dunque non è un segnale fisico.

Analoghe considerazioni si possono fare per il campione IEMN 24571, i cui dati sono riportati in figura 6.11, con la differenza che l'emissione nella banda blu inizia per una lunghezza d'onda di eccitazione di 360 nm ma ha una larghezza molto più elevata rispetto a quella del campione IEMN 24541, che lascia supporre delle dinamiche di fotoluminescenza lievemente diverse. Analogamente al caso precedente la coda che si vede per lunghezze d'onda di eccitazione più piccole non ha significato fisico. Come evidenziato anche dai grafici di fotoluminescenza ad eccitazione fissata, la luminescenza del campione IEMN 24571 è notevolmente più elevata nella regione della banda gialla rispetto al campione IEMN 24541, mentre la luminescenza della banda blu è comparabile tra i due campioni.

Per una migliore comprensione di queste dinamiche è necessario approfondire ulteriormente le misure effettuate, andando ad analizzare la dipendenza dalla densità di eccitazione ed estendendo l'intervallo di misura dell'emissione da parte del materiale per verificare la presenza, intensità e variazione di emissione banda-a-banda da parte del GaN.

6.3 Caratterizzazione preliminare

Sono state effettuate delle caratterizzazioni elettriche sulle celle costruite sul materiale esaminato in precedenza. In particolare sono state svolte misure voltamperometriche nel range $-2\text{ V} \div 3.5\text{ V}$ e di efficienza quantica mediante fotocorrente.

6.3.1 IEMN 24541

In figura 6.12 vi sono le caratterizzazioni voltamperometriche effettuate per tre celle del dispositivo IEMN 24541. La discontinuità vicino a 0 V è dovuta al fatto che la misura viene effettuata in due fasi: nella prima si misura la corrente diretta variando la tensione da 0 V a 3.5 V, nella seconda si misura la corrente inversa variando la tensione da 0 V a -2 V . Confrontando la corrente inversa con quella delle celle del dispositivo IEMN 25In15, la corrente inversa a -2 V è inferiore per i nuovi dispositivi, mentre l'andamento della corrente diretta è abbastanza simile e anche il suo valore a 3.5 V è comparabile.

Per quanto riguarda le celle illuminate è utile il confronto con le caratterizzazioni effettuate sulle diverse celle del dispositivo IEMN 25In15. Si nota come nelle celle in analisi la caratteristica tensione-corrente abbia una forma notevolmente diversa: vi è una gobba nella regione intorno a 1.2 V, particolarmente pronunciata per la densità di eccitazione minore, che nelle celle del dispositivo IEMN 25In15 è appena percepibile. A parità di eccitazione la corrente di cortocircuito delle celle IEMN 25541 è notevolmente superiore a quella delle celle del dispositivo IEMN 25In15 di un fattore circa 2, mentre la tensione di circuito aperto risulta essere leggermente superiore.

In figura 6.13 è raffigurato l'andamento della corrente di cortocircuito per alcune celle del dispositivo IEMN 24541 e del dispositivo IEMN 25In15. Dal confronto con i dati delle celle di quest'ultimo dispositivo, a parità di densità di eccitazione si nota come queste celle permettano di avere una corrente di cortocircuito di un fattore circa 1.5 più elevata rispetto

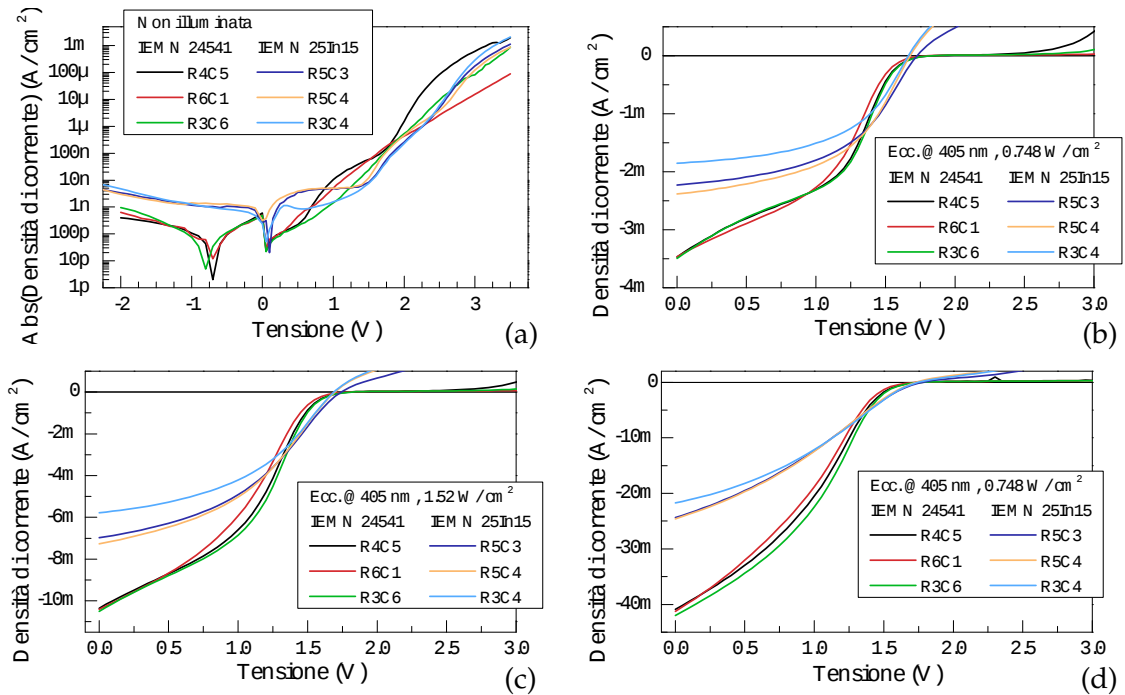


Figura 6.12: Caratterizzazioni tensione-corrente delle celle R4C5, R6C1 e R3C6 del dispositivo IEMN 24541 non illuminate (a) e illuminate con diverse densità di eccitazione (b)-(c)-(d) a 405 nm.

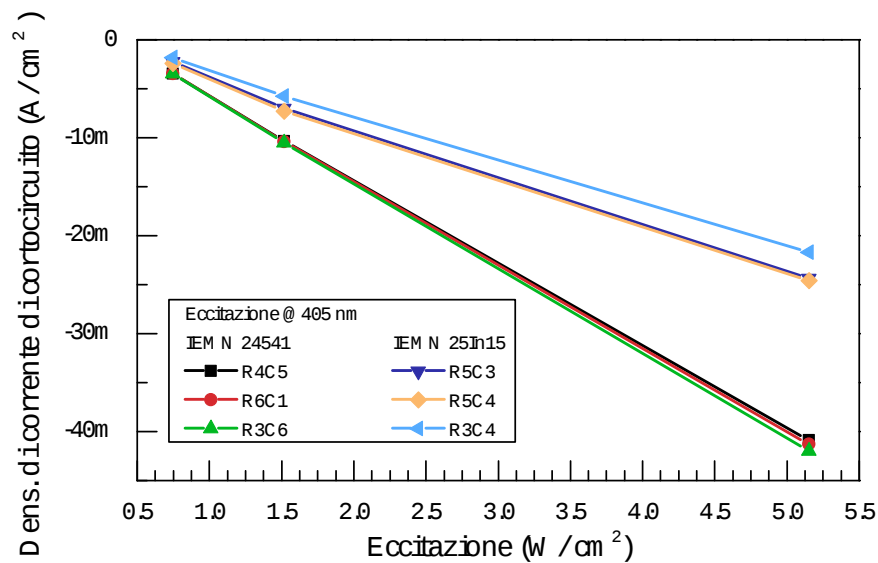


Figura 6.13: Corrente di cortocircuito di alcune celle del dispositivo IEMN 24541 e del dispositivo IEMN 25In15 per differenti densità di eccitazione.

alle celle di prima generazione. Questo è un segnale del fatto che i cambiamenti effettuati sulla struttura delle celle e le ottimizzazioni dei livelli di drogaggio sono effettivamente stati efficaci nel miglioramento delle caratteristiche elettriche delle celle.

In figura 6.14 è mostrato l'andamento della tensione di circuito aperto per alcune celle

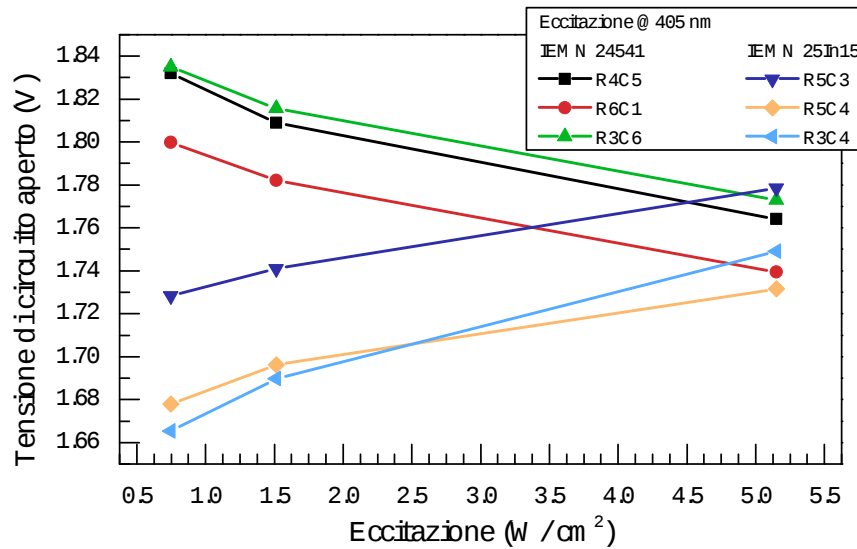


Figura 6.14: Tensione di circuito aperto di alcune celle del dispositivo IEMN 24541 e del dispositivo IEMN 25In15 per differenti densità di eccitazione.

del dispositivo IEMN 24541 e del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della densità di eccitazione. Confrontando i dati delle due tipologie di celle si nota come le celle del dispositivo IEMN 24571 abbiano una tensione di circuito aperto maggiore, ma vi sia un calo di questa tensione per densità di eccitazione maggiori, contrariamente a quanto osservato per le celle del dispositivo IEMN 25In15. Le differenze tra le tensioni di circuito aperto possono essere imputate alle differenti caratteristiche dei dispositivi, come ad esempio i differenti livelli di drogaggio utilizzati (maggiori nel dispositivo IEMN 24541) e la differente struttura delle buche quantiche e anche degli strati al di sotto e al di sopra di esse. Benché nominalmente i contatti siano identici, non si può escludere una dipendenza dalle caratteristiche di questi per via di differenze nel processo produttivo. Mentre l'aumento della tensione di circuito aperto per IEMN 25In15 al crescere della densità di eccitazione è un fenomeno atteso alla luce del modello visto, il calo che si osserva per il dispositivo IEMN 24541 potrebbe essere dovuto all'autoriscaldamento del dispositivo per elevate eccitazioni, che incrementa la ricombinazione non radiativa.

Per ciò che riguarda il fill factor, mostrato in figura 6.15, si nota come quello delle celle del dispositivo IEMN 24541 sia sensibilmente inferiore rispetto al fill factor delle celle del dispositivo IEMN 25In15 per densità di eccitazione più basse, per convergere all'incirca agli stessi valori per densità di eccitazione più elevate. Si conferma invece il calo del fill factor al crescere della densità di eccitazione. Questo fill factor più basso, essendo legato ad un rapporto geometrico tra aree della caratteristica corrente-tensione, è dovuto alla diversa forma notata in precedenza per tensioni negative.

L'efficienza delle celle del dispositivo IEMN 24541, definita come il rapporto tra la potenza ottica fornita dal laser e la potenza elettrica fornita dalla cella, è mostrata in figura 6.16. Questa è più elevata di un fattore $1.5 \div 2$, a seconda della densità di eccitazione, delle celle del dispositivo IEMN 25In15. Questo è un risultato atteso, visto il notevole aumento della corrente di cortocircuito, nonché il piccolo aumento della tensione di circuito aperto.

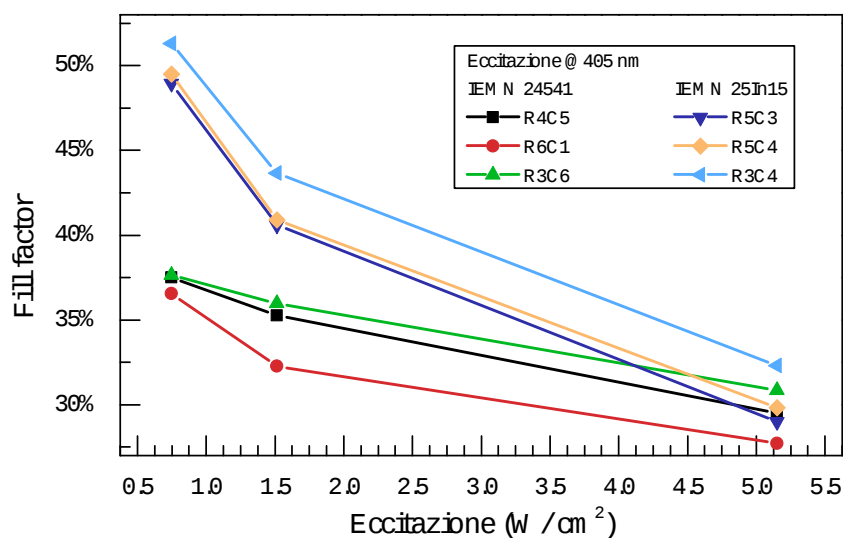


Figura 6.15: Fill factor di alcune celle del dispositivo IEMN 24541 e del dispositivo IEMN 25In15 per differenti densità di eccitazione.

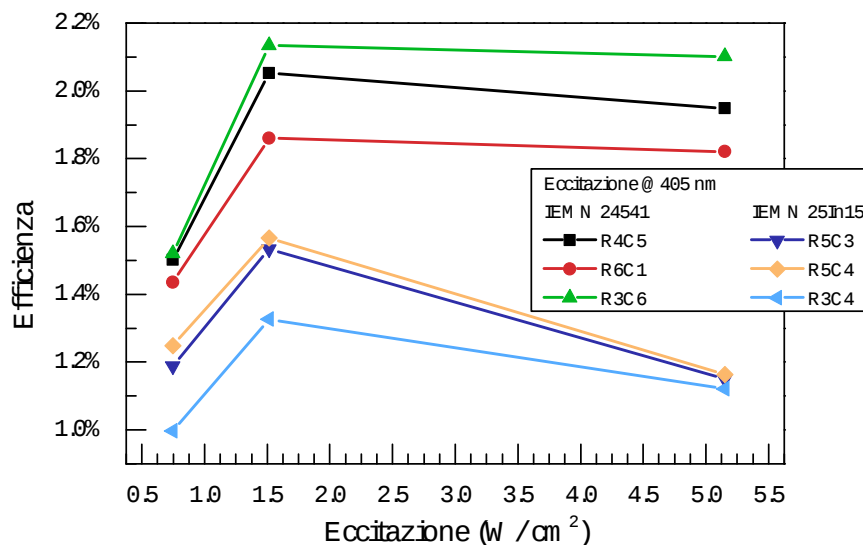


Figura 6.16: Efficienza di alcune celle del dispositivo IEMN 24541 e del dispositivo IEMN 25In15 per differenti densità di eccitazione.

L'incremento dell'efficienza è attribuibile all'aumento di spessore delle buche quantiche e dunque all'incremento del numero di fotoni che è possibile catturare.

L'andamento in funzione dell'eccitazione è simile a quello trovato per le celle del dispositivo IEMN 25In15 a parità di densità di eccitazione per densità di eccitazione basse e intermedie, mentre nel caso del dispositivo IEMN 24541 l'efficienza non cala aumentando ulteriormente la densità di eccitazione. Anche in questo caso è possibile attribuire questo fenomeno alle diverse caratteristiche del materiale. In particolare, è ipotizzabile che il maggiore spessore delle buche quantiche consenta di raccogliere una maggiore quantità

di fotoni, che nel caso del dispositivo IEMN 25In15 andavano persi per via del minore spessore delle buche quantiche.

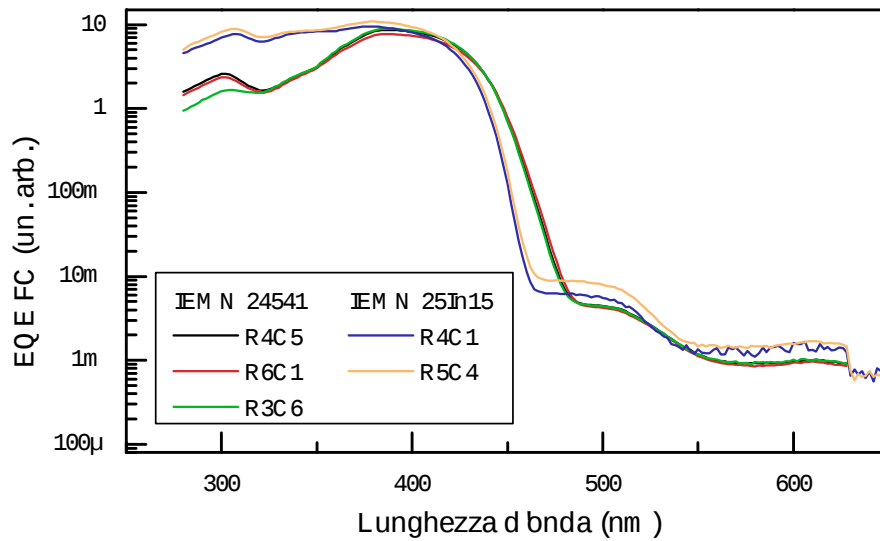


Figura 6.17: Efficienza quantica esterna di alcune celle del dispositivo IEMN 24541 nel range 280 nm ÷ 1100 nm in funzione della lunghezza d'onda.

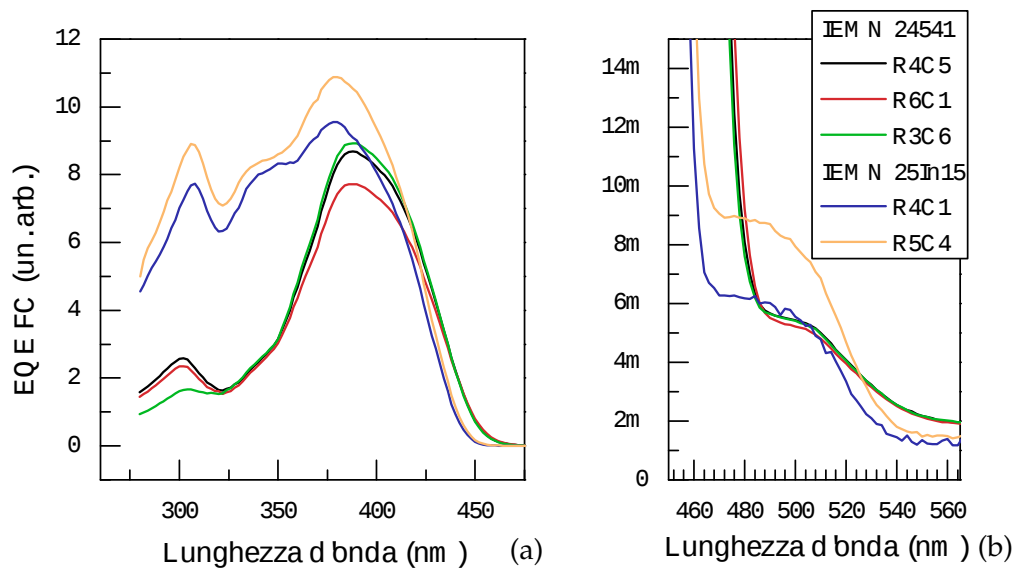


Figura 6.18: Particolare dell'efficienza quantica esterna di alcune celle del dispositivo IEMN 24541 in funzione della lunghezza d'onda incidente nella regione di massima efficienza (a) e nella regione della banda gialla (b).

In figura 6.17 è mostrata l'efficienza quantica spettrale di alcune celle del dispositivo IEMN 24541 e del dispositivo IEMN 25In15. In questo caso i dati sono limitati a una lunghezza d'onda massima di 750 nm per via delle caratteristiche dell'apparato di misura, che per efficienze quantiche troppo basse restituisce delle misurazioni negative non visualiz-

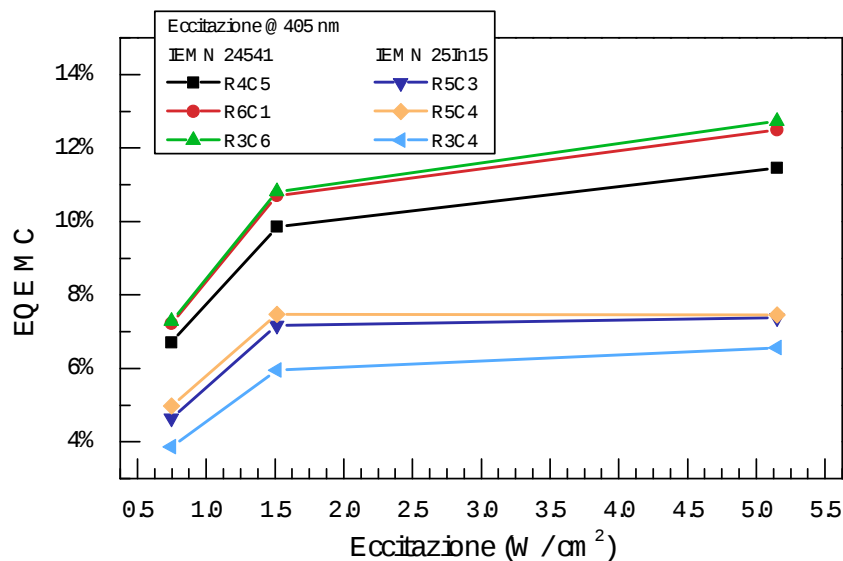


Figura 6.19: Efficienza quantica esterna di alcune celle del dispositivo IEMN 24541 e del dispositivo IEMN 25In15 per differenti densità di eccitazione a 405 nm.

zabili in scala logaritmica. Questo non costituisce un problema in quanto il segnale nella regione 750 nm ÷ 1100 nm è costituito solamente da rumore e non ha interesse in questa analisi. In figura 6.18 vi sono alcuni dettagli della zona di massima efficienza e della zona al di sotto della spalla di massima efficienza. Non è possibile un confronto assoluto con le efficienze quantiche delle celle del dispositivo IEMN 25In15, in quanto le condizioni di illuminazione sono leggermente variate, ma è possibile trarre delle considerazioni da un confronto della forma dello spettro.

Si nota come la lunghezza d'onda di massima efficienza sia leggermente maggiore rispetto alle celle di precedente generazione, ed è pari a circa 380 nm. È presente anche qui un picco secondario intorno a 310 nm, ma si ha una efficienza quantica notevolmente inferiore a quella massima, mentre nelle celle del dispositivo IEMN 25In15 si aveva una efficienza poco inferiore. Questo avvalorava la tesi secondo cui si possa trattare di un picco dovuto a fenomeni secondari dovuti al riempimento della banda di conduzione, che dipendono fortemente dal materiale. Ulteriori indagini sull'origine di questo picco sono attualmente in corso. La spalla di massima efficienza parte da circa 490 nm, mentre la spalla al di sotto dell'energy gap parte da circa 550 nm, risultando spostata verso lunghezze d'onda più elevate ma comunque compatibile con la banda gialla del GaN già analizzata mediante fotoluminescenza. Il suo andamento è coerente con quello visto per le celle del dispositivo IEMN 25In15.

In figura 6.19 è mostrata l'efficienza quantica esterna ad una lunghezza d'onda di 405 nm, calcolata come rapporto tra numero di elettroni estratti in condizione di cortocircuito e numero di fotoni incidenti sulla cella, per diverse densità di eccitazione. In questo grafico si vede un aumento di questa al crescere della densità di eccitazione, pertanto all'aumentare della quantità di portatori generati si aumenta la possibilità di estrarli dalle buche e quindi di generare corrente. Confrontandola con l'efficienza quantica delle celle del dispositivo IEMN 25In15 si nota come l'efficienza quantica sia notevolmente

maggiore rispetto alle altre celle, la cui efficienza quantica non supera il 7%, a parità di densità di eccitazione. Questo conferma che le nuove celle hanno una efficienza maggiore, probabilmente dovuta ad adeguati livelli di drogaggio che consentono l'estrazione dei portatori fotogenerati e quindi una maggiore corrente di cortocircuito. Per quanto riguarda i livelli profondi, che danno luogo a ricombinazione non radiativa e perdita di portatori, dall'analisi dell'efficienza quantica spettrale non sembrano esservi differenze di rilievo.

6.3.2 IEMN 24571

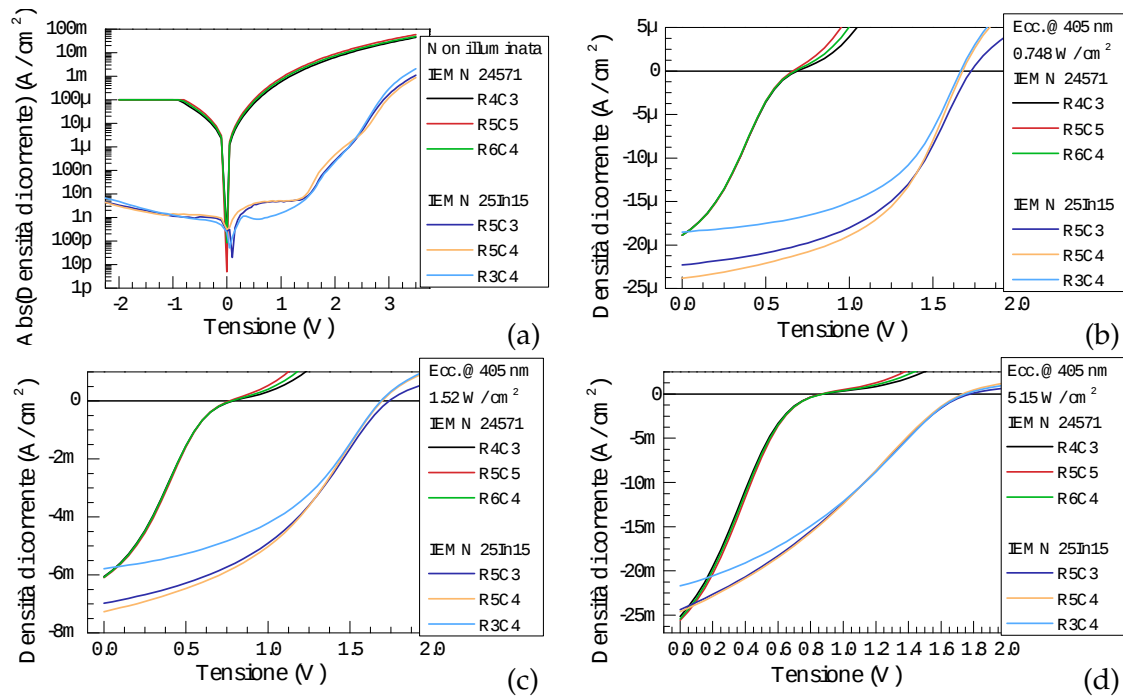


Figura 6.20: Caratterizzazioni tensione-corrente delle celle R4C3, R5C5 e R6C4 del dispositivo IEMN 24571 non illuminate (a) e illuminate con diverse densità di eccitazione (b)-(c)-(d) a 405 nm.

Le caratterizzazioni voltamperometriche delle celle del dispositivo IEMN 24571 sono mostrate in figura 6.20. La caratterizzazione con celle non illuminate mostra come si abbia una corrente inversa molto elevata, ben superiore a $1 \mu\text{A}$, che corrisponde al livello di compliance impostato per evitare di danneggiare le celle con una corrente inversa troppo elevata. Per tensioni positive si nota che la corrente a 3.5 V raggiunge quasi 1 mA, ossia è circa 2 ordini di grandezza superiore alle correnti delle celle dei dispositivi IEMN 25In15 e IEMN 24541. Questi fenomeni sono dovuti probabilmente alle caratteristiche costruttive di queste celle, ossia alla presenza di una enorme quantità di difetti cristallini, come evidenziato nella sezione 3.3, che creano cammini conduttivi che aumentano notevolmente la resistenza serie modificando pesantemente la caratteristica tensione-corrente.

La caratterizzazione tensione-corrente con celle illuminate mostra invece un valore della corrente di cortocircuito che è paragonabile a quella delle celle del dispositivo IEMN

25In15 (e quindi inferiore a quella del dispositivo IEMN 24541). Di contro la tensione di circuito aperto è notevolmente più bassa e inferiore a 1 V per tutte le celle e tutte le condizioni di illuminazione analizzate. Anche questo è attribuibile alle caratteristiche del materiale su cui il dispositivo è stato prodotto.

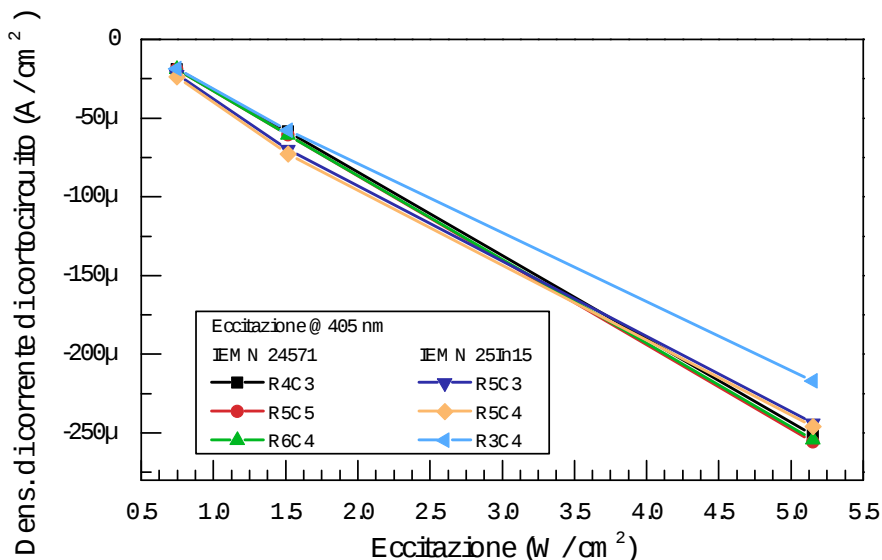


Figura 6.21: Corrente di cortocircuito di alcune celle del dispositivo IEMN 24571 e del dispositivo IEMN 25In15 per differenti densità di eccitazione.

In figura 6.21 è mostrata la corrente di cortocircuito in funzione della densità di eccitazione. Paragonandola a quella del dispositivo IEMN 24541 in figura 6.13 si nota, come detto in precedenza, come la corrente sia inferiore a parità di eccitazione, mentre mantenga un andamento pressoché lineare in funzione dell'eccitazione sulla cella. Dal confronto con i dati del dispositivo IEMN 25In15 si nota invece una corrente di cortocircuito perfettamente sovrapponibile, sia come valore che come andamento.

La tensione di circuito aperto, mostrata in figura 6.22, è considerevolmente più bassa rispetto ai due dispositivi fin qui analizzati. Analogamente alle celle del dispositivo IEMN 25In15 e contrariamente alle celle del dispositivo IEMN 24541 la tensione di circuito aperto cresce all'aumentare dell'eccitazione.

Il fill factor delle celle del dispositivo IEMN 24571 è mostrato in figura 6.23. Dal confronto con quello delle altre due serie di celle si nota come sia lievemente più basso. Questo è dovuto alla ridotta tensione di circuito aperto, unita alla relativamente elevata corrente di cortocircuito. Si conferma la tendenza alla sua diminuzione con l'aumentare dell'eccitazione.

Com'è ragionevole attendersi, l'efficienza di queste celle, mostrata in figura 6.24, è molto bassa, meno di 1/4 dell'efficienza delle celle del dispositivo IEMN 24541 e comunque meno della metà delle celle del dispositivo IEMN 25In15. Il motivo è plausibilmente da ricercarsi nell'elevata presenza di difetti che sottraggono portatori fotogenerati per mezzo di ricombinazione non radiativa. Si nota una lieve salita dell'efficienza per densità di eccitazione maggiori, probabilmente in quanto si ha una saturazione della ricombi-

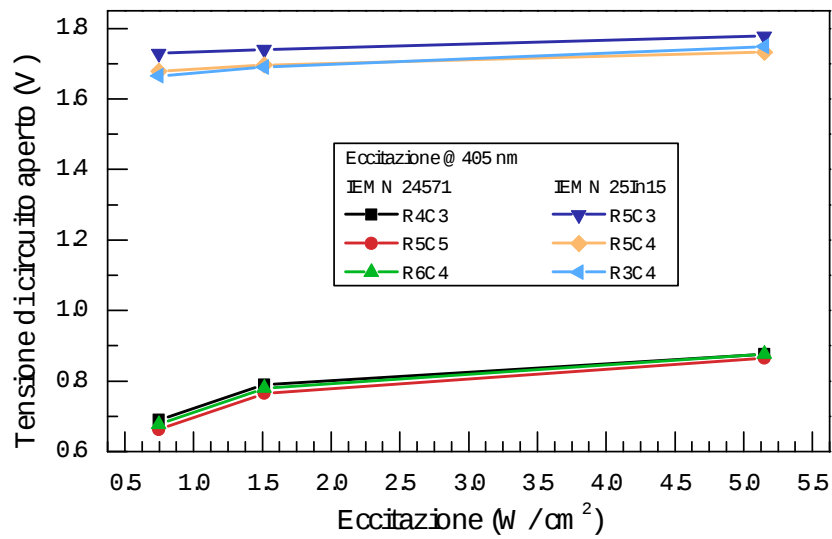


Figura 6.22: Tensione di circuito aperto di alcune celle del dispositivo IEMN 24571 e del dispositivo IEMN 25In15 per differenti densità di eccitazione.

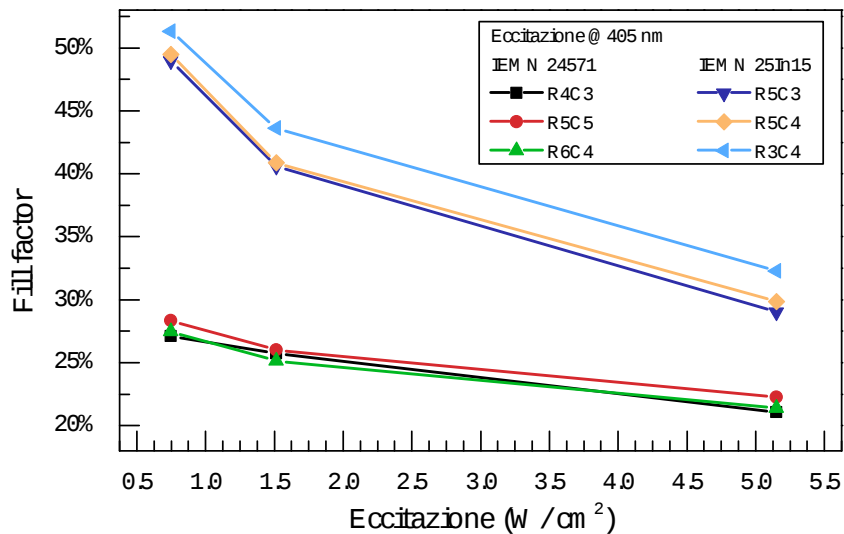


Figura 6.23: Fill factor di alcune celle del dispositivo IEMN 24571 e del dispositivo IEMN 25In15 per differenti densità di eccitazione.

nazione non radiativa, essendo questa limitata dal numero di stati disponibili sui livelli profondi.

In figura 6.25 è mostrata l'efficienza quantica spettrale nella regione $280\text{ nm} \div 750\text{ nm}$ del dispositivo IEMN 24571 e un suo confronto con l'efficienza quantica delle celle del dispositivo IEMN 25In15. Anche in questo caso i dati sono limitati a una lunghezza d'onda massima di 750 nm per i motivi discrussi per il dispositivo IEMN 24541. Lo spettro risultante dalla fotocorrente ha una forma notevolmente diversa dagli spettri ottenuti per le altre celle. Si nota come il picco di efficienza quantica sia scarsamente pronunciato ri-

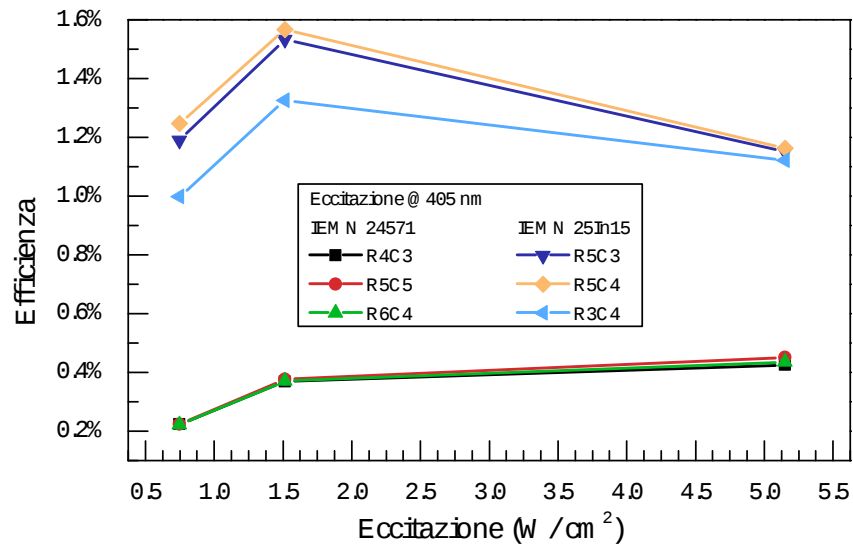


Figura 6.24: Efficienza di alcune celle del dispositivo IEMN 24571 e del dispositivo IEMN 25In15 per differenti densità di eccitazione.

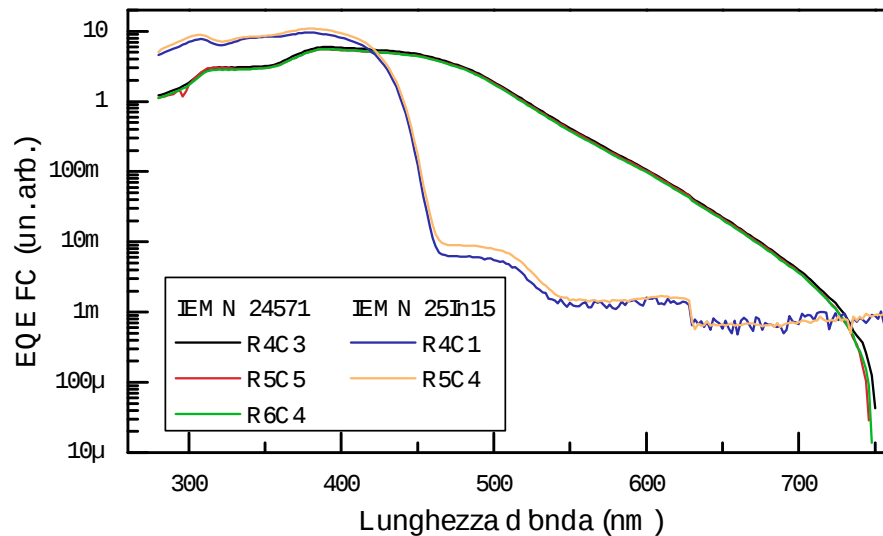


Figura 6.25: Efficienza quantica esterna di alcune celle del dispositivo IEMN 24571 e del dispositivo IEMN 25In15 nel range 280 nm ÷ 750 nm in funzione della lunghezza d'onda.

petto alle altre celle. Dal grafico 6.26 sulla zona del picco si nota come vi sia una sorta di plateau abbastanza ampio compreso tra i 380 nm e i 450 nm, dove l'efficienza quantica varia molto poco. Inoltre l'efficienza quantica si mantiene elevata anche per lunghezze d'onda ben superiori al band gap del $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$, corrispondente a circa 450 nm. Questo è segno di una elevata concentrazione di difetti profondi che consentono la cattura di una quantità notevole di fotoni ad energie notevolmente inferiori rispetto all'energy gap del materiale.

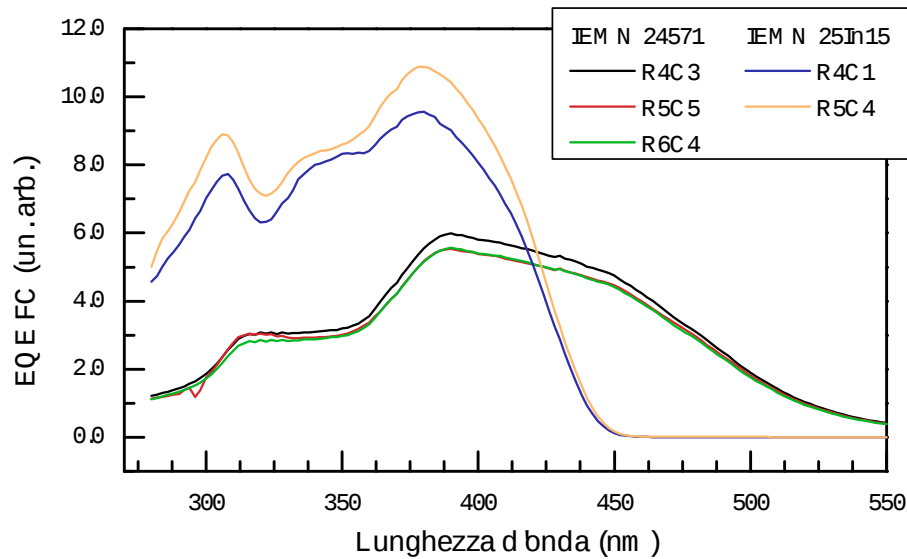


Figura 6.26: Particolare dell'efficienza quantica esterna di alcune celle del dispositivo IEMN 24571 e del dispositivo IEMN 25In15 in funzione della lunghezza d'onda incidente nella regione di massima efficienza.

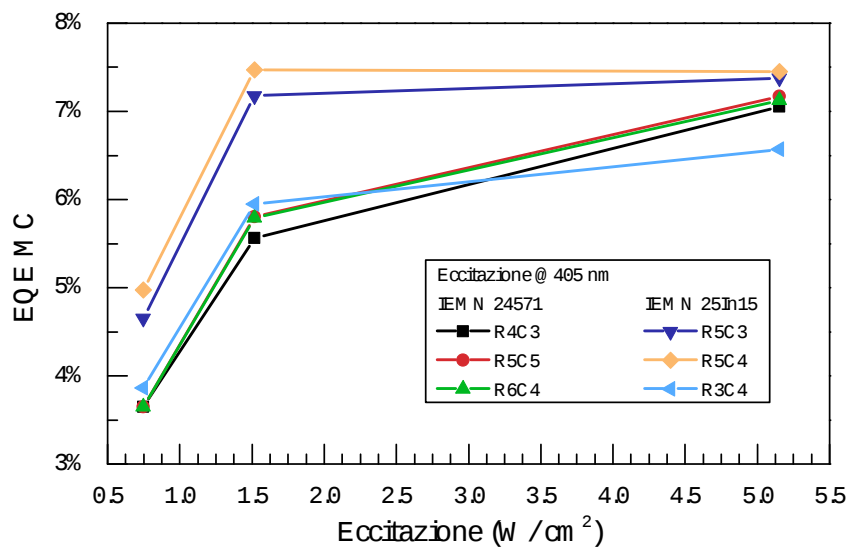


Figura 6.27: Efficienza quantica esterna di alcune celle del dispositivo IEMN 24571 e del dispositivo IEMN 25In15 per differenti densità di eccitazione.

In figura 6.27 è mostrata l'efficienza quantica a 405 nm per diverse densità di eccitazione. Questa risulta essere circa la metà rispetto al dispositivo IEMN 24541, mentre è comparabile con quella del dispositivo IEMN 24541, dunque non mostra un calo così marcato come l'efficienza complessiva del dispositivo. Anche in questo caso si nota un aumento dell'efficienza quantica del dispositivo all'aumentare della densità di eccitazione, confermando un peso minore della ricombinazione non radiativa mediante difetti profondi all'aumentare della densità di eccitazione.

Questo dispositivo, con una maggiore quantità di indio, è stato pensato per avere un miglior matching con la lunghezza d'onda del laser utilizzato, in particolare per applicazioni di trasferimento di potenza wireless. Tuttavia le sue caratteristiche qui analizzate, in particolare la bassa tensione di circuito aperto e la bassa efficienza, non lo rendono un candidato ideale per questo tipo di applicazioni. È necessario migliorare il processo di produzione a livello di accrescimento epitassiale delle buche quantiche multiple per eliminare i difetti cristallini e dunque i livelli profondi da essi indotti.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati analizzati diversi aspetti delle celle solari basate su nitrato di gallio.

IEMN 25In15

Per quanto riguarda le celle di prima generazione, mediante lo step stress è stato verificata la densità di eccitazione necessaria per indurre un degrado significativo, che si è mostrata essere molto elevata, pari a circa 350 W/cm^2 , ben superiore a quella che il dispositivo avrebbe se utilizzato in sistemi fotovoltaici ed adeguata ad un possibile utilizzo in un sistema di trasmissione di energia wireless.

L'analisi del degrado nel tempo ha mostrato una variazione della corrente di cortocircuito e della tensione di circuito aperto che si riflettono in una minore potenza elettrica generata dalla cella e di conseguenza in una sua minore efficienza. Anche l'efficienza quantica misurata mediante le misure di fotocorrente è variata, mostrando una riduzione dell'efficienza intorno alla regione del suo massimo ed un aumento nella regione legata a livelli profondi. Come causa di questo degrado è stata ipotizzata la creazione di difetti nel materiale e dei relativi livelli profondi, che aumentano il tasso di ricombinazione non radiativa delle cariche generate, oltre ad un effetto sul drogante indotto dallo stress. Rimane da approfondire il possibile effetto del degrado indotto dai soli fotoni mediante una prosecuzione dell'attività di ricerca.

L'analisi dei fattori che influenzano l'efficienza del dispositivo ha portato a confermare alcune ipotesi avanzate nell'analisi del degrado, come ad esempio la forte influenza dei difetti e dei livelli profondi da essi introdotti. Le analisi al variare delle condizioni di misura e di eccitazione hanno consentito di correlare le caratteristiche di funzionamento del dispositivo ai processi fisici che avvengono al suo interno e alle caratteristiche del materiale.

IEMN 24541 e IEMN 24571

I dispositivi IEMN 24541 e IEMN 24571 costituiscono l'ottimizzazione del dispositivo IEMN 25In15. Per questi dispositivi è stato possibile compiere alcune analisi preliminari anche sul materiale mediante fotoluminescenza. Queste analisi hanno evidenziato delle particolarità degne di nota, come ad esempio i tempi di vita registrati che risultano estremamente lunghi rispetto a quelli attesi per ricombinazione radiativa. Per questi

fenomeni è stata fornita una spiegazione preliminare attribuendoli a livelli fortemente localizzati con lunghe vite media, ma sono necessarie ulteriori indagini per investigare il fenomeno.

L'analisi delle caratteristiche elettriche del dispositivo ha evidenziato un comportamento migliore del dispositivo IEMN 24541 rispetto al dispositivo IEMN 25In15, confermando che i cambiamenti apportati sono stati positivi. In particolare si è registrata una sua migliore efficienza in tutte le condizioni di illuminazione e una efficienza quantica spettrale simile. Per quanto riguarda il campione IEMN 24571 si sono invece registrate performance insufficienti, dovute ai difetti del materiale introdotti per via della maggiore quantità di indio. È necessario ottimizzare il processo di crescita per ottenere dei dispositivi con una maggiore quantità di indio che siano funzionanti.

Prospettive future

Questo lavoro di tesi offre notevoli spunti per una prosecuzione dell'attività di ricerca, come ad esempio:

- Studiare il materiale mediante diffrazione a raggi X per correlare le proprietà cristalline del dispositivo a quelle elettriche. Lo studio dei profili di drogaggio tramite SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) può offrire conferme alle ipotesi formulate riguardo il drogante.
- Approfondire le misure di fotoluminescenza e di PLE estendendo il range di analisi e facendo delle misure al variare dell'intensità ottica incidente e al variare della temperatura per valutare i contributi della ricombinazione banda-a-banda e tramite livelli profondi.
- Utilizzare tecniche di studio dei livelli profondi (ad esempio DLTS, *Deep Level Transient Spectroscopy*) per approfondire la relazione tra questi ed efficienza e affidabilità del dispositivo.
- Verificare l'affidabilità del dispositivo anche in condizioni estreme per possibili applicazioni spaziali, ad esempio simulando l'azione da parte dei raggi cosmici mediante irraggiamento con protoni.

Le analisi fin qui condotte e quelle future permetteranno di ottenere una conoscenza complessiva dei meccanismi fisici responsabili per le performance e l'affidabilità del materiale, qualificando i dispositivi per possibili future applicazioni ingegneristiche.

Publicazioni

A seguito di questo lavoro di tesi sono stati pubblicati alcuni lavori su riviste internazionali e nell'ambito di conferenze internazionali.

Riviste

- C. De Santi, M. Meneghini, A. Caria, E. Dogmus, M. Zegaoui, F. Medjdoub, E. Zanoni, G. Meneghesso. *Degradation of InGaN-based MQW photodetectors under 405 nm laser excitation*. Microelectronics Reliability. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.microrel.2017.06.072>.

Atti di convegni

- C. De Santi, M. Meneghini, A. Caria, E. Dogmus, M. Zegaoui, F. Medjdoub, G. Meneghesso, E. Zanoni. *Carrier generation and recombination dynamics and reliability of InGaN-based photodetectors for high power densities*. International Conference on Nitride Semiconductor (ICNS) 2017.
- C. De Santi, M. Meneghini, E. Dogmus, M. Zegaoui, F. Medjdoub, A. Caria, G. Meneghesso and E. Zanoni. *Degradation of InGaN-based solar cells under monochromatic photoexcitation*. Compound Semiconductor Week (CSW) 2017.

Bibliografia

- [1] A. E. Becquerel. Memoire sur les effects d'electricques produits sous l'influence des rayons solaires. *Annalen der Physick und Chemie*, 54 (1841).
- [2] J. Nelson. *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press (2003). ISBN 978-1-86094-340-9. URL <http://dx.doi.org/10.1142/p276>.
- [3] S. Strite. GaN, AlN, and InN: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 10(4), 1237 (1992). URL <http://dx.doi.org/10.1116/1.585897>.
- [4] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer. *Applied Physics Letters*, 48(5), 353–355 (1986). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.96549>.
- [5] R. Quay. *Gallium Nitride Electronics*, volume 96 di *Springer Series in Materials Science*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2008). ISBN 978-3-540-71890-1. URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-71892-5>.
- [6] H. Morkoc. *Handbook of nitride semiconductors and devices. Volume 1, Materials, properties, physics and growth*. Wiley-VCH (2008). ISBN 3527628460.
- [7] F. Yam, Z. Hassan. InGaN: An overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms. *Superlattices and Microstructures*, 43(1), 1–23 (2008). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2007.05.001>.
- [8] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto. Indium nitride (InN): A review on growth, characterization, and properties. *Journal of Applied Physics*, 94(5), 2779–2808 (2003). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1595135>.
- [9] B. B. Gil. *Group III nitride semiconductor compounds : physics and applications*. Clarendon Press (1998). ISBN 9780198501596. URL <https://global.oup.com/academic/product/group-iii-nitride-semiconductor-compounds-9780198501596?cc=it&lang=en>.
- [10] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. V. Overstraeten. III–nitrides: Growth, characterization, and properties. *Journal of Applied Physics*, 87(3), 965–1006 (2000). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.371971>.

- [11] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai. Highly P-Typed Mg-Doped GaN Films Grown with GaN Buffer Layers. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(Part 2, No. 10A), L1708–L1711 (1991). URL <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.30.L1708>.
- [12] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa. Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31(Part 2, No. 2B), L139–L142 (1992). URL <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.31.L139>.
- [13] H. Morkocç. *Handbook of nitride semiconductors and devices. Volume 2, Electronic and optical processes in nitrides*. Wiley-VCH (2008). ISBN 3527628428.
- [14] J.-K. Ho, C.-S. Jong, C. C. Chiu, C.-N. Huang, K.-K. Shih, L.-C. Chen, F.-R. Chen, J.-J. Kai. Low-resistance ohmic contacts to p -type GaN achieved by the oxidation of Ni/Au films. *Journal of Applied Physics*, 86(8), 4491–4497 (1999). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.371392>.
- [15] Y. Koide, T. Maeda, T. Kawakami, S. Fujita, T. Uemura, N. Shibata, M. Murakami. Effects of annealing in an oxygen ambient on electrical properties of ohmic contacts to p-type GaN. *Journal of Electronic Materials*, 28(3), 341–346 (1999). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-999-0037-7>.
- [16] A. C. Phillips. *The physics of stars*. John Wiley (1999). ISBN 0471987980.
- [17] P. Würfel, U. Würfel. *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*. Wiley, 3rd edizione (2016). ISBN 352741312X.
- [18] O. Jani, I. Ferguson, C. Honsberg, S. Kurtz. Design and characterization of GaN/InGaN solar cells. *Applied Physics Letters*, 91(13), 132117 (2007). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2793180>.
- [19] C. Boney, I. Hernandez, R. Pillai, D. Starikov, A. Bensaoula, M. Henini, M. Syperek, J. Misiewicz, R. Kudrawiec. Growth and characterization of InGaN for photovoltaic devices. *physica status solidi (c)*, 8(7-8), 2460–2462 (2011). URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.201000993>.
- [20] X. Chen, K. D. Matthews, D. Hao, W. J. Schaff, L. F. Eastman. Growth, fabrication, and characterization of InGaN solar cells. *physica status solidi (a)*, 205(5), 1103–1105 (2008). URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200778695>.
- [21] A. G. Bhuiyan, K. Sugita, A. Hashimoto, A. Yamamoto. InGaN Solar Cells: Present State of the Art and Important Challenges. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2(3), 276–293 (2012). URL <http://dx.doi.org/10.1109/JPHOTOV.2012.2193384>.
- [22] L. Redaelli, A. Mukhtarova, S. Valdueza-Felip, A. Ajay, C. Bougerol, C. Himwas, J. Faure-Vincent, C. Durand, J. Eymery, E. Monroy. Effect of the quantum well thickness on the performance of InGaN photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 105(13), 131105 (2014). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4896679>.
- [23] N. Watanabe, H. Yokoyama, N. Shigekawa, K.-i. Sugita, A. Yamamoto. Barrier Thickness Dependence of Photovoltaic Characteristics of InGaN/GaN Multiple Quantum

- Well Solar Cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(10S), 10ND10 (2012). URL <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.51.10ND10>.
- [24] A. Mukhtarova, S. Valdueza-Felip, L. Redaelli, C. Durand, C. Bougerol, E. Monroy, J. Eymery. Dependence of the photovoltaic performance of pseudomorphic InGaN/GaN multiple-quantum-well solar cells on the active region thickness. *Applied Physics Letters*, 108(16), 161907 (2016). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4947445>.
- [25] M. Leyer, J. Stellmach, C. Meissner, M. Pristovsek, M. Kneissl. The critical thickness of InGaN on (0001)GaN. *Journal of Crystal Growth*, 310(23), 4913–4915 (2008). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.08.021>.
- [26] P. J. Goodhew, R. Beanland, F. J. Humphreys. *Electron microscopy and analysis*. Taylor & Francis (2001). ISBN 0748409688.
- [27] G. Haugstad. *Atomic Force Microscopy*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA (2012). ISBN 9781118360668. URL <http://dx.doi.org/10.1002/9781118360668>.
- [28] L. Bergman, J. L. McHale. *Handbook of luminescent semiconductor materials*. CRC Press (2012). ISBN 1439834679.
- [29] J. Singh. *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures*. Cambridge University Press (2003). ISBN 9780521035743.
- [30] R. S. Muller, T. I. Kamins, M. Chan. *Device electronics for integrated circuits*. John Wiley & Sons (2003). ISBN 0471593982.
- [31] J. Barbolla, S. Dueñas, L. Bailón. Admittance spectroscopy in junctions. *Solid-State Electronics*, 35(3), 285–297 (1992). URL [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1101\(92\)90232-2](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1101(92)90232-2).
- [32] E. Dogmus, M. Zegaoui, L. Largeau, M. Tchernycheva, V. Neplokh, S. Weiszer, F. Schuster, M. Stutzmann, M. Foldyna, F. Medjdoub. High structural quality InGaN-GaN multiple quantum well solar cells. *physica status solidi (c)*, 12(12), 1412–1415 (2015). URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.201510137>.
- [33] N. Das, M. Reed, A. Sampath, H. Shen, M. Wraback, R. Farrell, M. Iza, S. Cruz, J. Lang, N. Young, Y. Terao, C. J. Neufeld, S. Keller, S. Nakamura, S. DenBaars, U. Mishra, J. Speck. Optimization of Annealing Process for Improved InGaN Solar Cell Performance. *Journal of Electronic Materials*, 42(12), 3467–3470 (2013). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-013-2794-6>.
- [34] P. Kamyczek, E. Placzek-Popko, V. Kolkovsky, S. Grzanka, R. Czernecki. A deep acceptor defect responsible for the yellow luminescence in GaN and AlGaIn. *Journal of Applied Physics*, 111(11), 113105 (2012). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4725484>.
- [35] J. Neugebauer, C. G. Van de Walle. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN. *Applied Physics Letters*, 69(4), 503–505 (1996). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.117767>.

- [36] A. Sedhain, J. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang. Nature of deep center emissions in GaN. *Applied Physics Letters*, 96(15), 151902 (2010). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3389497>.
- [37] J. L. Lyons, A. Janotti, C. G. Van de Walle. Carbon impurities and the yellow luminescence in GaN. *Applied Physics Letters*, 97(15), 152108 (2010). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3492841>.
- [38] J. L. Lyons, A. Janotti, C. G. Van de Walle. Effects of carbon on the electrical and optical properties of InN, GaN, and AlN. *Physical Review B*, 89(3), 035204 (2014). URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.035204>.
- [39] M. Mandurrino, G. Verzellesi, M. Goano, M. Vallone, F. Bertazzi, G. Ghione, M. Meneghini, G. Meneghesso, E. Zanoni. Physics-based modeling and experimental implications of trap-assisted tunneling in InGaN/GaN light-emitting diodes. *physica status solidi (a)*, 212(5), 947–953 (2015). URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201431743>.
- [40] M. Auf der Maur, B. Galler, I. Pietzonka, M. Strassburg, H. Lugauer, A. Di Carlo. Trap-assisted tunneling in InGaN/GaN single-quantum-well light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 105(13), 133504 (2014). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4896970>.
- [41] M. Musolino, D. van Treeck, A. Tahraoui, L. Scarparo, C. De Santi, M. Meneghini, E. Zanoni, L. Geelhaar, H. Riechert. A physical model for the reverse leakage current in (In,Ga)N/GaN light-emitting diodes based on nanowires. *Journal of Applied Physics*, 119(4), 44502 (2016). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4940949>.
- [42] J. R. Lang, N. G. Young, R. M. Farrell, Y.-R. Wu, J. S. Speck. Carrier escape mechanism dependence on barrier thickness and temperature in InGaN quantum well solar cells. *Applied Physics Letters*, 101(18), 181105 (2012). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4765068>.
- [43] A. Fox, D. Miller, G. Livescu, J. Cunningham, W. Jan. Quantum well carrier sweep out: relation to electroabsorption and exciton saturation. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 27(10), 2281–2295 (1991). URL <http://dx.doi.org/10.1109/3.97272>.
- [44] E. F. Schubert. *Light-Emitting Diodes*. Cambridge University Press, Cambridge, 2 edizione (2006). ISBN 9780521865388. URL <http://dx.doi.org/10.1017/CB09780511790546>.
- [45] H. Schneider, K. v. Klitzing. Thermionic emission and Gaussian transport of holes in a GaAs/Al_xGa_{1-x}As multiple-quantum-well structure. *Physical Review B*, 38(9), 6160–6165 (1988). URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.38.6160>.
- [46] A. Larsson, P. Andrekson, S. Eng, A. Yariv. Tunable superlattice p-i-n photodetectors: characteristics, theory, and application. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 24(5), 787–801 (1988). URL <http://dx.doi.org/10.1109/3.195>.
- [47] G. Yu, G. Wang, H. Ishikawa, M. Umeno, T. Soga, T. Egawa, J. Watanabe, T. Jimbo. Optical properties of wurtzite structure GaN on sapphire around fundamental

- absorption edge (0.78–4.77 eV) by spectroscopic ellipsometry and the optical transmission method. *Applied Physics Letters*, 70(24), 3209–3211 (1997). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.119157>.
- [48] M. A. Sousa, T. C. Esteves, N. B. Sedrine, J. Rodrigues, M. B. Lourenço, A. Redondo-Cubero, E. Alves, K. P. O'Donnell, M. Bockowski, C. Wetzel, M. R. Correia, K. Lorenz, T. Monteiro. Luminescence studies on green emitting InGaN/GaN MQWs implanted with nitrogen. *Scientific Reports*, 5(1), 9703 (2015). URL <http://dx.doi.org/10.1038/srep09703>.
- [49] M. Pophristic, F. H. Long, C. Tran, I. T. Ferguson, R. F. Karlicek. Time-resolved photoluminescence measurements of quantum dots in InGaN multiple quantum wells and light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 86(2), 1114–1118 (1999). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.370865>.
- [50] G. Pozina, J. P. Bergman, B. Monemar, T. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki. Origin of multiple peak photoluminescence in InGaN/GaN multiple quantum wells. *Journal of Applied Physics*, 88(5), 2677–2681 (2000). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1287124>.
- [51] X. H. Wu, C. R. Elsass, A. Abare, M. Mack, S. Keller, P. M. Petroff, S. P. DenBaars, J. S. Speck, S. J. Rosner. Structural origin of V-defects and correlation with localized excitonic centers in InGaN/GaN multiple quantum wells. *Applied Physics Letters*, 72(6), 692–694 (1998). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.120844>.
- [52] Y. Narukawa, Y. Kawakami, S. Fujita, S. Fujita, S. Nakamura. Recombination dynamics of localized excitons in $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ - $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ multiple quantum wells. *Physical Review B*, 55(4), R1938–R1941 (1997). URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.R1938>.