

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA ELETTRONICA

STRUTTURE INNOVATIVE PER CELLE SOLARI A BUCHE
QUANTICHE MULTIPLE BASATE SU NITRURO DI GALLIO:
STUDIO IN FUNZIONE DEI PARAMETRI COSTRUTTIVI

Laureando:

Filippo Zamperetti,

Matricola: 1177888

Relatore:

Prof. Matteo Meneghini

Anno accademico 2018/2019

Ai miei nonni che mi hanno seguito e sostenuto fin dal primo giorno,
alla mia famiglia, ai miei genitori, alla mia fidanzata
ed ai miei amici perchè è solo grazie a loro che oggi posso festeggiare
questo traguardo tanto importante.

Contents

1 Il nitruro di Gallio	1
1.1 La struttura cristallina del nitruro di Gallio	2
1.2 Struttura a bande	3
1.3 Effetti di Polarizzazione	4
1.4 Substrati	6
1.4.1 Zaffiro (Al_2O_3)	7
1.4.2 Carburo di silicio (SiC)	7
1.4.3 Silicio (Si)	8
1.5 Tecniche di crescita epitassiale	8
1.5.1 Hydride Vapor Phase Epitaxy	9
1.5.2 Metal-Organic Chemical Vapor Deposition	10
1.5.3 Molecular Beam Epitaxy	12
1.6 Contatti	13
1.6.1 Contatti Ohmici su n-GaN	14
1.6.2 Contatti ohmici su p-GaN	15
2 Celle solari	17
2.1 Spettro solare	17
2.2 Caratteristiche delle celle solari	18
2.3 Fisica delle celle solari ed effetto fotovoltaico	20
2.4 Parametri caratteristici	26
2.5 Celle solari basate su nitruro di gallio	28

3	Caratterizzazione del dispositivo	33
3.1	Descrizione dei dispositivi	33
3.2	Tecniche di caratterizzazione del dispositivo	36
3.2.1	Misure I-V	36
3.3	Fotocorrente	37
3.4	Tecniche di caratterizzazione del materiale	37
3.4.1	Fotoluminescenza	37
4	Set-up sperimentale e caratterizzazione dei dispositivi	41
4.1	Set-up sperimentale	41
4.2	Caratterizzazione estesa in Temperatura	43
4.2.1	Cella 3f Reference	43
4.3	Celle 2d 1A, 2g 1B e 5e 1C	50
4.4	Celle 5g 2A e 3g 2B	58
4.5	Statistica dei dispositivi	62
5	Analisi e stress dei dispositivi	67
5.1	Step-Stress in potenza ottica	67
5.2	Stress test in potenza ottica	74
5.3	Stress in corrente	78
5.3.1	Step-stress in corrente	79
5.3.2	Stress in corrente costante	82
5.4	Step-Stress in temperatura a potenza ottica costante	87
5.5	Stress test a 175°C	90
6	Conclusioni	95
6.1	Prospettive future	96
	Bibliografia	99

Abstract

Lo scopo del presente lavoro di tesi è la caratterizzazione di celle solari in nitruro di gallio basate su una struttura a buche quantiche multiple GaN/InGaN/GaN e lo studio dei processi che ne limitano l'affidabilità e l'efficienza, e l'identificazione delle cause fisiche di degrado, finalizzato al miglioramento dei processi produttivi di tali tecnologie, attraverso diverse tecniche di caratterizzazione fisica ed elettrica del materiale e del dispositivo. In particolare sono state compiute analisi di fotoluminescenza, caratterizzazioni tensione-corrente e la spettroscopia in fotocorrente.

Sono stati studiati sei tipi di dispositivi diversi, basati tutti su una struttura formata da 30 buche quantiche multiple $In_xGa_{1-x}N/GaN$, con percentuali di indio x pari al 15%, ma con diversi spessori dello strato di $p - GaN$. Ad eccezione del dispositivo Reference, tutti gli altri cinque dispositivi sono dotati di uno strato di n o $p AlGaIn$, con funzione di *electron-hole blocking layer*.

Sui dispositivi sono state svolte delle caratterizzazioni preliminari per selezionare quelli con caratteristiche migliori, in termini di efficienza, analizzando, inoltre, il comportamento dei dispositivi al variare della temperatura. Successivamente sono stati svolti degli stress per studiare il degrado del dispositivo sotto eccitazione ottica ed elettrica.

Sommario

Il fotovoltaico costituisce il modo più diretto di conversione dell'energia solare in energia elettrica e si basa sull'effetto osservato da Becquerel nel 1839: si può affermare che tale effetto è rimasto una curiosità di laboratorio dalla metà del XIX secolo fino al 1954, quando la prima cella solare in silicio con un'efficienza di conversione del 6% fu costruita ai Laboratori Bell; da allora la ricerca in questo settore ha sperimentato una crescita costante ed oggi si può contare su tecnologie mature, in grado di sviluppare alte prestazioni in via di ulteriore miglioramento. Le celle tandem costituiscono ora il migliore esempio di dispositivi fotovoltaici in grado di convertire buona parte della potenza irraggiata dal sole. Aumentare l'efficienza con le celle tandem significa sfruttare le differenti lunghezze d'onda dello spettro solare. Questi dispositivi sono infatti costruiti impilando semiconduttori, disponendoli dal basso secondo valori di energy gap crescenti: il primo strato, dall'alto, deve assorbire i fotoni con energie più elevate, lasciando passare quelli con energie minori, che verranno a sua volta assorbiti dal materiale con minore bandgap. Essendo queste strutture costose, sono stati proposti dei sistemi solari a concentrazione [13], che sfruttano la riflessione dei raggi solari ottenuta attraverso superfici riflettenti (sostanzialmente degli specchi), per concentrarla su un ricevitore di dimensioni contenute. Sorge dunque qui la necessità di avere materiali che siano, oltre che efficienti, anche resistenti. Senza dubbio il silicio, grazie alla sua facile reperibilità e al basso costo, è ancora oggi uno dei materiali più utilizzati per le applicazioni fotovoltaiche, ma in queste strutture a concentrazione non è più in grado di operare efficacemente alle condizioni richieste. Entrano in gioco dunque materiali innovativi detti semiconduttori a *Wide Band Gap*, tra cui il nitruro di gallio (GaN) e i composti formati con le sue leghe. In particolare, nella lega InGaN, grazie alle variazioni possibili della concentrazioni di indio, si può ottenere un materiale con

caratteristiche di assorbimento compatibili con quelle dell'intero spettro solare.

Le celle solari basate su InGaN/GaN sono un potenziale candidato per la costruzione di celle solari ad alta efficienza nonché affidabili, viste le peculiari caratteristiche del GaN.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è comprendere le caratteristiche del nitruro di gallio, esplorare i vantaggi e gli svantaggi dei dispositivi composti dal materiale in questione e valutarne l'affidabilità, tramite stress test e caratterizzazioni per estrarre i parametri caratteristici.

In questo lavoro di tesi sono state analizzate diversi tipi di celle solari basate su una struttura a buche quantiche multiple.

- Nel primo capitolo vengono descritte alcune interessanti caratteristiche del GaN assieme ai diversi metodi di crescita.
- Nel secondo capitolo vengono illustrati i principi di funzionamento e le diverse tipologie di celle solari, assieme alla descrizione dei parametri caratteristici per la determinazione dell'efficienza.
- Nel terzo capitolo vengono riportate le tecniche utilizzate per la caratterizzazione dei dispositivi e la loro descrizione
- Nel quarto capitolo viene illustrato il set-up sperimentale utilizzato per la caratterizzazione dei dispositivi e vengono riportati i risultati, in forma statistica, della caratterizzazione preliminare delle celle solari per la determinazione dei dispositivi più efficienti. Viene inoltre svolta una caratterizzazione estesa per l'analisi dell'efficienza al variare della temperatura.
- Nel quinto capitolo viene analizzata l'affidabilità dei dispositivi, in particolare del wafer Reference, mediante test condotti variando la durata dello stress, la temperatura e l'intensità di stress per determinare i fattori che inducono un degrado nel dispositivo.
- Nel sesto capitolo vengono riportate le conclusioni di questo lavoro di tesi assieme alle prospettive future per la sua continuazione.

CAPITOLO *1*

Il nitruro di Gallio

Il nitruro di gallio (GaN) è un materiale della classe dei composti binari III-V, generalmente utilizzato nei dispositivi che richiedono un trasporto di carica molto veloce con elevate tensioni di breakdown. Tale materiale riveste un ruolo di fondamentale importanza nello sviluppo di dispositivi optoelettronici (LED, laser, celle solari) e di potenza (HEMT, MESFET); possiede un bandgap diretto molto elevato (3.47 eV), elevate mobilità e velocità di saturazione di drift e una buona conducibilità termica [18]. La caratteristica di avere un bandgap diretto elevato fa sì che il materiale possieda una buona efficienza di emissione radiativa grazie alla ricombinazione banda-banda. Inoltre, combinandolo con altre leghe binarie tipo nitruro di alluminio AlN o nitruro di Indio InN, si possono ottenere materiali con energy gap compreso tra 0.6 eV e 6 eV. Una delle maggiori difficoltà che ha ostacolato la ricerca su tale materiale è stata l'impossibilità di produrre blocchi monocristallini estesi di questo materiale e per questo è stato necessario ricercare un materiale adeguato per la crescita epitassiale, che si adattasse sia dal punto di vista reticolare che dal punto di vista termico al GaN stesso [19]. In questo capitolo verranno analizzate le diverse tecniche di crescita del materiale, con alcuni esempi di substrato utilizzati.

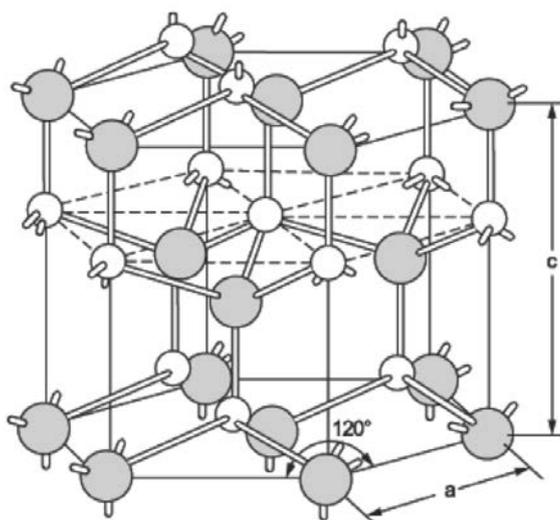
1.1 La struttura cristallina del nitruro di Gallio

Il nitruro di gallio è un composto binario la cui molecola è formata da un atomo del III gruppo (Gallio), e da un atomo del V gruppo (Azoto). I composti del gruppo III-V si possono trovare in tre differenti strutture cristalline:

- zincoblenda
- wurtzite
- salgemma

Alla temperatura ambiente GaN, AlN e InN si trovano sotto forma di wurtzite. La struttura zincoblenda invece, si può trovare nei film sottili di GaN e di InN, mentre per l'AlN non è stata trovata ancora una fase stabile di zincoblenda. [18]. Per quanto riguarda invece la struttura salgemma, essa non riveste una particolare importanza nel campo dei dispositivi elettronici ed optoelettronici.

La definizione della struttura cristallina è descritta dalle tre costanti reticolari a, b e c , e da tre angoli α, β e γ . Focalizzandoci quindi sulle prime due strutture citate precedentemente, esse presentano molte analogie, ma sono fortemente diverse dal punto di vista elettrico e del doping. La struttura cristallina di Wurtzite, riportata in figura 1.1, è caratterizzata da un reticolo che ha una struttura esagonale con costanti reticolari $a=b \neq c$ e con angoli $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$.



(a) Wurtzite

Figura 1.1: Struttura cristallina Wurtzite

Il nitruro di gallio è un semiconduttore a band gap diretto e ciò significa che le transizioni dei portatori tra la banda di valenza e quella di conduzione comportano solamente uno scambio di energia. L'energia corrispondente a tale transizione è di circa 3.47 eV, corrispondente ad una lunghezza d'onda nel vuoto pari a $\lambda_0 = 357$ nm.

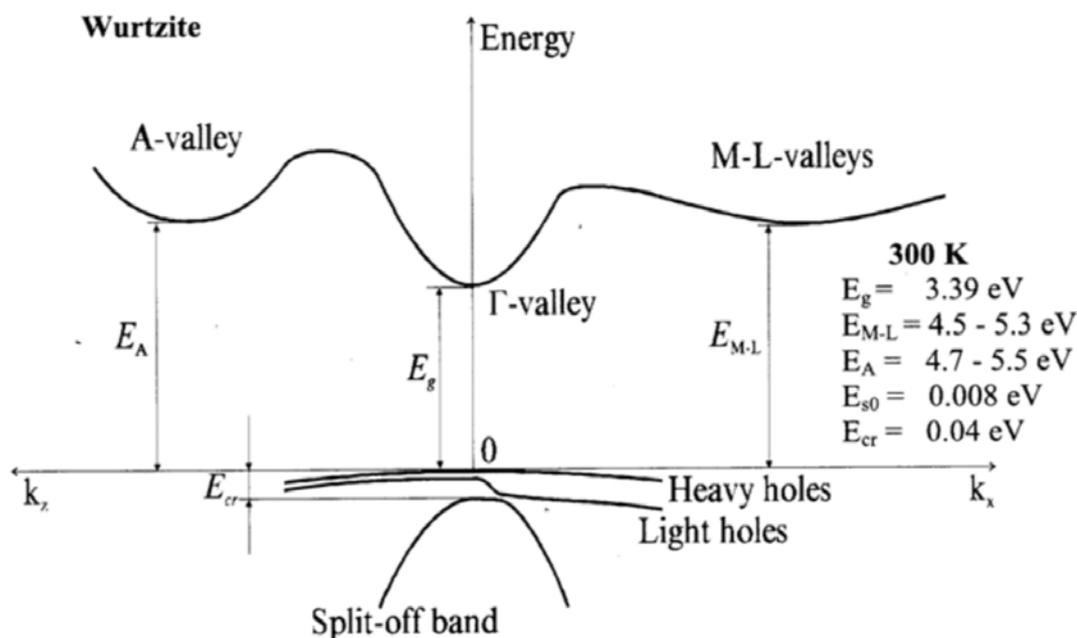


Figura 1.3: Diagramma a bande del nitruro di gallio sotto forma di wurtzite

Nella figura 1.3 viene riportato il diagramma a bande del nitruro di gallio nel caso della struttura tipo wurtzite: la banda di valenza è suddivisa in tre livelli e le energie relative di tali livelli sono determinate dall'intensità del campo assiale indotto dalla struttura cristallina: tali bande di energia sono etichettate come HH (Heavy holes), LH (Light holes) e split-off band.

1.3 Effetti di Polarizzazione

Una proprietà molto importante per il GaN, e per i nitrucci del gruppo III-V, sono gli effetti di polarizzazione. La crescita per i materiali del gruppo III-V avviene lungo la direzione $\langle 0001 \rangle$ e questi tipi di cristalli non godono di un centro di inversione. Queste caratteristiche comportano la formazione di campi di polarizzazione, i quali possono essere suddivisi in due tipologie:

- Polarizzazione spontanea (SP)

- Polarizzazione piezoelettrica (PZ)

La polarizzazione spontanea conferisce al materiale un comportamento a dipolo dovuto alle differenze di elettronegatività tra i due elementi che lo costituiscono (gli atomi di Ga e N hanno rispettivamente caratteristiche anioniche (-) e cationiche (+)). Si creano così dei legami covalenti che danno origine ad una distribuzione di carica non omogenea. Ne consegue che il solido semiconduttore è caratterizzato da un vettore di polarizzazione opportunamente orientato che è uno dei contributi per la formazione del canale conduttivo negli specifici casi in cui il materiale venga utilizzato per la creazione di transistor HEMT. L'altro tipo di polarizzazione è quella piezoelettrica, che avviene a causa della presenza di una tensione nel sistema reticolare: quando due materiali diversi vengono 'uniti' tra di loro, la differenza di costanti reticolari tra i due materiali crea tali tensioni. Quest'ultime, inoltre, si generano anche durante il raffreddamento che segue la crescita del materiale stesso, a causa della differenza del coefficiente di espansione termica dei diversi materiali.

Il campo di polarizzazione piezoelettrica può essere definito dalla seguente formula [16]:

$$\vec{P}_{PZ} = \vec{e} \otimes \vec{e} \quad (1.1)$$

la componente lungo il *c-axis* invece è data da:

$$P_{PZ} \cdot \vec{c} = (e_{33}\epsilon_3 + e_{31}(\epsilon_1 + \epsilon_2)) \cdot \vec{c} \quad (1.2)$$

dove e_{ij} è il tensore piezoelettrico, ϵ_{kl} è il tensore di strain, mentre ϵ_1 ed ϵ_2 i coefficienti di strain, definiti come:

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (1.3)$$

e

$$\epsilon_3 = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (1.4)$$

Nelle formule (1.3) e (1.4), a_0 e c_0 sono rispettivamente le costanti reticolari di equilibrio nel piano $\langle 0\ 0\ 0\ 1 \rangle$ e al di fuori del piano stesso; a e c invece rappresentano le costanti reticolari di strain. Per uno strain biassiale, in un sistema a Wurtzite, i coefficienti di strain ϵ_1 e ϵ_3 sono legati dalla seguente relazione:

$$\epsilon_3 = -2\epsilon_1 \frac{C_{13}}{C_{33}} \quad (1.5)$$

dove C_{13} e C_{33} sono le componenti dei tensori elastici. In questo modo si può dunque esprimere la polarizzazione piezoelettrica come:

$$P_{PZ} = 2 \frac{a - a_0}{\left(e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}} \right)} \quad (1.6)$$

I valori calcolati delle costanti reticolari e delle costanti piezoelettriche sono dati nella tabella (??).

		GaN	AlN	InN
Struttura Cristallina	Unità	Wurtzite	Wurtzite	Wurtzite
Costante piezoelettrica e_{14}	C/m^2	0.375	0.93	0.375
Costante piezoelettrica e_{15}	C/m^2	-0.48	-0.58	
Costante piezoelettrica e_{31}	C/m^2	-0.60	-0.48	-0.57
Costante piezoelettrica e_{33}	C/m^2	1.46	1.55	0.97
Polarizzazione Spontanea	C/m^2	-0.081	-0.029	-0.032
Costante reticolare, a	Å	3.189	3.11	3.54
Costante reticolare, b	Å	5.185	4.98	5.70

Tabella 1.1: Costanti reticolari, Costanti piezoelettriche e polarizzazione spontanea dei principali composti del gruppo III-V

1.4 Substrati

Il nitruro di gallio, a differenza di altri semiconduttori, ha bisogno di un substrato per la crescita. Uno dei principali problemi, che si sono dovuti affrontare durante lo studio delle diverse tecniche di crescita del nitruro di gallio, è stata l'impossibilità di crescere GaN monocristallino. Successivamente si è cercato un substrato compatibile con il GaN, in quanto le qualità del nitruro di gallio dipendono fortemente dal tipo di substrato utilizzato. Per ottenere un cristallo il più possibile privo di difetti e dislocazioni, i due materiali devono possedere costanti reticolari e coefficienti di espansione termica il più possibile simili tra di loro.

Tra i molti parametri necessari da considerare per il substrato ci sono quindi:

- matching del reticolo
- coefficiente di espansione termica
- differenze nella composizione chimica dei materiali
- polarità e non polarità del substrato che possano influenzare i domini di polarità ed inversione nei film epitassiali

Si preferisce inoltre che il substrato non reagisca chimicamente alle temperature di crescita. Inoltre, anche le conduttività termiche ed elettriche del substrato sono di importanza fondamentale per le strutture dei dispositivi.

I principali substrati utilizzati nella crescita del nitruro di gallio sono:

- SiC (Carburo di silicio)
- Al_2O_3 (Zaffiro)
- Si (Silicio)

1.4.1 Zaffiro (Al_2O_3)

Lo Zaffiro è stato il primo substrato ad essere utilizzato per la crescita epitassiale del nitrato di gallio, realizzata da Maruska e Tietjen presso i laboratori RCA (New York, NY, USA) sfruttando il metodo *hydride vapor phase epitaxy* (HVPE) nel 1969 [9]: tutt'ora comunque rimane il substrato più utilizzato per le tecniche di crescita. La differenza tra le costanti reticolari del zaffiro e quella del GaN ($\simeq 16\%$) comporta un'elevata densità di dislocazioni e difetti ($10^{10} cm^{-2}$) nei primi strati della struttura cresciuta. Tali difetti implicano una diminuzione della mobilità, una diminuzione del tempo di vita delle cariche minoritarie ed un decremento della conduttività termica che degradano le performance del dispositivo. Si ritiene che le dislocazioni siano responsabili della fotoluminescenza gialla. [10]

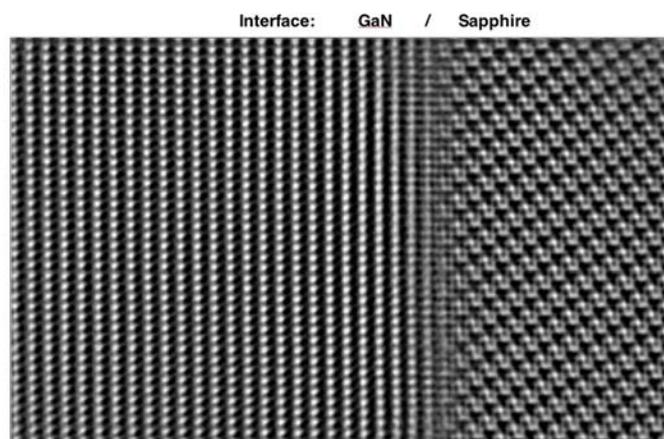


Figura 1.4: *Interfaccia e mismatch tra Zaffiro e GaN*

Il coefficiente di espansione termica dello zaffiro inoltre è maggiore di quello del GaN, producendo quindi degli stress di tipo compressivo durante il raffreddamento dopo la deposizione: per film spessi questo può causare la rottura sia del film che del substrato. Tuttavia lo zaffiro è il materiale più utilizzato per la crescita epitassiale del GaN grazie alla sua stabilità alle alte temperature e alla disponibilità di cristalli di alta qualità a prezzi ragionevoli.

1.4.2 Carburo di silicio (SiC)

Il carburo di silicio rappresenta un altro materiale utilizzato come substrato per la crescita epitassiale del nitrato di gallio. A differenza dello zaffiro, il carburo di silicio presenta dei vantaggi legati al basso *mismatch* reticolare (3.1%) con il GaN. Questo crea una bassa densità di difetti del cristallo accresciuto, riducendo le perdite e migliorando l'affidabilità del dispositivo. Il SiC inoltre è uno dei materiali di supporto più

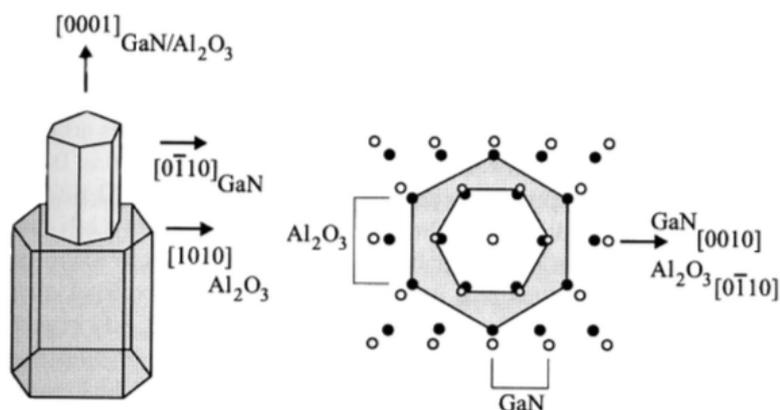


Figura 1.5: GaN su substrato di Zaffiro e mismatch reticolare

interessanti per applicazioni elettroniche, grazie alla combinazione favorevole di isolamento e conducibilità termica del reticolo. [18]

L'alto costo di produzione e la difficoltà del processo produttivo rappresentano due degli svantaggi principali del carburo di silicio.

1.4.3 Silicio (Si)

Grazie alla sua disponibilità e alla sua importanza economica, il silicio è il materiale semiconduttore utilizzato come substrato più importante. Pertanto, è auspicabile l'uso del silicio come materiale di substrato, principalmente per ragioni di efficienza dei costi. [18] Tuttavia, l'uso del silicio introduce anche una serie di problemi critici. La qualità cristallina di silicio è migliore rispetto a quella di qualsiasi altro substrato usato per la costruzione di dispositivi su GaN, ma la qualità degli strati epitassiali di GaN su silicio è inferiore rispetto a quella su zaffiro o carburo di silicio: infatti, oltre alla grande differenza tra le costanti reticolari e tra i coefficienti di dilatazione termica di GaN e silicio, quest'ultimo tende a formare uno strato di nitruro di silicio amorfo quando viene esposto a reazioni con nitruri. Questi fattori portano ad una presenza consistente di dislocazioni (10^{10} cm^{-2}) e, in alcune situazioni, perfino alla rottura del film di GaN. Per superare le problematiche relative al silicio, sono state sviluppate alcune procedure epitassiali: è stato riscontrato che l'inserimento di spessori di AlN/GaN riduce sufficientemente lo stress ed evita la formazione di crepe e rotture nella strato di GaN. [6]

1.5 Tecniche di crescita epitassiale

Dal 1969, anno in cui venne realizzata la prima tecnica di crescita epitassiale del GaN ad opera di Maruska e Tietjen [9], altri metodi di crescita molto efficienti sono stati

Parametri del substrato	Unità di misura	Zaffiro	6H-SiC	Silicio
Simmetria		Esagonale	W	D
Costante Reticolare a	[Å]	4.758	3.081	5.431
Costante Reticolare a	[Å]	12.99	15.117	-
Lattice mismatch con W:GaN	$\frac{a_{GaN} - a_{film}}{a_{film}}$ [%]	13.9	3.51	-16.9
Coefficiente di espansione termica α_a	$[10^{-6} \cdot ^\circ K^{-1}]$	6.7	4.2	3.9
Coefficiente di espansione termica α_c	$[10^{-6} \cdot ^\circ K^{-1}]$	-	4.68	8.5
Conducibilità Termica	$[W/cm^\circ K]$	0.3	4.9	1.3
Punto di fusione T_M	$[^\circ K]$	2040	2830	1412

Tabella 1.2: Parametri notevoli dei principali substrati adatti alla crescita del gruppo dei materiali III-V

sviluppati.

Tra le tecniche principali di crescita epitassiale troviamo:

- *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD)
- *Molecular Beam Epitaxy* (MBE)
- *Hydride Vapor Phase Epitaxy* (HVPE)

Ognuna di queste tecniche presenta dei pregi e dei difetti, e devono essere quindi scelte in base alle caratteristiche e all'applicazione che il dispositivo deve possedere.

1.5.1 Hydride Vapor Phase Epitaxy

La *Hydride Vapor Phase Epitaxy* è stata la prima tecnica di crescita epitassiale del nitruro di gallio. Con il suo elevato tasso di crescita ($100\mu m/h$) sembrerebbe essere una tecnica molto interessante per la produzione di strati di GaN di alta qualità e con spessori maggiori di $200\mu m$.

Il reattore utilizzato per questa tecnica contiene due zone, come mostrato in figura 1.6:

- la zona di sorgente (*source zone*)
- la zona di crescita (*growth zone*)

L'intero reattore è circondato da cinque elementi riscaldanti, che possono essere regolati in modo indipendente. L'acido cloridrico (HCl) e l'ammoniaca (NH_3) vengono iniettati nel reattore attraverso la zona di sorgente mentre l'azoto (N_2) viene usato come gas di trasporto sia per HCl che per NH_3 . Nella zona di sorgente, dove la temperatura si aggira attorno agli $860^\circ C$, l'acido cloridrico permette il passaggio attraverso un crogiolo contenente $GaCl$ [12]. Attraverso la *shower head* il $GaCl$ viene iniettato nella zona di crescita dove, assieme all'ammoniaca, reagisce sulla superficie del substrato formando GaN, in un ambiente tipicamente di idrogeno oppure di azoto, secondo

l'equazione:

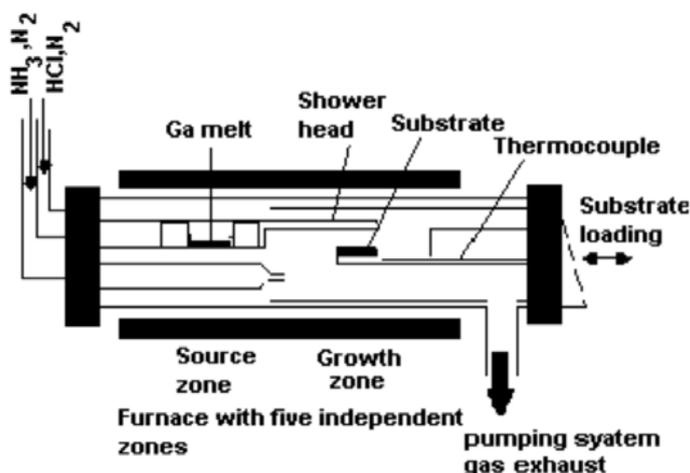


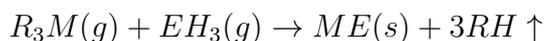
Figura 1.6: Reattore orrizzontale HVPE

La temperatura di crescita viene generalmente mantenuta tra 950 e 1050 °C. Lo zaffiro è il substrato maggiormente utilizzato per la crescita di GaN attraverso questa tecnica.

Tuttavia, gli strati ottenuti presentano dei reticoli con molti difetti, e a causa di questo la tecnica venne abbandonata negli anni 80. Recentemente è stata utilizzata per ottenere strati di GaN spessi, da usare come substrato, crescendo il film su zaffiro, che viene successivamente rimosso. Il GaN così prodotto viene utilizzato come base per una crescita omoepitassiale, ottenendo così negli strati superiori una bassa quantità di difetti e dislocazioni.

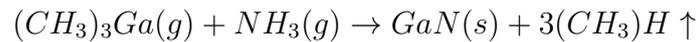
1.5.2 Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

La tecnica *MOCVD*, conosciuta anche come *Metal Organic Vapor Phase Epitaxy* (MO-VPE), è un processo per la deposizione di materiali che utilizza composti metallorganici volatili per trasportare atomi metallici che sono relativamente non volatili alla temperatura di trasporto più adeguata. I composti metallorganici di solito si mescolano con altri materiali appartenenti agli idruri, i quali reagiscono per formare un film semiconduttore. La reazione generale per la crescita dei composti binari III-V viene descritta dalla seguente equazione:



dove M rappresenta un elemento della III colonna della tavola periodica (atomi metallici tipo Ga, Al o In), R è il radicale organico (tipicamente CH_3 o C_2H_5) ed E è un elemento della V colonna della tavola periodica (N in questo caso) [12].

Il GaN quindi, può essere cresciuto introducendo trimetil gallio ($TMGa$) e ammoniaca contemporaneamente all'interno della camera di reazione, usando azoto e idrogeno come gas di trasporto. La reazione chimica quindi diventa:



Normalmente per crescere il GaN tramite MOCVD, il substrato è posto su un supporto di grafite rotante ed inizialmente viene scaldato a $1150\text{ }^\circ C$; la temperatura poi viene fatta scendere fino a $450\text{ }^\circ C$ per la crescita di uno strato buffer a bassa temperatura, cui segue la crescita del GaN, che avviene a circa $1075\text{ }^\circ C$.

Questa tecnica permette di ottenere strati di GaN cresciuti con una buona qualità e un buon tasso di crescita.

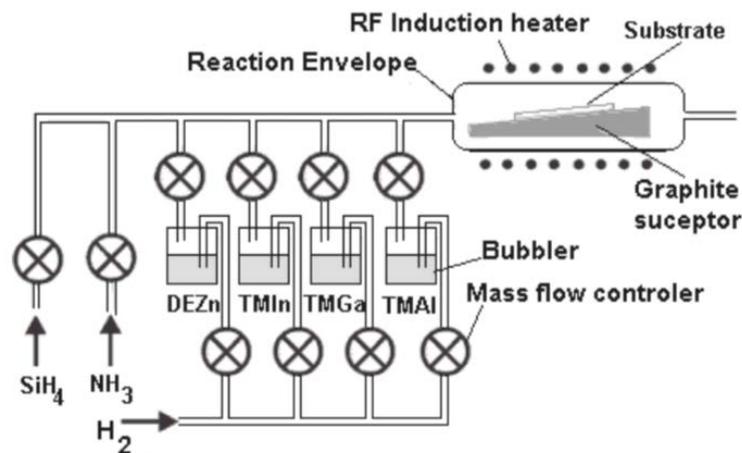


Figura 1.7: Rappresentazione schematica della tecnica MOCVD

Nel 1990 Nakamura et al. [11] diede vita ad una nuova tecnica ottenuta da alcune modifiche apportate alla MOCVD : la *Two-Flow MOCVD*. Il reattore su cui si basa questa tecnica ed il suo principio di funzionamento sono schematizzati nelle figure 1.8 e 1.9. I gas di sorgente (*main flow*) vengono introdotti parallelamente alla superficie del substrato come nel convenzionale reattore orizzontale. Un secondo flusso (flusso secondario), contenente quantità uguali di azoto e idrogeno, viene introdotto perpendicolarmente alla superficie del substrato: tale flusso consente di sopprimere qualsiasi convezione termica derivante dal substrato riscaldato e permette di distribuire i reagenti in modo più uniforme possibile. Senza il flusso secondario, la crescita non era bidimensionale e venivano a formarsi "isole" di GaN che causavano una crescita non omogenea.

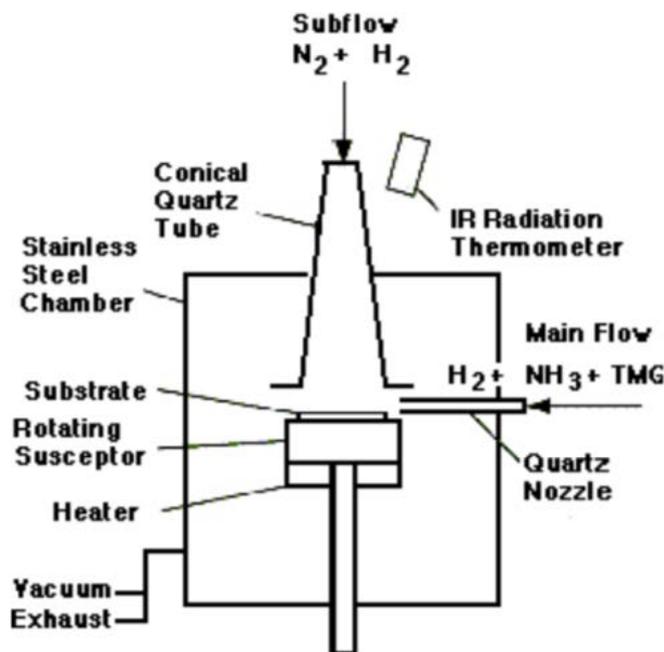


Figura 1.8: Rappresentazione schematica della tecnica Two-Flow MOCVD

1.5.3 Molecular Beam Epitaxy

La tecnica *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) è stata una tecnica intensamente utilizzata non solo per la crescita di nitrucci, composti II-V e Silicio, ma anche per la crescita di film sottili di dielettrico e di metallo. Tra i vantaggi principali che si possono osservare con questa tecnica vi sono un buon controllo di spessore, drogaggio e composizione. Inizialmente, tale tecnica non poteva essere utilizzata nella crescita del nitrucci di gallio, poiché l'azoto non poteva essere dissociato utilizzando le celle di effusione convenzionali. [12]. Con il passare del tempo, grazie alla ricerca, si riuscì ad utilizzare l'azoto biatomico, dissociandolo precedentemente mediante sorgenti al plasma, da cui nacque la tecnica *Plasma assisted MBE* (PMBE). Questo processo può essere condotto prima che l'azoto raggiunga il substrato: ciò permette di regolare la temperatura di crescita indipendentemente dalla rottura dei legami di N_2 . Nella Camera di crescita gli atomi di gallio vengono ottenuti mediante evaporazione termica mentre l'azoto viene generato dalla sorgente al plasma e introdotto successivamente nella camera. La crescita avviene ad una temperatura compresa tra i 700 e gli 800 °C [15].

La figura 1.10 mostra la rappresentazione schematica della tecnica.

La figura 1.11 mostra la dipendenza dello spessore di GaN dal tempo di crescita in condizioni stabilite di crescita MBE. [15]. Lo spessore del film GaN è stato misurato sia usando metodi ottici per i film più sottili ($<10\mu m$), che usando un micrometro per i

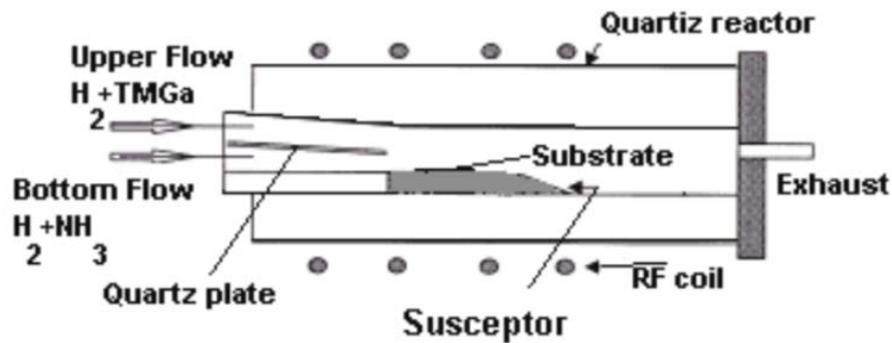


Figura 1.9: *Two-Flow MOCVD*

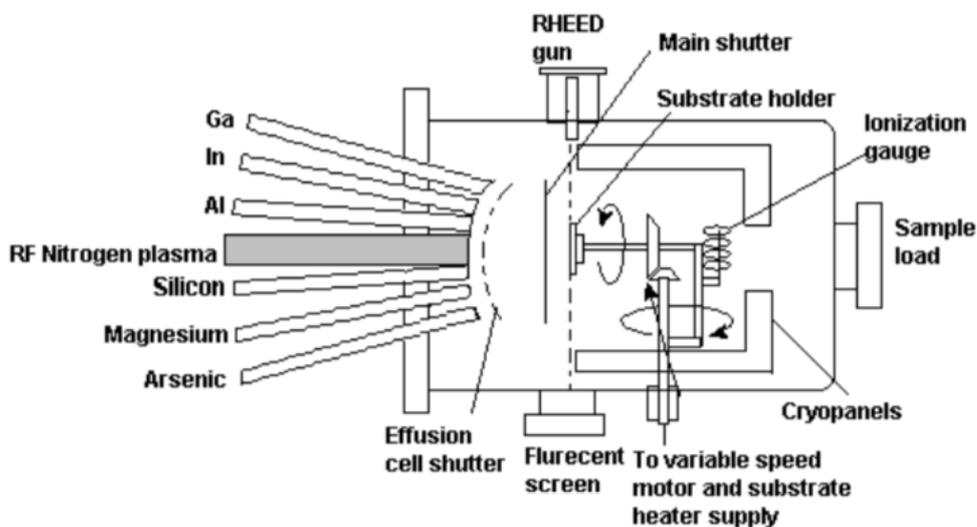


Figura 1.10: *Rappresentazione schematica della tecnica Plasma assisted MBE*

film più spessi. Lo spessore di GaN aumenta linearmente con il tempo di crescita e il tasso di crescita in questo particolare caso è di $0.3 \mu\text{m}/\text{h}$: in generale, con l'utilizzo di questa tecnica, la crescita del nitrato di gallio risulta piuttosto lenta, a causa delle basse temperature in gioco. Gli svantaggi presenti in questa tecnica quindi sono la complessità dell'attrezzatura, il lento tasso di crescita, l'elevata densità dei difetti superficiali e le scarse prestazioni economiche.

1.6 Contatti

La formazione di contatti ohmici a bassa resistività ed alta stabilità su GaN è stata, negli ultimi anni di ricerca, una sfida per gli scienziati e studiosi del mondo dei semiconduttori ed è tutt'oggi un argomento di discussione aperto. Per la realizzazione di dispositivi elettronici in GaN è infatti necessario riuscire ad ottenere contatti con resistività mino-

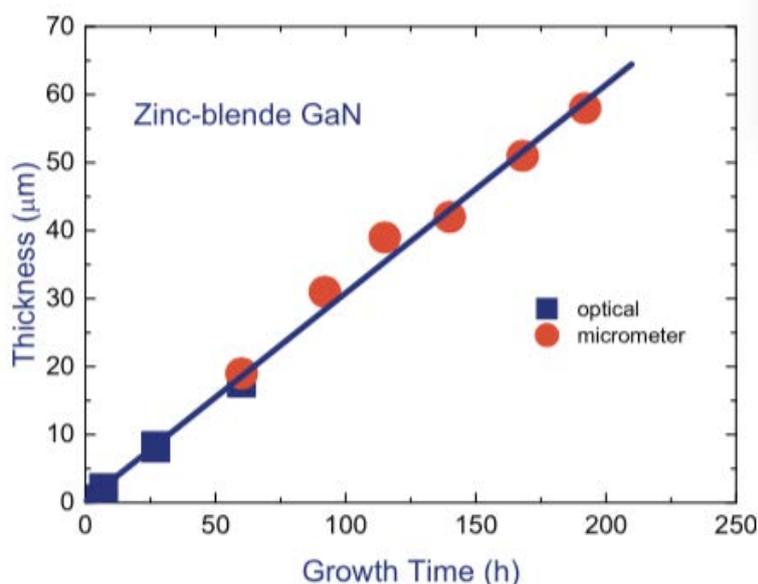


Figura 1.11: Spessore del campione in funzione del tempo di crescita per GaN ottenuto tramite PA-MBE.

re possibile, per eliminare problemi di dissipazione di potenza e conseguente riduzione di efficienza. Inoltre, nei dispositivi optoelettronici i contatti devono essere trasparenti alla radiazione emessa, come nel caso di dispositivi LED, i quali devono far fuoriuscire proprio attraverso il contatto la luce generata.

1.6.1 Contatti Ohmici su n-GaN

Nel caso di contatti ohmici di tipo n si utilizza il drogaggio intrinseco del materiale per abbassare la resistenza di contatto i cui valori possono variare in un ampio intervallo ($10^{-2} \div 10^{-7} \Omega \cdot cm^2$) [7] e dipendono da diversi parametri, come ad esempio, la funzione lavoro del metallo, lo spessore degli strati di metallo, la concentrazione di drogante del substrato N_D e le condizioni di *annealing* (temperatura, atmosfera, tempo, ecc.). Uno dei procedimenti più utilizzati per ottenere contatti su n-GaN è l'impiantazione del silicio sulla superficie, seguita da un rapido annealing: lo scopo di questa prima fase del trattamento è creare uno strato di n-GaN ad elevato drogaggio, per favorire l'effetto tunnel ed ottenere così una minore resistenza di contatto. Successivamente all'annealing, lo strato di ossido nativo che si forma sulla superficie viene eliminato per migliorare l'interfaccia del semiconduttore con il metallo mediante un attacco chimico di Cl_2 . A questo punto, si può procedere con la crescita del contatto, che in genere è composto da diversi strati di titanio, alluminio, nichel e oro. Durante la deposizione del contatto possono essere generati prodotti di reazione come TiAl e AuNi, che non rappresentano un problema e in realtà forniscono un contatto più solido [7].

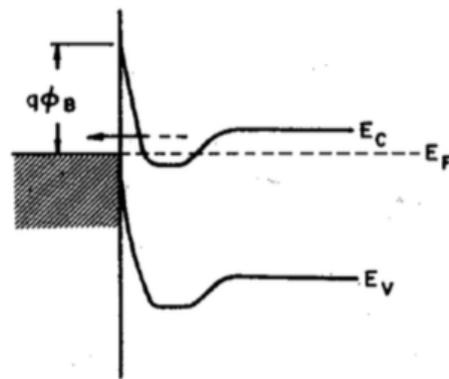


Figura 1.12: Diagramma a bande di un contatto ohmico su n-GaN

1.6.2 Contatti ohmici su p-GaN

Nella formazione di contatti di tipo p ci sono alcune difficoltà fisiche per ottenere basse resistività: in primo luogo, a causa dell'elevato energy gap del GaN e della sua affinità elettronica ($\chi=4.1$ eV) [18], che richiedono metalli con funzioni di lavoro (ϕ_M) alte per avere barriere contenute ϕ_B pari a $\phi_M - (Eg + \chi)$, mentre in genere $\phi_M < 5$ eV. In secondo luogo, un altro problema importante è legato alla difficoltà di raggiungere un'alta concentrazione di lacune nel GaN drogato di tipo p. Il magnesio (Mg) è la specie drogante di tipo p più efficiente per l'arseniuro di gallio. Sebbene che negli ultimi anni di ricerca siano stati compiuti progressi significativi nelle tecniche di doping di tipo p e di attivazione elettrica, l'elevata energia di ionizzazione degli accettori del magnesio, che dipende dalla concentrazione di accettori attivi N_A , limita fortemente la concentrazione di lacune nel GaN di tipo p a temperatura ambiente. Inoltre, la formazione di complessi Mg-H riduce ulteriormente la concentrazione delle lacune. Pertanto, mentre un'alta concentrazione di Mg ($>10^{19} \text{cm}^{-3}$) può essere incorporata durante la crescita di p-GaN, la concentrazione di lacune tipicamente raggiunta nel materiale è compresa nell'intervallo $10^{17} \div 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Per ovviare parzialmente ai problemi sopra riportati, sono stati utilizzati particolari composti metallici e condizioni di annealing specifiche, per ridurre l'effettiva altezza della barriera metallo/p-GaN e aumentare localmente la concentrazione attiva del trasportatore sotto l'interfaccia l'interfaccia. [7].

CAPITOLO 2

Celle solari

L'umanità ha sempre utilizzato le risorse naturali per rendere più agevole la propria esistenza. Oggi siamo arrivati al punto in cui l'utilizzo intensivo di queste risorse porta ad un momentaneo miglioramento di vita, seguito però, da danni irreversibili per l'ambiente.

Lo sfruttamento insensato delle risorse naturali, la dipendenza dai combustibili fossili e l'enorme impatto ambientale, che l'uomo apporta sulla natura, fanno sentire l'esigenza di trovare nuove risorse alternative, che si sostituiscano a quelle altamente inquinanti. L'evoluzione della ricerca scientifica, in questo campo, ha avuto moltissimi risultati, sviluppando fonti energetiche rinnovabili tra cui l'energia solare.

2.1 Spettro solare

L'energia solare ha la sua origine nella reazione di fusione nucleare che avviene nel Sole, la stella madre del sistema solare. La figura 2.1 mostra la densità di energia solare per intervallo di lunghezza d'onda, in funzione della lunghezza d'onda stessa, comparata allo spettro di corpo nero alla temperatura di 6000K: l'energia quindi è emessa principalmente sotto forma di onde elettromagnetiche nell'intervallo spettrale tra $0,2\mu m$ e $2,5\mu m$ ed ha un picco per una energia di 1.41 eV, corrispondente ad una lunghezza d'onda appartenente alla regione dell'infrarosso.

Alla superficie del Sole, la densità di potenza è pari a $62 MW \cdot m^{-2}$. Appena al di fuori dell'atmosfera terrestre, il flusso solare è ridotto a $1353 W \cdot m^{-2}$. Una volta passata all'interno dell'atmosfera, la luce solare viene assorbita e dispersa a causa di elementi e componenti atmosferici, causando l'attenuazione e la modifica dello spettro solare. L'energia solare, con lunghezze d'onda minori di $300 nm$ è filtrata da atomi e molecole presenti nell'atmosfera, tra cui ossigeno, ozono e azoto. L'acqua e l'anidride carbonica, invece, assorbono principalmente nella regione degli infrarossi a $900, 1100, 1400$ e $1900 nm$ per l' H_2O e a 1800 e $2500 nm$ per la CO_2 come si può vedere nella figura 2.1 [13]. Gli effetti atmosferici portano numerosi svantaggi per le applicazioni fotovoltaiche, tra cui:

- riduzione in potenza della radiazione solare a causa di assorbimento, dispersione e riflessione nell'atmosfera.
- cambiamento nel contenuto spettrale della radiazione solare
- introduzione di componenti indirette o diffuse nella radiazione solare

Queste attenuazioni nell'atmosfera sono quantificate dal "Air Mass Factor" ($n_{AirMass}$), definito dalla seguente formula:

$$n_{AirMass} = cosec \gamma_s \quad (2.1)$$

dove γ_s è definito come l'angolo di elevazione del Sole, cioè l'angolo tra la linea che collega l'osservatore al Sole e il piano orizzontale. Per definizione, lo spettro al di fuori dell'atmosfera, corrisponde ad AM0 (linea rossa della figura 2.1) mentre quello sulla superficie per incidenza perpendicolare è definito come AM1. Un tipico spettro invece, per climi moderati, è l'AM1.5, che corrisponde ad un angolo di incidenza della radiazione solare pari a 48° relativi rispetto alla normale. Nel caso di spettro AM1.5 (linea verde di figura 2.1), l'intensità luminosa incidente è di $1.0 kW m^{-2}$. [17]

2.2 Caratteristiche delle celle solari

Una cella solare è un dispositivo optoelettronico che converte direttamente la luce solare in energia elettrica. La luce solare, che colpisce il dispositivo in condizioni di carico, genera dei portatori che possono essere estratti dal dispositivo e possono produrre una potenza elettrica. Questo processo richiede, in primo luogo, un materiale in cui l'assorbimento di un fotone promuova un elettrone in uno stato ad alta energia e, in secondo luogo, il movimento di tale elettrone ad alta energia dalla cella solare verso un circuito esterno. Quando un fotone infatti viene assorbito, produce la promozione di

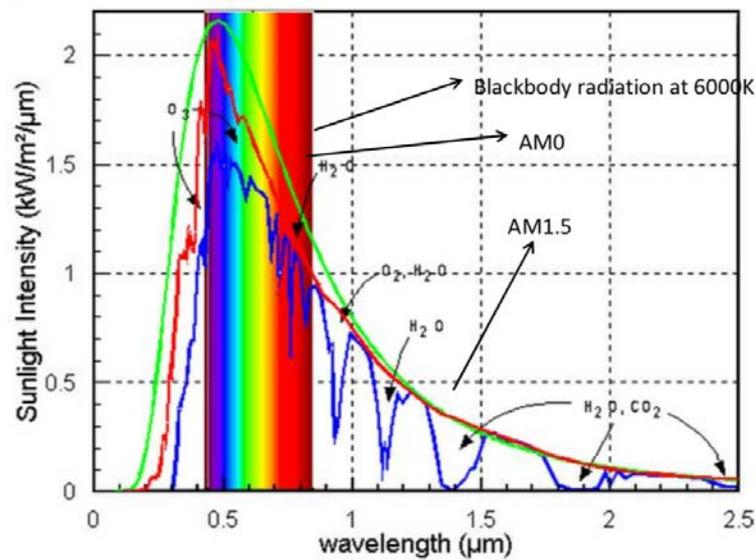


Figura 2.1: Intensità della radiazione solare in relazione alla lunghezza d'onda per AM0 (in rosso) e AM1.5 (blu) comparata alla radiazione di corpo nero a 6000K.

un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione di un materiale e il portatore così generato può andare in contro a tre diversi processi:

- Può ricombinarsi con la lacuna presente nella banda di valenza ed emettere nuovamente un fotone con energia pari a quella dell'energy gap del materiale.
- Può ricombinarsi non radiativamente a causa di processi dovuti alla presenza di difetti all'interno dell'energy gap.
- Può essere raccolto per dar luogo ad una corrente che fluisce verso il circuito esterno grazie alla presenza del campo elettrico indotto nella regione di carica spaziale.

Nelle celle solari, il caso voluto è quest'ultimo. I step principali tali per cui una cella solare operi nella maniera corretta quindi sono:

- La generazione di cariche.
- La raccolta di cariche fotogenerate per generare a sua volta una corrente.

I materiali semiconduttori ideali per questa applicazione devono possedere inoltre un energy gap compatibile con quello dei fotoni che compongono lo spettro solare: un fotone con energia minore dell'energy gap del materiale infatti non riuscirebbe a generare una coppia elettrone-lacuna rispettivamente nella banda di conduzione e in quella di valenza. Tuttavia, gli elettroni (nella parte p del materiale) e le lacune (nella parte n del materiale) sono particelle che si trovano in uno stato metastabile ed esistono, in

media, per un periodo pari al tempo di vita delle cariche minoritarie prima di ricombinarsi. Se le cariche si ricombinano le coppie elettrone-lacuna fotogenerate sono perse e nessuna corrente nè potenza può essere generata.

Il dispositivo più semplice da utilizzare come cella solare è una giunzione p-n, formata da un materiale semiconduttore drogato p da un lato e drogato n dall'altro. Il silicio è il materiale più utilizzato per la produzione di celle solari grazie alla sua economicità e grazie alle buone prestazioni che offre. Tale materiale possiede un energy gap di circa 1.1 eV, un valore molto vicino al picco di radiazione solare (circa 1.4 eV), ma allo stesso tempo soffre di problemi di diminuzione di efficienza all'aumentare della temperatura, rendendolo inadatto all'utilizzo in sistemi a concentrazione.

Grazie agli ultimi studi effettuati sui semiconduttori del gruppo III-V, è stata possibile l'introduzione di nuovi materiali nel campo delle applicazioni fotovoltaiche, tra cui arseniuro di gallio (GaAs), i nitrucci (GaN, InN e AlN) e le loro leghe. In particolare la lega $In_xGa_{1-x}N$, possiede un band gap che varia dall'infrarosso alla regione ultravioletta (in base alla percentuale x). Questa caratteristica rende i sistemi basati su InGaN, utili per applicazioni fotovoltaiche grazie alla possibilità di fabbricare non solo celle solari multigiunzione ad alta efficienza, ma anche dispositivi di terza generazione come celle solari a banda intermedia basate esclusivamente su sistemi composti da nitrucci.

2.3 Fisica delle celle solari ed effetto fotovoltaico

Per poter descrivere il principio di funzionamento di una cella solare è cruciale la comprensione della fisica di una giunzione p-n, ovvero una struttura formata da due regioni dello stesso materiale: una drogata di tipo p e una drogata di tipo n. Le cariche mobili si combinano nella giunzione, lasciando delle regioni del materiale non più neutre. Nella zona di contatto, chiamata anche *Regione di svuotamento*, gli atomi del drogante di tipo n diventano degli ioni positivi, mentre nel materiale di tipo p diventano ioni negativi. All'equilibrio, in tale regione, si viene a creare un forte campo elettrico che tiene separate le cariche mobili. A questo punto, se il materiale viene illuminato, si separano delle coppie elettrone-lacuna. Per effetto del forte campo elettrico interno, l'elettrone viene spinto nel materiale di tipo n, mentre la lacuna in quello di tipo p. Questa concentrazione di cariche positive da una parte e di cariche negative dall'altra costituisce la differenza di potenziale che genera la corrente elettrica, nel caso di condizioni di carico della cella. Consideriamo un sistema a due livelli di energia E_v ed E_c , che rappresentano rispettivamente il livello energetico della banda di valenza e della banda di conduzione. Il meccanismo descritto precedentemente, può essere visualizzato con la figura 2.2.

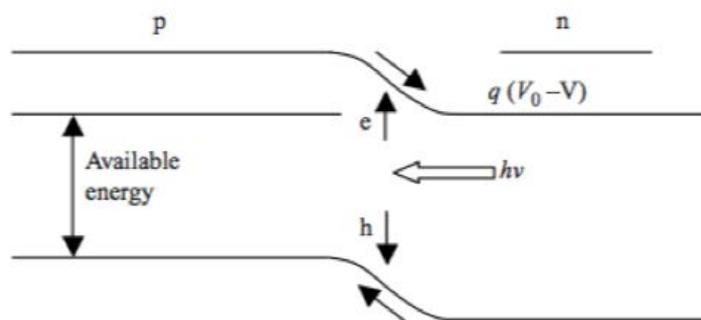


Figura 2.2: Descrizione del flusso di elettroni e del loro livello energetico durante le fasi di funzionamento della cella solare

In una prima fase, l'elettrone viene colpito dal fotone e passa dalla banda di valenza a quella di conduzione. Il campo elettrico e la conseguente corrente di diffusione, lo porta nella zona del materiale di tipo n e a questo punto, essendo il potenziale nella parte drogata n del semiconduttore maggiore del potenziale della zona di tipo p, l'elettrone è costretto a passare attraverso il circuito perchè attratto dalla parte drogata positivamente.

In questa situazione quindi, la *fotogenerazione* rappresenta il processo più importante che avviene all'interno delle celle solari. Tale processo può essere descritto definendo il coefficiente di assorbimento macroscopico α che descrive come l'intensità luminosa venga attenuata al passaggio attraverso il materiale, in funzione della sua energia [13]. Il valore di α è un parametro importante nei semiconduttori fotovoltaici poichè la luce solare non assorbita non contribuirà alla generazione di energia elettrica.

Supponiamo che un fascio di fotoni di energia E e intensità I_0 incida perpendicolarmente in una lastra di materiale assorbente. Allo stesso tempo, una frazione di fotoni $\alpha(E) \cdot dx$ di energia E viene assorbita nella lastra di spessore dx . L'intensità luminosa quindi viene attenuata secondo l'equazione:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad (2.2)$$

Integrando l'equazione 2.2, per un materiale con α non uniforme, l'intensità ad una distanza x , diventa:

$$I(x) = I(0) \exp^{-\int_0^x \alpha(E, x') dx'} \quad (2.3)$$

dove $I(0)$ rappresenta l'intensità sulla superficie. Introducendo l'ipotesi che α sia uniforme, l'equazione 2.3 si riduce alla semplice equazione di Lambert-Beer:

$$I(x) = I(0) \exp^{-\alpha x} \quad (2.4)$$

Se si assume che tutti i fotoni assorbiti generino cariche libere, allora il tasso di generazione, per unità di volume, ad una distanza x dalla superficie è dato da:

$$g(E, x) = b(E, x)\alpha(E, x) \quad (2.5)$$

dove b è il flusso di fotoni ad una distanza x .

Per trovare il tasso di generazione totale si integra l'equazione 2.5 ottenendo:

$$G(x) = \int g(E, x) dE \quad (2.6)$$

L'integrale si estende solamente nella regione dove l'assorbimento dei fotoni porta ad una generazione di cariche libere. Da notare che è il numero e non l'energia dei fotoni che determina il tasso di fotogenerazione: infatti, nel momento in cui un fotone con energia maggiore dell'energy gap viene assorbito, le cariche generate possiedono un'elevata energia cinetica, ma questa energia viene rapidamente persa e le cariche raggiungono il fondo della banda di conduzione o la cima della banda di valenza, per effetto della termalizzazione, come viene illustrato in figura 2.3.

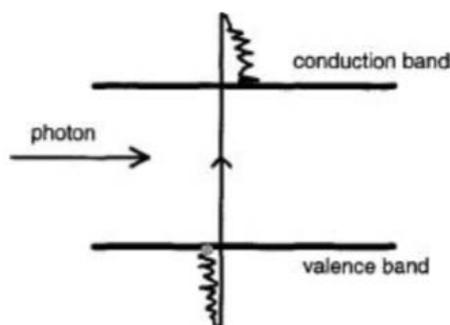


Figura 2.3: Fotogenerazione di una coppia elettrone-lacune e perdita dell'energia cinetica in eccesso a causa della termalizzazione.

Una aspetto molto importante per il funzionamento corretto delle celle solari è la minimizzazione della ricombinazione delle cariche, per far sì che queste possano cedere energia al circuito esterno: se le cariche vengono generate e si ricombinano non danno nessun contributo al flusso di corrente e l'unico risultato è la produzione di calore. I principali tipi di ricombinazione delle cariche nei semiconduttori sono:

- Ricombinazione Shockley-Read-Hall (SRH)
- Ricombinazione radiattiva
- Ricombinazione Auger

La ricombinazione SRH, è un tipo di ricombinazione non radiativa causata da difetti della struttura cristallina, i quali generano *stati trappola*. Tali stati trappola fungono

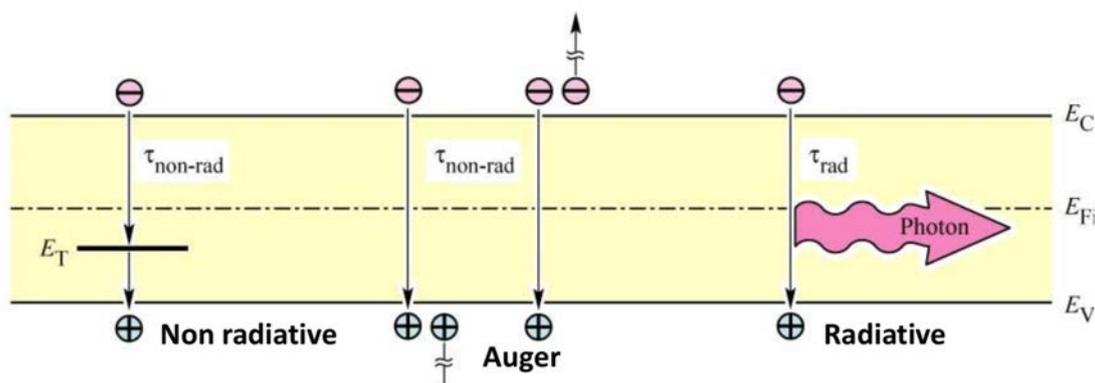


Figura 2.4: Rappresentazione dei diversi tipi di ricombinazione di cariche presenti in un materiale semiconduttore

da centri di ricombinazione all'interno dell'energy gap del materiale, permettendo la ricombinazione degli elettroni emettendo energia sotto forma di calore.

La ricombinazione radiativa, definita anche ricombinazione banda-banda, è un meccanismo che consiste nell'annichilazione di un elettrone in banda di conduzione con una lacuna in banda di valenza con la conseguente emissione di un fotone.

La ricombinazione Auger rappresenta un altro importante meccanismo di ricombinazione non radiativa, in cui l'energia di ricombinazione tra un elettrone e una lacuna viene ceduta ad un altro elettrone in banda di conduzione, che aumenterà il proprio stato energetico disperdendo a sua volta l'energia in eccesso producendo calore.

Ciascuno di questi processi deve essere limitato per ottenere un funzionamento corretto delle celle solari, riducendo i difetti del materiale stesso nel caso di ricombinazione SRH, oppure incrementando il volume di ricombinazione nel caso di ricombinazione Auger.

Altro aspetto molto importante per l'analisi di una cella solare è rappresentato dal tasso di raccolta delle cariche, che descrive la probabilità che un portatore di carica, generato dall'assorbimento di un fotone in una certa regione del dispositivo, sia raccolto dalla giunzione p-n e possa quindi contribuire al flusso di corrente nel circuito esterno. Tale probabilità dipende dalla distanza che il portatore deve attraversare per arrivare alla giunzione comparata con la lunghezza di diffusione, ovvero la distanza media che una carica percorre tra la generazione e la ricombinazione. E' utile quindi definire tale lunghezza di diffusione

$$L_p = \sqrt{\tau_p D_p} \quad (2.7)$$

$$L_n = \sqrt{\tau_n D_n} \quad (2.8)$$

dove D_n e D_p sono i coefficienti di diffusione. Come è possibile notare dalla figura 2.5 la probabilità di raccolta per cariche generate nella regione di svuotamento è unita-

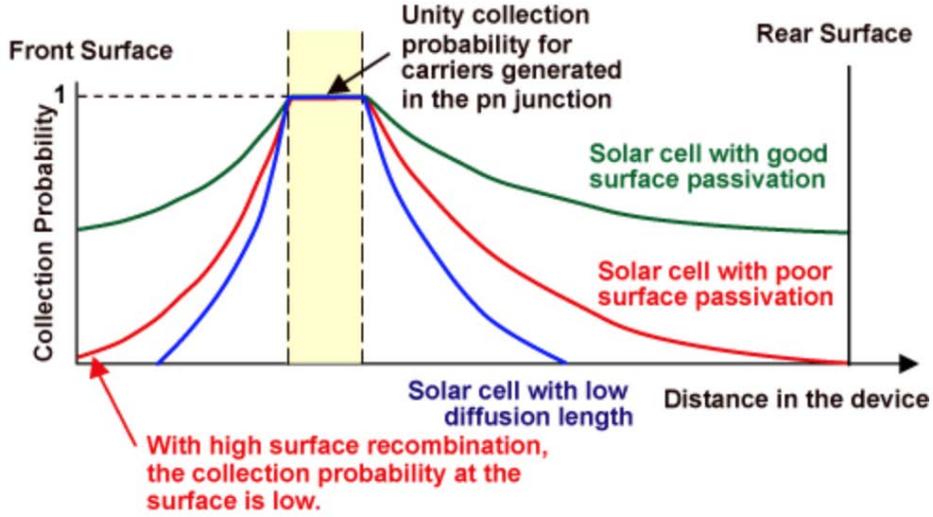


Figura 2.5: Probabilità di raccolta dei portatori all'interno di una giunzione in funzione della distanza

ria, dal momento che la coppia elettrone-lacuna viene velocemente separata dal campo elettrico presente alla giunzione e le componenti sono raccolte nelle rispettive parti del semiconduttore dove diventano portatori maggioritari. Lontano dalla giunzione, invece, la probabilità di raccolta decresce. Se il portatore di carica è generato ad una distanza dalla giunzione superiore alla lunghezza di diffusione, allora la probabilità di raccolta diminuisce, annullandosi velocemente.

All'equilibrio, i processi diffusivi non producono una corrente, in quanto sono compensati dal drift dei portatori minoritari. Considerando quindi la densità di corrente all'interno del dispositivo:

$$J = J_n + J_p = \mu_n n \Delta E_{F_n} + \mu_p p \Delta E_{F_p} \quad (2.9)$$

dove μ_n e μ_p sono rispettivamente le mobilità degli elettroni e delle lacune, è possibile notare che per avere una densità di corrente diversa da zero è necessario avere:

- il gradiente dei quasi livelli di fermi ΔE_{F_n} e ΔE_{F_p} diverso da zero.
- un campo elettrico diverso da zero all'interno del dispositivo.

Grazie alle differenze di drogaggio tra i due lati di una giunzione p-n, si viene a creare un campo elettrico non nullo con potenziale intrinseco V_{bi} . Applicando quindi un potenziale V esterno, il potenziale all'interno della giunzione diventa:

$$V_j = V_{bi} - V \quad (2.10)$$

dove il potenziale di built-in all'equilibrio è definito da:

$$V_{bi} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{N_a N_d}{n_i^2} \right) \quad (2.11)$$

con k_B costante di Boltzmann, T la temperatura, n_i la concentrazione di portatori intrinseci, N_a ed N_d la concentrazione di lacune ed elettroni rispettivamente nella parte p e nella parte n.

In questo modo si genera una corrente grazie alle cariche fotogenerate e alla loro separazione e successiva raccolta per mezzo del campo elettrico.

La caratteristica tensione-corrente per una cella solare è possibile derivarla dalla studio della corrente di una giunzione p-n elaborata da Shockley, che ricavò la seguente equazione:

$$I = qA \left(\sqrt{\frac{D_p}{\tau_p} \frac{n_i^2}{N_D}} + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n} \frac{n_i^2}{N_a}} \right) \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.12)$$

con A l'area della sezione della giunzione.

In condizioni di polarizzazione inversa la corrente I è pari ad I_s , in quanto per tensioni negative il termine esponenziale tende ad annullarsi. In condizione di polarizzazione diretta invece si trova che la corrente nella giunzione vale:

$$I = qA \left(\sqrt{\frac{D_p}{\tau_p} N_A} + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n} N_D} \right) \exp\left(\frac{q(V - V_{bi})}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

In condizioni di polarizzazione diretta inoltre, l'equazione di Shockley può essere semplificata come segue:

$$I = I_s \exp\left(\frac{qV}{\eta k_B T}\right) \quad (2.14)$$

dove η rappresenta il fattore di idealità: nei diodi reali, solitamente, tale fattore è maggiore dell'unità e può raggiungere valori elevati, soprattutto nelle eterostrutture. Tale fattore η inoltre, è definito in funzione della tensione ai capi della giunzione. A tensioni elevate, quando la ricombinazione nel dispositivo domina nelle superfici e nelle regioni di bulk, il fattore di idealità è prossimo all'unità. Tuttavia a tensioni più basse domina la ricombinazione nella giunzione e il fattore di idealità aumenta.

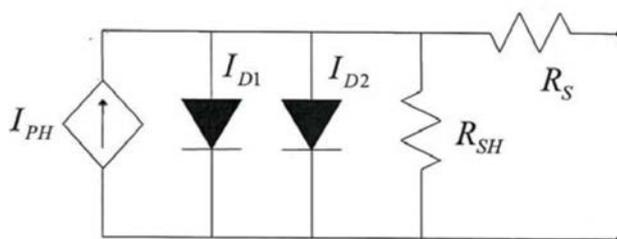


Figura 2.6: Circuito equivalente di una cella solare sotto condizioni di illuminazione

Al fine di descrivere con una certa precisione il comportamento delle celle solari, è possibile utilizzare il modello a due diodi per celle solari. Tale modello utilizza appunto

due diodi, con differenti fattori di idealità e correnti di saturazione, per separare i due meccanismi di trasporto di corrente che entrano in gioco: la corrente di diffusione e la corrente di ricombinazione. Oltre i diodi la cella è modellizzata con una resistenza serie R_s , una resistenza in parallelo o di shunt R_{SH} e un generatore di corrente in parallelo I_{PH} . La caratteristica I-V, tenendo conto di tutti quanti i contributi presenti nel modello, diventa:

$$I = I_{s1} \left[\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{\eta_1 K_B T} \right) - 1 \right] + I_{s2} \left[\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{\eta_2 K_B T} \right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_{SH}}$$

2.4 Parametri caratteristici

Come visto nelle sezioni precedenti, dato il legame della caratteristica I-V tra una giunzione p-n e la cella solare, è possibile ricavare la corrente I che circola nel dispositivo:

$$I = I_s \left(\exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right) \quad (2.15)$$

Nel momento in cui la giunzione viene illuminata va considerato un ulteriore termine dato dalla corrente fotogenerata I_L all'interno del dispositivo:

$$I = I_s \left(\exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right) - I_L \quad (2.16)$$

Si può notare che in condizioni di tensione nulla ($V=0$) la corrente non è nulla ma è posta al valore di $-I_L$. In tale situazione la corrente presente è pari alla corrente di corto circuito I_{sc} della cella, la quale rappresenta un parametro fondamentale per lo studio della caratteristica I-V. La corrente di corto circuito è dovuta alla generazione e alla raccolta di cariche fotogenerate. Per una cella solare ideale, la corrente di corto circuito e la corrente generata dalla luce sono identiche. Pertanto, la corrente di corto circuito è la più grande corrente che può essere prelevata dalla cella solare.

Tale corrente può dipendere da numerosi fattori:

- L'area della cella solare.
- Il numero di fotoni incidenti.
- Le proprietà ottiche di riflessione ed assorbimento.
- la probabilità di raccolta della cella solare, che dipende principalmente dalla passivazione superficiale e dal tempo di vita delle cariche minoritarie.

In una cella non ideale, la corrente di cortocircuito non sarà mai pari alla corrente fotogenerata.

Altro parametro di notevole importanza è la tensione di circuito aperto V_{oc} , che è la

tensione ai capi del dispositivo in condizioni di corrente nulla. Imponendo $I=0$ si trova che:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_S} + 1 \right) \quad (2.17)$$

Una cosa interessante che si può notare dall'equazione 2.17 è che la V_{oc} dipende linearmente dalla temperatura. Nel funzionamento del dispositivo quindi deve essere tenuto in considerazione tale effetto, dal momento che una cella solare generalmente si scalda al Sole e le sue prestazioni variano conseguentemente.

In figura 2.7 viene riportata la caratteristica I-V di una cella solare, con i relativi parametri.

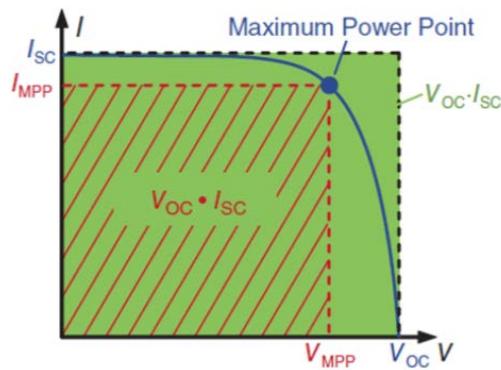


Figura 2.7: Caratteristica I-V cella solare.

La corrente di corto circuito e la tensione di circuito aperto sono rispettivamente la corrente e la tensione massima di una cella solare. Se la caratteristica I-V fosse ideale, la potenza massima fornita dalla cella sarebbe $P_{max} = V_{oc} \cdot I_{sc}$. In realtà, come è possibile vedere dalla figura 2.7, la potenza massima fornita dalla cella è data dal prodotto tra la corrente I_{MPP} e la tensione V_{MPP} . Da qui nasce quindi la definizione di *Fill Factor* detto anche "Fattore di Riempimento".

Tale parametro è definito come il rapporto tra la potenza massima effettiva e la potenza massima ideale fornite dalla cella solare:

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{ideal}} = \frac{V_{MPP} I_{MPP}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.18)$$

Graficamente, come è possibile osservare dalla figura 2.8, il FF è definito come una misura della "quadratura" della cella solare.

Il massimo FF teorico ottenibile da una cella solare, può essere ottenuto differenziando la potenza di una cella solare rispetto alla tensione, e ponendo tutto uguale a zero:

$$\frac{d(IV)}{dV} = 0 \quad (2.19)$$

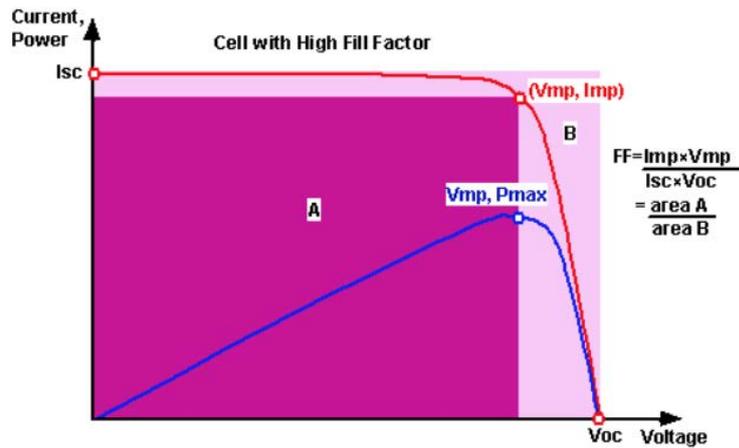


Figura 2.8: Caratteristica I-V di una cella solare e Fill Factor

Dall'equazione 2.19 si ottiene che :

$$V_{MPP} = V_{oc} - \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{q V_{MPP}}{k_B T} + 1 \right) \quad (2.20)$$

L'equazione sopra riportata richiede delle particolari funzioni di Lambert per essere risolta, ma è possibile utilizzare un approccio più semplice per calcolare V_{MPP} . Un'espressione, più comunemente usata per il calcolo del FF, è la seguente:

$$FF = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0.72)}{v_{oc} + 1} \quad (2.21)$$

dove v_{oc} è definita come la V_{oc} normalizzata:

$$v_{oc} = \frac{q}{k_B T} V_{oc} \quad (2.22)$$

2.5 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. Tra i composti ternari appartenenti al gruppo III-V, l'InGaN ha attirato molta attenzione nel campo del fotovoltaico. Negli ultimi dieci anni è stato considerato il materiale più importante e indispensabile per la realizzazione di celle solari ad alta efficienza.

Le celle solari basate su questo composto possono essere differenziate in tre grandi famiglie:

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

Variando la composizione della lega, in particolare attraverso la percentuale di Indio, l'InGaN può raggiungere i valori di bandgap compresi tra 3,47 eV e 0,7 eV, coprendo quasi l'intero spettro solare. Inoltre, il suo elevato coefficiente di assorbimento di circa 10^5 cm^{-1} , permette l'assorbimento della maggior parte della luce incidente solo in poche centinaia di nanometri, il che è utile per ridurre lo spessore del dispositivo.

Le celle solari della prima famiglia citata precedentemente sono formate da delle omogiunzioni p-n. In alcuni casi tali strutture vengono modificate, introducendo una porzione di semiconduttore non drogata, ottenendo delle celle p-i-n. Recenti studi tuttavia hanno dimostrato che tali dispositivi, al crescere della percentuale di indio, modificano le proprietà del dispositivo. In particolare, nell'anno 2009, in uno studio condotto da *Cait et al.* [2] su celle ad omogiunzione p-i-n in InGaN, ha portato al risultato che la tensione di circuito aperto, il fill factor e l'efficienza quantica esterna diminuivano all'aumentare della concentrazione di indio, peggiorando le caratteristiche della cella.

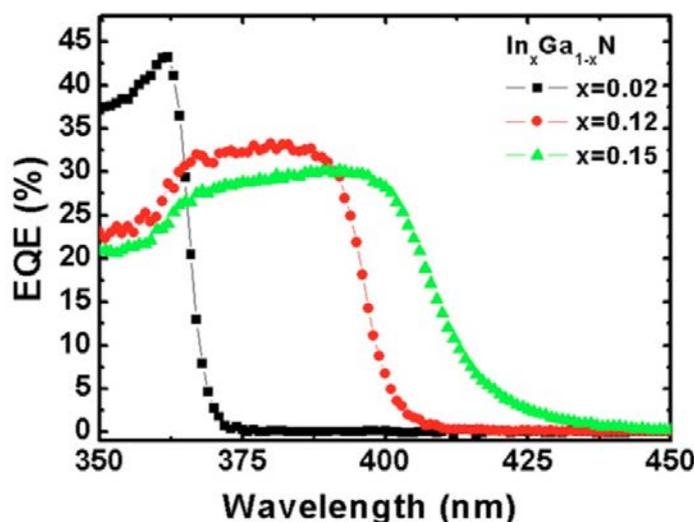


Figura 2.9: "Efficienza quantica esterna" di una cella solare in InGaN ad omogiunzione, al variare della percentuale di indio.

In figura 2.9 viene mostrata l'efficienza quantica esterna di una cella ad omogiunzione in InGaN al variare della percentuale di indio.

Un'ulteriore classe di celle solari basate su InGaN, è quella delle celle solari ad eterogiunzione, caratterizzate da strutture tipo p-GaN/i-InGaN/n-GaN. Nel 2013, *Cait et al.* [3] ha confrontato le prestazioni di una cella solare ad omogiunzione in InGaN con delle celle solari ad eterogiunzione p-GaN/i-InGaN/n-GaN.

La Figura 2.10 (a) mostra il design delle celle solari ad omogiunzione, HOJ-L e HOJ-H, rispettivamente con $x = 0,12$ e $x = 0,15$. La figura 2.10(b) mostra le celle

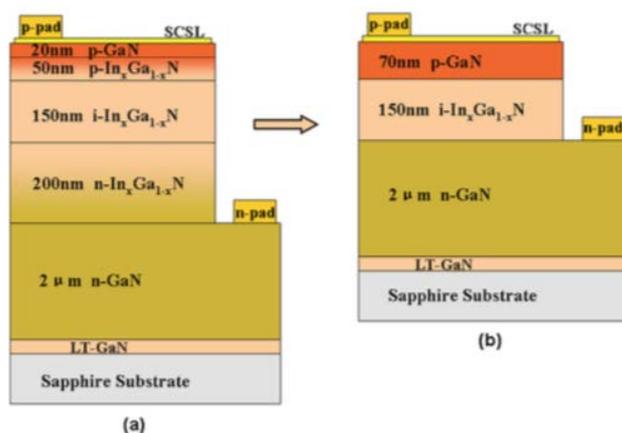


Figura 2.10: Nella figura (a) è possibile vedere la struttura interna di celle solari ad omogiunzione mentre nella figura (b) celle solari ad eterogiunzione

solari ad eterogiunzione, HEJ-L e HEJ-H, rispettivamente con $x = 0,135$ e $x = 0,16$. Le prestazioni fotovoltaiche dei dispositivi sono mostrate nella figura 2.11.

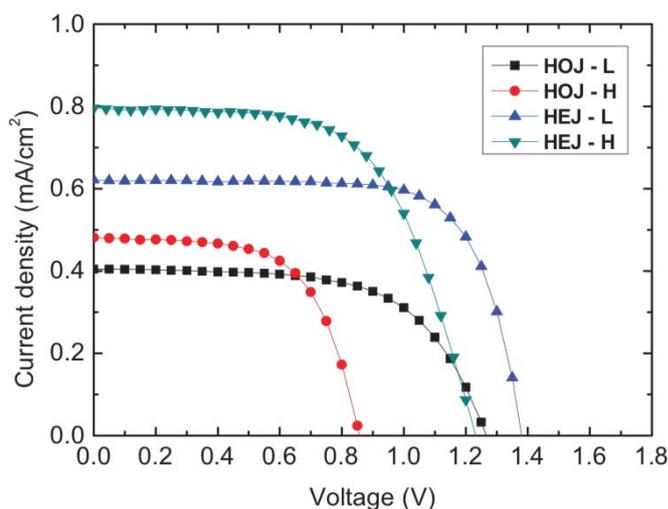


Figura 2.11: Caratteristica J-V di celle solari ad omogiunzione ed eterogiunzione

E' stato dimostrato attraverso questi studi che le celle solari ad eterogiunzione mostrano prestazione due volte superiori rispetto a quelle ad omogiunzione [3].

Come ultimo filone di sviluppo si hanno le celle solari in InGaN basate su dispositivi a buche quantiche multiple. Tale struttura si presenta come una eterostruttura p-i-n ma con la parte intrinseca formata non da un singolo materiale, ma da un sistema periodico i-GaN/i-InGaN. In questi dispositivi, la generazione delle coppie elettrone-lacuna avviene all'interno delle buche quantiche. Per poter generare una corrente dalla cella solare quindi, i portatori devono essere estratte da tali buche. Inizialmente questo

sembrerebbe uno svantaggio, in quanto i portatori dovrebbero saltare da una buca all'altra per raggiungere il bordo della zona delle buche quantiche e di conseguenza poter esser estratte. Nel 2011 alcuni studi condotti da Farrel et al. [5], dimostrarono come all'aumentare delle buche quantiche, il dispositivo migliorasse le proprie performance in termini di efficienza.

Caratterizzazione del dispositivo

In questo capitolo verranno analizzate le tecniche di caratterizzazione del materiale e dei dispositivi. Caratterizzare un dispositivo, infatti, permette di studiare le caratteristiche, il funzionamento e i processi che limitano l'efficienza e causano il degrado dello stesso. Inoltre verrà fornita una panoramica generale delle strutture di cui sono composti i vari wafer studiati.

3.1 Descrizione dei dispositivi

In questo lavoro di tesi sono stati analizzati sei diversi tipi di celle solari in InGaN, tutte basate su una struttura periodica di 30 buche quantiche multiple $In_{0.15}Ga_{0.85}N/GaN$. La *Metal organic vapor deposition* (MOCVD) è stata la tecnica utilizzata per la crescita dei dispositivi, su substrati di zaffiro (0001). La composizione di indio nelle buche quantiche multiple è pari al 15%, valore ottenuto per mezzo di una misura di diffrazione ai raggi X ad alta risoluzione (HRXRD) e ulteriormente verificato tramite fotoluminescenza (PL).

I diversi campioni sono nominati come Reference, 1A, 1B, 1C, 2A e 2B. La struttura del dispositivo Reference è composta da uno strato di $n - GaN$ ($2 \mu m$) drogato in silicio con concentrazioni di drogante pari a $3 \cdot 10^{18} cm^{-3}$, uno strato di $n^+ - GaN$ (125 nm) altamente drogato con concentrazioni di silicio pari a $2 \cdot 10^{19} cm^{-3}$, 30 buche quantiche

Capitolo 3. Caratterizzazione del dispositivo

multiple in $InGaN(3nm)/GaN(7nm)$ e per finire uno strato di $p - GaN$ (110 nm) e $p^+ - GaN$ (10 nm) drogato tramite magnesio Mg .



Figura 3.1: Wafer Reference

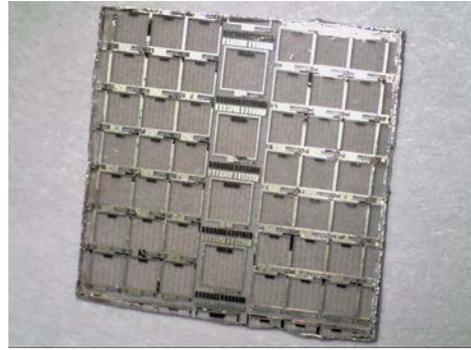


Figura 3.2: Wafer 1A

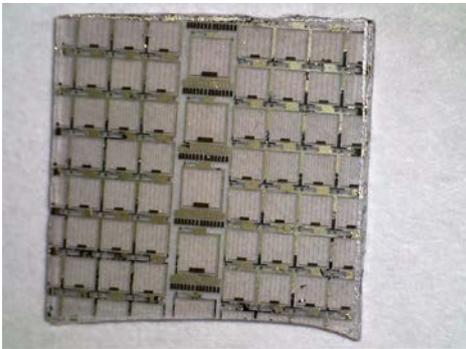


Figura 3.3: Wafer 1B

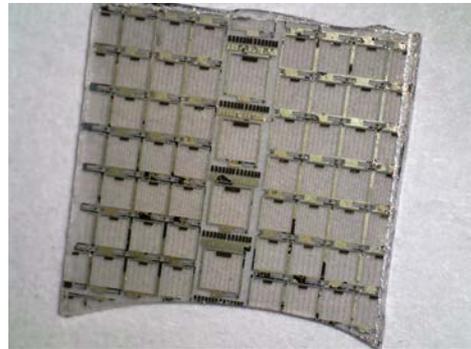


Figura 3.4: Wafer 1C

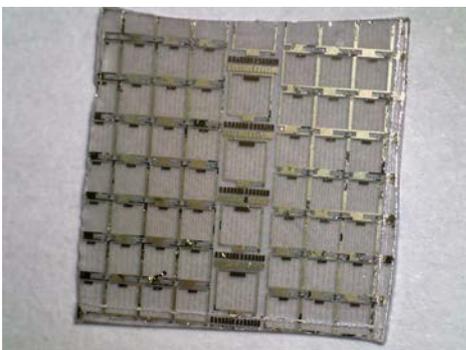


Figura 3.5: Wafer 2A

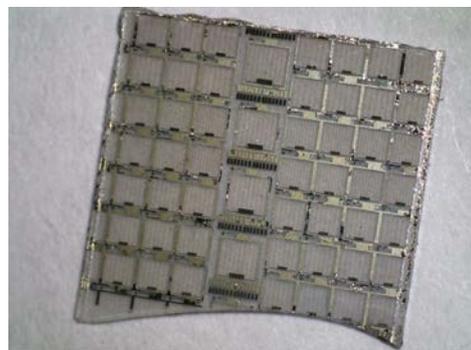


Figura 3.6: Wafer 2B

Negli ulteriori cinque dispositivi (1A, 1B, 1C, 2A, 2B) strati di $AlGaN$, utilizzati come *electron-hole blocking layer*, sono stati cresciuti. Tutte le strutture possiedono la stessa regione attiva di $InGaN$, a buche quantiche multiple. I campioni 1A e 1B hanno una strato di $p - Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ di 5 nm e 10 nm rispettivamente, e nessun strato di $n - Al_{0.15}Ga_{0.85}N$. Il campione 1C ha invece entrambi gli strati di $p - Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ e $n - Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ dello spessore di 5 nm. Per finire, i campioni 2A e 2B possiedono lo stesso strato di $p - Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ del campione 1A ma con differente spessore dello strato di $p - GaN$ (50 nm per il campione 2A e 150 nm per il campione 2B). Nella

tabella 3.1 vengono riassunte le caratteristiche dei sei wafer.

Sample No.	$p - GaN$ (nm)	$p - Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ (nm)	$n - Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ (nm)
Ref.	100	0	0
1A	100	5	0
1B	100	10	0
1C	100	5	5
2A	50	5	0
2B	150	5	0

Tabella 3.1: Riepilogo delle strutture delle celle solari a buche quantiche multiple $InGaN/GaN$ (30)

Successivamente alla crescita, tramite MOCVD, sono state compiute le caratterizzazioni fisiche del materiale e ottiche, in particolare sono state verificate le qualità del reticolo cristallino tramite diffrazione a raggi X ad alta risoluzione. Dopo tali caratterizzazioni le strutture sono state processate all'interno di dispositivi a celle solari di grandezza $1 \times 1\text{mm}^2$ utilizzando la litografia a contatto standard ed il plasma ad accoppiamento induttivo (ICP). Ulteriori 130 nm di Indio-Stagno-Ossido (ITO) sono stati depositati tramite *dc-sputtering* come strati di diffusione di corrente con *post-annealing* in ambiente di N_2/O_2 a 500°C . I contatti ohmici sono stati depositati attorno al perimetro e sulla parte superiore delle celle tramite evaporazione a fascio elettronico di Ti/Al/Ni/Au.

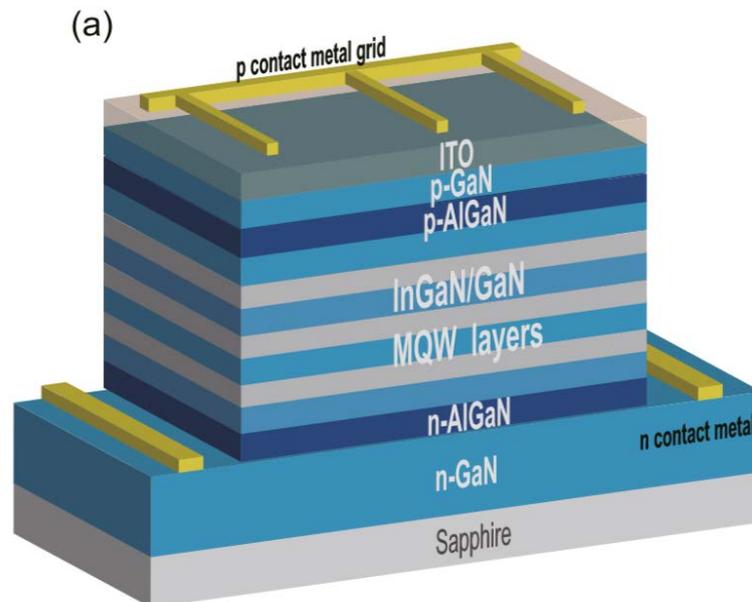


Figura 3.7: Schema della struttura del dispositivo 1C

Durante la caratterizzazione preliminare di queste celle si è notato che l'impiego dello strato $p - Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ introduce un aumento di 0,297 eV nell'offset della banda di conduzione mantenendo la stessa altezza della barriera nella banda di valenza [8]. Ciò consente un'estrazione più efficiente delle lacune nello strato di $p - GaN$ bloccando l'overflow degli elettroni e riducendo la ricombinazione di elettroni e lacune nel lato p. Allo stesso modo, lo strato $n - Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ riduce l'offset della banda di conduzione di 0,634 eV e aumenta l'offset della banda di valenza di 0,866 eV, migliorando il trasporto degli elettroni verso il lato n. Pertanto, entrambi gli strati p ed $n AlGaN$ migliorano la raccolta delle cariche e riducono la ricombinazione superficiale vicino ai contatti. [8].

3.2 Tecniche di caratterizzazione del dispositivo

3.2.1 Misure I-V

Le caratterizzazioni tensione-corrente, nell'ambito dei dispositivi fotovoltaici, rappresentano le caratterizzazioni più frequenti ed utilizzate. Grazie a tali misure è possibile estrapolare la maggior parte dei parametri caratteristici delle celle solari, ottenendo inoltre informazioni sui processi fisici che avvengono all'interno dei dispositivi.

In figura 3.8 viene riportata una caratteristica I-V di una cella solare sotto condizioni di illuminazione. Da tale caratteristica è possibile estrapolare, come detto precedentemen-

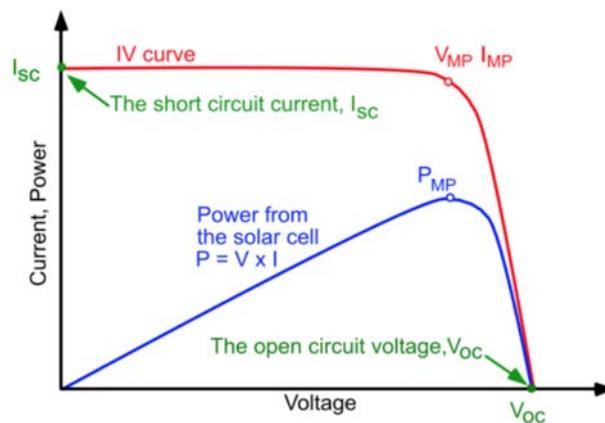


Figura 3.8: Caratteristica I-V di una cella solare illuminata.

te, alcuni parametri caratteristici delle celle solari, tra cui la corrente di corto circuito I_{sc} , la tensione di circuito aperto V_{oc} e la potenza massima erogata dalla cella. Da tali caratteristiche è possibile calcolare il fill factor, l'efficienza quantica esterna (EQE) e l'efficienza di conversione (η_{OE}), che rappresentano dei validi parametri per compren-

dere il funzionamento e il possibile degrado indotto nel dispositivo.

3.3 Fotocorrente

La fotocorrente è una misura che permette di ottenere informazioni sia sulla risposta spettrale della cella, ossia la corrente generata dalla cella in funzione della lunghezza d'onda dei fotoni incidenti sul dispositivo, che sui livelli energetici presenti all'interno del dispositivo e sulla loro efficienza di assorbimento. Tale misura viene effettuata attraverso un set-up composto da una lampada a scarica ad ampio spettro, un monocromatore per selezionare l'intervallo di lunghezze d'onda emesse dalla lampada, un chopper per ricavare un segnale intermittente ad una determinata frequenza, un amplificatore lock-in per aumentare notevolmente il rapporto segnale-rumore e una fibra per la conduzione del segnale luminoso. La luce monocromata passa attraverso un sistema ottico e incide sulla cella. I fotoni incidenti vengono assorbiti dal materiale del dispositivo, e di conseguenza generano una corrente in funzione della lunghezza d'onda.

E' possibile definire la risposta spettrale della cella solare come:

$$SR(\lambda + \Delta\lambda) = \frac{j_Q(\lambda + \Delta\lambda)}{j_E(\lambda + \Delta\lambda)} \quad (3.1)$$

in cui $j_Q(\lambda + \Delta\lambda)$ è la densità di corrente elettrica della cella, mentre $j_E(\lambda + \Delta\lambda)$ è la densità di corrente di energia nell'intervallo $\lambda + \Delta\lambda$. Essendo a conoscenza della risposta spettrale si definisce l'efficienza quantica esterna della cella come:

$$EQE(\lambda) = \frac{SR(\lambda)hc}{q\lambda} \quad (3.2)$$

3.4 Tecniche di caratterizzazione del materiale

3.4.1 Fotoluminescenza

La luminescenza è un fenomeno fisico che consiste nell'emissione di fotoni di luce visibile o invisibile da parte di materiali eccitati da cause diverse. Nella fotoluminescenza l'eccitazione viene prodotta mediante uno stimolo ottico. Una tecnica spesso utilizzata per l'analisi dei materiali, quindi, è la *PL* (*photoluminescence*), una tecnica di analisi dei semiconduttori che si fonda sul principio della ricombinazione radiativa dei portatori di carica, presenti, per l'assorbimento di una radiazione incidente: tale tecnica viene utilizzata per analizzare le disomogeneità delle leghe e le variazioni della concentrazione di impurità che si presentano a causa, ad esempio, della crescita epitassiale. Nel caso dei semiconduttori, nel momento in cui una radiazione luminosa colpisce il materiale, questa promuove un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione,

lasciando in banda di valenza una lacuna, ovvero una carica positiva. Tale passaggio degli elettroni porta alla formazione di un legame elettrostatico tra i portatori che formano così una particella chiamata eccitone libero, che si può muovere all'interno del materiale. In presenza di impurezze l'eccitone libero si accoppia con esse formando quello che viene definito eccitone legato.

La fotoluminescenza quindi può evidenziare tre tipologie di processi:

- Ricombinazione banda-banda tra elettroni della banda di conduzione e lacune nella banda di valenza;
- ricombinazione dopo la formazione di eccitoni liberi;
- ricombinazione di eccitoni intrappolati dalle impurezze.

Alle basse intensità di eccitazione prevale l'emissione di fotoni da parte di livelli eccitonici legati alle impurezze, mentre al crescere dell'intensità di eccitazione è visibile la luminescenza dovuta alle transizioni banda-banda e da eccitoni liberi.

Nelle seguenti immagini vengono riportate le misure di fotoluminescenza effettuate con una lunghezza d'onda di eccitazione pari a 405 nm ed utilizzando un filtro passa alto a 500 nm, permettendo quindi la visualizzazione della luminescenza al di sopra di tale lunghezza d'onda.

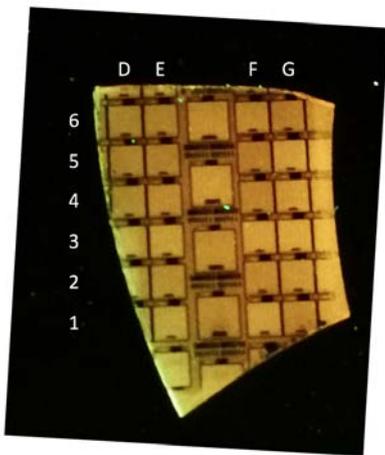


Figura 3.9: *PL cella solare Reference*

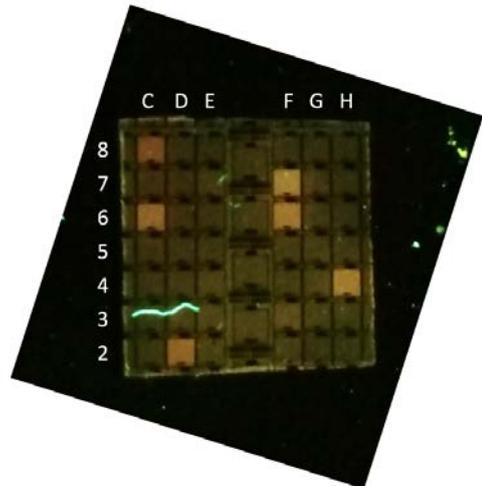


Figura 3.10: *PL cella solare 1A*

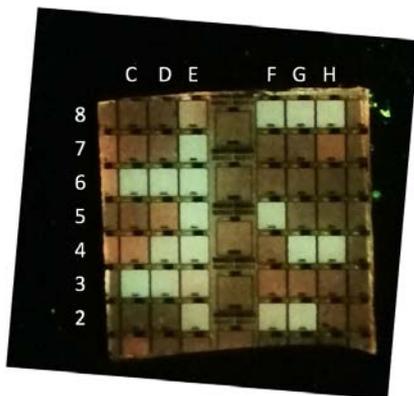


Figura 3.11: *PL cella solare 1B*

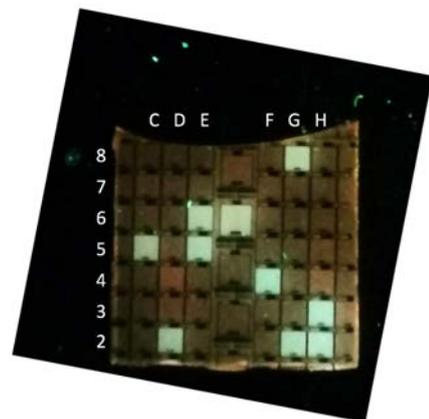


Figura 3.12: *PL cella solare 1C*

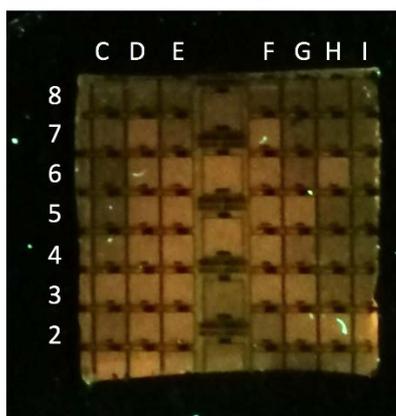


Figura 3.13: *PL cella solare 2A*

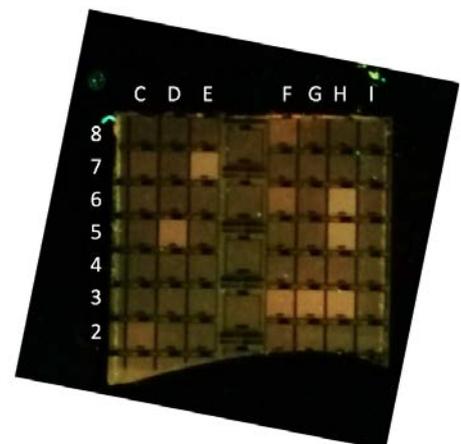


Figura 3.14: *PL cella solare 2B*

CAPITOLO 4

Set-up sperimentale e caratterizzazione dei dispositivi

In questo capitolo verranno presentate le analisi compiute sui dispositivi e la descrizione del set-up di misura utilizzato per la caratterizzazione e gli stress effettuati sui campioni. In particolare sono state svolte delle caratterizzazioni voltamperometriche con celle illuminate a diverse densità di eccitazione e al variare della temperatura, ponendo i dispositivi su un riscaldatore pilotato da un controller.

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 sui campioni in modo controllato e ripetibile. Per effettuare lo stress ottico e per consentire di caratterizzare le celle sotto condizioni di illuminazione è stato utilizzato un diodo laser con emissione a 405 nm, montato su un supporto Thorlabs TCLDM9 su cui è inserita una cella di Peltier controllata da un dispositivo Thorlabs ITC4005. Tale cella è fondamentalmente una pompa di calore a stato solido dall'aspetto di una piastrina sottile con la funzione di controllare e stabilizzare la temperatura; una delle due superfici della piastrina assorbe il calore mentre l'altra lo emette. La direzione in cui il calore viene trasferito dipende dal verso

della corrente continua applicata ai capi della piastrina stessa. Grazie al controllo in temperatura si minimizzano le possibilità di salti di modo longitudinale nella radiazione emessa dalle sorgenti. Oltre al controllo in temperatura, un controllo con funzioni di feedback in potenza ottica del fascio laser viene effettuato con un fotodiode Thorlabs PDA36A-EC, in quanto gli stress sui campioni possono avere durate lunghe e il diodo laser può essere soggetto a variazioni di intensità nel tempo.



Figura 4.1: Fotodiode Thorlabs PDA36A-EC

Parte del fascio laser quindi viene indirizzato verso il fotodiode grazie ad un beam sampler Thorlabs BSF10-A, posto ad una distanza adeguata dal supporto del laser. La restante parte del fascio viene riflessa di 90° tramite uno specchio Thorlabs CM1-E02 verso il campione. Prima di giungere al campione, il fascio laser viene fatto passare attraverso una serie di filtri ottici assorbitivi per ottenere potenze ottiche desiderate, mantenendo il diodo laser in condizioni di sopra soglia ad una corrente non troppo elevata per non indurre degrado nel dispositivo. Tali filtri sono stati montati su un supporto Thorlabs FW102C, un porta filtri in grado di selezionare il filtro desiderato automaticamente. Il fascio laser incidente sul campione quindi è stato caratterizzato in potenza mediante una sfera integratrice calibrata dotata di un fotodiode Thorlabs S142C, sia senza che con i filtri assorbitivi. Le caratterizzazioni voltamperometriche e gli stress sono stati effettuati per mezzo di un parameter analyzer HP 4145B, comandato dal computer per mezzo di un interfacciamento GPIB, controllato dal software National Instruments LabView. Questo strumento, adatto alla caratterizzazione elettrica di dispositivi a semiconduttore, è dotato di quattro SMU (Source-Measurement Unit) ed è

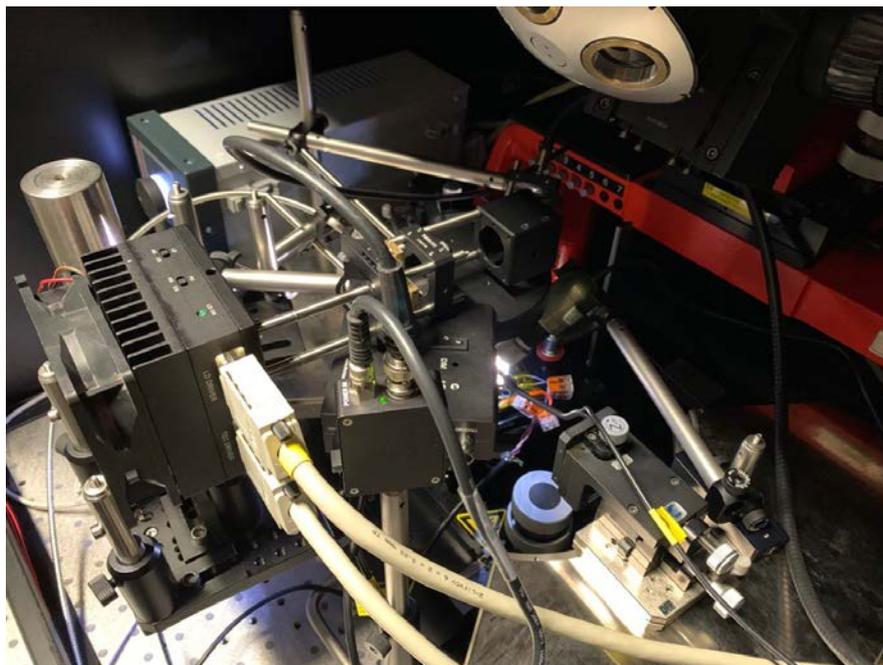


Figura 4.2: Foto del Set-up di misura utilizzato in laboratorio per lo stress e la caratterizzazione dei campioni analizzati

capace di registrare correnti nel range delle decine di fA. Il suo principale limite è dato dalla massima corrente misurabile di 100 mA: nonostante ciò, per il presente caso di studi, tale valore non è stato raggiunto nemmeno in condizioni di stress.

4.2 Caratterizzazione estesa in Temperatura

La caratterizzazione in temperatura è stata compiuta ponendo il dispositivo su un riscaldatore pilotato tramite un controllore Thorlabs TC200-EC. In particolare per la caratterizzazione voltamperometrica sono stati adoperati diciotto valori di densità di eccitazione differenti, sempre mediante l'uso dei filtri ottici assorbitivi per mantenere sopra soglia il diodo laser, senza eccedere in corrente. Oltre alla caratterizzazione con celle illuminate, sono state compiute misure voltamperometriche di celle al buio. Le misure sono state fatte alle temperature di 35° C, 45° C, 55° C, 65° C e 75° C. Per compiere tali misure è stata scelta una singola cella per wafer, in particolare per il wafer Reference è stata caratterizzata la cella 3f, per il wafer 1A la cella 2d, per il wafer 1B la cella 2g, per il wafer 1C la cella 5e, per il wafer 2A la cella 5g e per il wafer 2B la cella 3g.

4.2.1 Cella 3f Reference

La cella 3f, come detto precedentemente, è stata caratterizzata mediante misure voltamperometriche sia al buio che sotto illuminazione, al variare della temperatura nei range

descritti. Dalla figura 4.3 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.

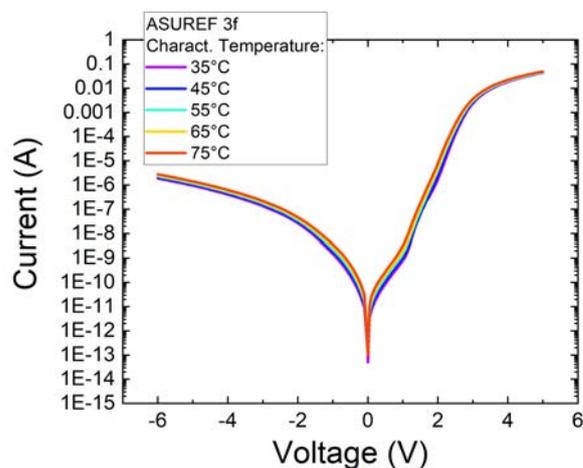


Figura 4.3: Valore assoluto della caratteristica corrente-tensione della cella 3f del wafer Reference non illuminata a diverse temperature

Nel grafico in figura 4.4, è mostrata la tensione di circuito aperto della cella in funzione dell'intensità di caratterizzazione e in funzione della temperatura. All'aumentare della densità di eccitazione, tale parametro presenta inizialmente un andamento crescente, per poi saturare e decrementare per intensità di caratterizzazione più elevate. Si nota inoltre, in figura 4.4 (b), come la tensione di circuito aperto diminuisca all'aumentare della temperatura.

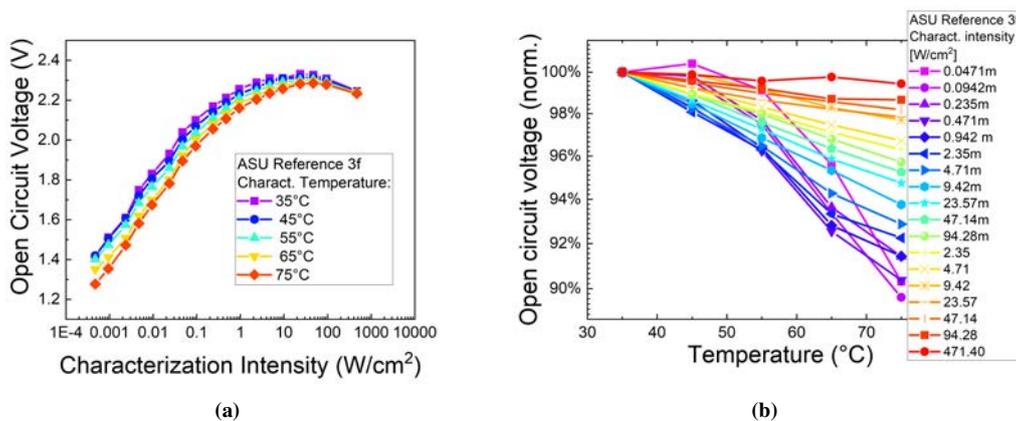


Figura 4.4: Tensione di circuito aperto della cella 3f del wafer Reference in funzione dell'intensità di caratterizzazione (a) e della temperatura (grafico normalizzato) (b)

Tale diminuzione può essere spiegata come una conseguente riduzione del bandgap del materiale: l'ampiezza energetica della banda proibita presenta infatti una dipendenza dalla temperatura e mostra una significativa diminuzione all'aumentare di tale parametro.

La tensione di circuito aperto di una cella solare può essere ricavata dalla seguente espressione:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_s} + 1 \right) \quad (4.1)$$

dove J_{sc} è definita come la densità di corrente di cortocircuito, J_s è la densità di corrente di saturazione inversa, k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura e q la carica dell'elettrone. La dipendenza della tensione di circuito aperto dalla temperatura, può essere ottenuta derivando la formula 4.1 rispetto la temperatura stessa:

$$\frac{dV_{oc}}{dT} = \left(\frac{V_{oc}}{T} \right) + V_{th} \left(\frac{1}{J_{sc}} \frac{dJ_{sc}}{dT} - \frac{1}{J_s} \frac{dJ_s}{dT} \right) \quad (4.2)$$

dove $V_{th} = k_B T / q$ (potenziale termico).

La densità di corrente di saturazione inversa, J_s , è una misura del leakage delle cariche minoritarie attraverso la giunzione p-n in condizioni di polarizzazione inversa. Questo leakage è il risultato della ricombinazione di carica nelle regioni neutre su entrambi i lati della giunzione e quindi, J_s , controlla principalmente il valore della tensione di circuito aperto nelle celle solari. Le cariche minoritarie, inoltre, sono generate termicamente: pertanto J_s è molto sensibile alle variazioni di temperatura.

La densità di corrente di saturazione inversa è data dalla formula :

$$J_s = q \left(\frac{D_n}{L_n N_A} + \frac{D_p}{L_p N_D} \right) n_i^2 \quad (4.3)$$

dove n_i è la concentrazione di densità di carica intrinseca, N_A e N_D sono le densità di accettori e donatori, D_p e D_n sono le costanti di diffusione nella regione p ed n, mentre L_p e L_n sono le lunghezze di diffusione delle cariche minoritarie nella regione p ed n rispettivamente. Dalla formula 4.3 si nota come la densità di corrente di saturazione inversa dipenda dalla concentrazione di carica intrinseca n_i , la quale può essere rappresentata dalla formula :

$$n_i^2 = N_c N_v \exp \left(-\frac{E_g}{k_B T} \right) \quad (4.4)$$

dove N_c e N_v rappresentano le densità degli stati effettivi rispettivamente nella banda di conduzione e in quella di valenza.

Combinando le equazioni 4.3 e 4.4, l'espressione di J_s può essere scritta sia in funzione della temperatura che dell'energy gap, come segue:

$$J_s = C T^3 \exp \left(-\frac{E_g}{k_B T} \right) \quad (4.5)$$

Nell'equazione precedente, il doping e i parametri dei materiali sono combinati nella costante C.

All'aumentare della temperatura quindi, il bandgap diminuisce, aumenta la corrente di saturazione inversa e diminuisce conseguentemente la tensione di circuito aperto. Dalla formula 4.1, inoltre, si dimostra come la tensione di circuito aperto aumenti all'aumentare dell'intensità di caratterizzazione. J_{sc} è definita come la corrente di corto circuito della cella, che idealmente corrisponde alla corrente massima fotogenerata dalla cella sotto condizioni di illuminazione. All'aumentare dell'intensità di caratterizzazione quindi il termine J_{sc} dell'equazione 4.1 aumenta, e quindi anche la tensione di circuito aperto aumenta in modo logaritmico.

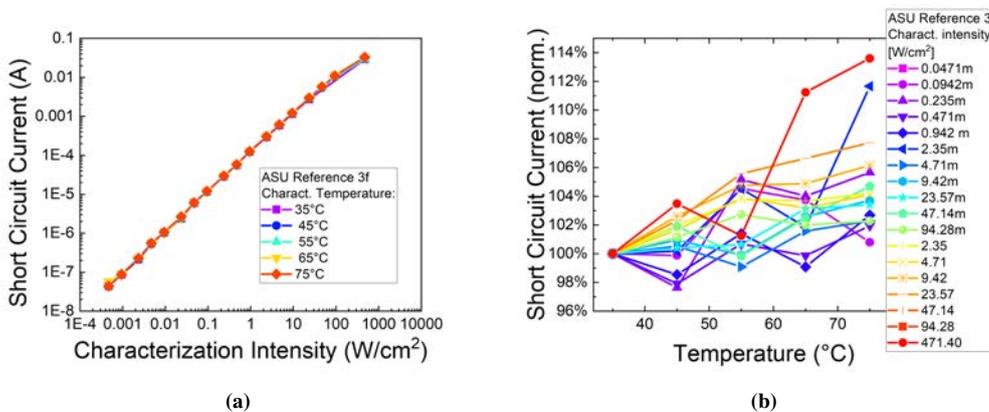


Figura 4.5: Corrente di corto circuito della cella 3f del wafer Reference in funzione dell'intensità di caratterizzazione per diverse temperature (a) e della temperatura, normalizzata rispetto al valore di temperatura più bassa, per diverse intensità di caratterizzazione

Nei grafici 4.5 è mostrato l'andamento della corrente di corto circuito nelle varie condizioni sperimentali. Dall'andamento in figura 4.5 (a) si nota che la corrente di corto circuito aumenta linearmente all'aumentare dell'intensità di caratterizzazione. Dal grafico comunque non si evidenziano particolari variazioni della corrente al variare della temperatura. Molto più interessante è analizzare il grafico in figura 4.5 (b), nella quale viene mostrato l'andamento della corrente di corto circuito, normalizzata al valore di temperatura di 35°, al variare della temperatura per diverse intensità di caratterizzazione. Ad alte densità di eccitazione è possibile notare come la corrente di corto circuito aumenti notevolmente (fino ad un 12% circa) all'aumentare della temperatura. Nella situazione descritta, le buche quantiche sono totalmente popolate e il fenomeno dell'escape termoionico favorisce l'estrazione dalle buche dei portatori fotogenerati. Di conseguenza viene incrementata la corrente di corto circuito della cella. Ad intensità di caratterizzazione medio-basse invece, le buche quantiche sono scarsamente popolate e

4.2. Caratterizzazione estesa in Temperatura

di conseguenza l'aumentare della temperatura non favorisce l'escape termioionico.

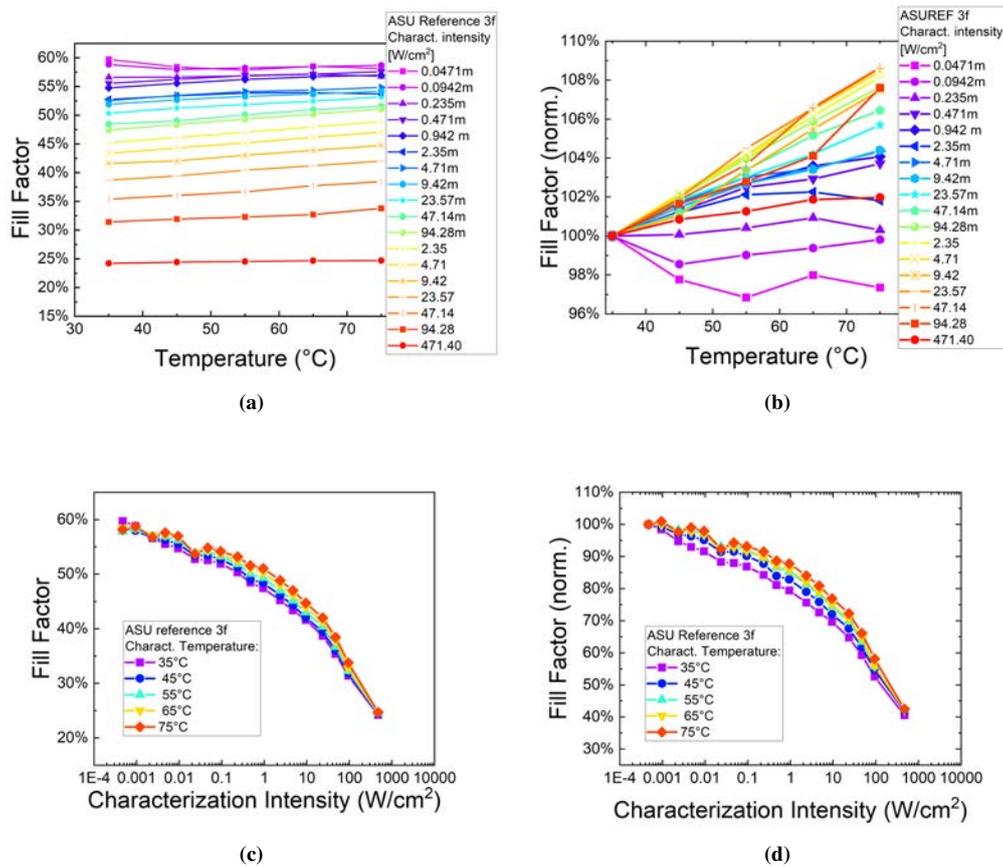


Figura 4.6: fill factor della cella 3f del wafer Reference in funzione della temperatura (a), normalizzato rispetto alla temperatura più bassa (b), in funzione dell'intensità di caratterizzazione (c) e normalizzato rispetto all'intensità di caratterizzazione minore (d)

Legati a queste prime due grandezze vi sono il fill factor e la potenza massima erogata dalla cella come viene mostrato in figura 4.6 e 4.7.

Per quanto riguarda il fill factor, in figura 4.6 (a), questo presenta un massimo all'intensità di caratterizzazione più bassa (0.0471 mW/cm^2) e decresce all'aumentare dell'intensità, fino a raggiungere valori attorno al 20%. Per intensità di caratterizzazione medio-alte, il FF aumenta all'aumentare della temperatura, mentre per le intensità di caratterizzazione basse (0.0471 mW/cm^2 , 0.0942 mW/cm^2 e 0.235 mW/cm^2), tale parametro diminuisce all'aumentare della temperatura, anche se con una percentuale minima (massimo 3% circa). In figura 4.7 viene mostrata la potenza massima estratta dalla cella 3f. L'andamento di tale parametro al variare dell'intensità di caratterizzazione, in figura 4.7 (a) è praticamente lineare. Nella figura 4.7 (b) invece, viene mostrato l'andamento della potenza massima in funzione della temperatura. A intensità di caratterizzazione più alte, la potenza massima aumenta all'aumentare della temperatura,

mentre alle intensità di caratterizzazione più basse, la potenza massima diminuisce all'aumentare della temperatura. Questo fenomeno può essere spiegato dal fatto che, in condizioni di alta eccitazione, le buche quantiche sono riempite e quindi all'aumentare della temperatura l'escape termoionico è favorito, facendo aumentare di conseguenza la potenza massima estratta dalla cella solare.

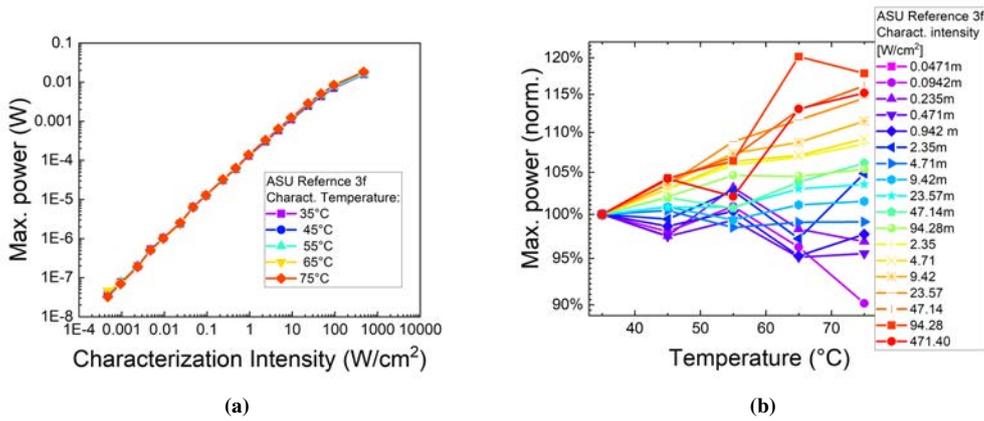


Figura 4.7: Potenza massima della cella 3f del wafer Reference in funzione dell'intensità di caratterizzazione (a) e in funzione della temperatura, normalizzata al valore di temperatura più bassa a diverse densità di eccitazione (b)

L'efficienza quantica esterna (EQE) è invece definita come il rapporto tra il numero di fotoni incidenti sulla superficie del wafer e il numero di elettroni erogati dalla cella in condizioni di corto circuito:

$$EQE = \frac{I_{sc}/q}{P_{ott}\lambda/hc} \quad (4.6)$$

dove q è la carica dell'elettrone, I_{sc} è la corrente di corto circuito della cella, λ è la lunghezza d'onda del fotone incidente, c è la velocità della luce e h è la costante di Planck.

In figura 4.8 viene riportata l'efficienza quantica esterna EQE al variare dell'intensità di caratterizzazione (a) e al variare della temperatura (b). In particolare nel grafico 4.8 (a) si nota come l'EQE mostri un picco di efficienza per intensità di caratterizzazioni intermedie. Nel grafico 4.8 (b), è possibile affermare che, al crescere della temperatura, l'efficienza quantica a 405nm decresca per intensità di caratterizzazione basse e cresce per intensità di caratterizzazione elevate. Come spiegato precedentemente, l'aumentare della temperatura, ad alte eccitazioni, favorisce l'escape termoionico con il conseguente aumento di efficienza quantica. Tuttavia comunque, come si nota dal grafico 4.8 (a), per eccitazioni medio-alte, l'efficienza quantica diminuisce all'aumentare della densità di eccitazione, probabilmente a causa del fatto che i tutti fotoni immessi all'interno della

4.2. Caratterizzazione estesa in Temperatura

cella non riescano ad essere convertiti in coppie elettrone-lacuna a causa di un numero insufficiente di buche multiple quantiche.

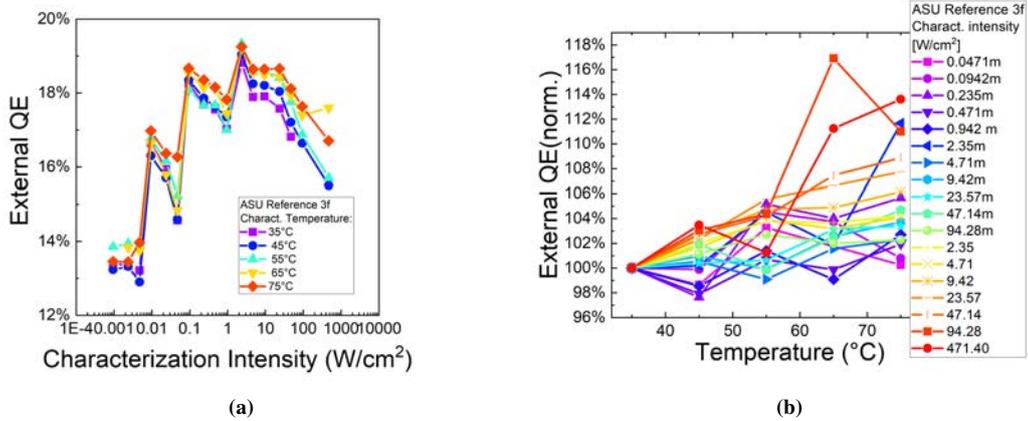


Figura 4.8: EQE della cella 3f del wafer Reference in funzione dell'intensità di caratterizzazione (a) e in funzione della temperatura, normalizzata al valore di temperatura più bassa a diverse densità di eccitazione (b)

L'efficienza di conversione η_{OE} (*Optical to Electrical Conversion Efficiency*) infine, è definita come il rapporto tra la massima potenza erogabile dalla cella e potenza ottica incidente sulla stessa:

$$\eta_{OE} = \frac{P_{max}}{P_{opt}} \quad (4.7)$$

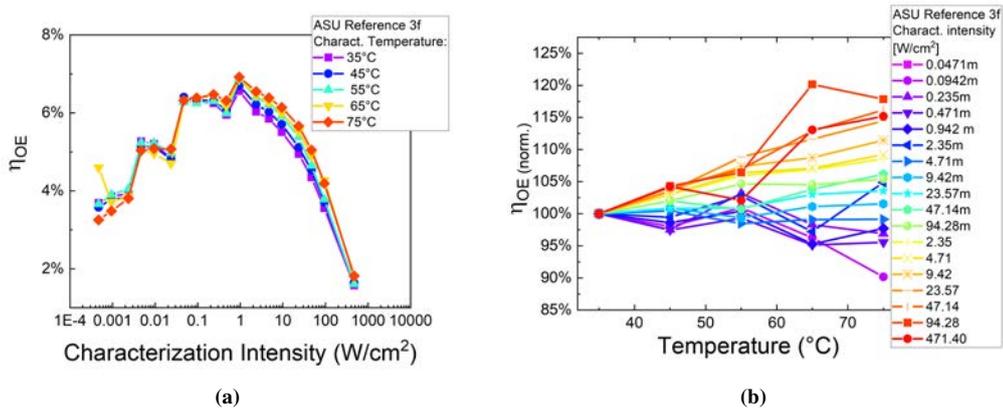


Figura 4.9: η_{OE} della cella 3f del wafer Reference in funzione dell'intensità di caratterizzazione (a) e in funzione della temperatura, normalizzata al valore di temperatura più bassa a diverse densità di eccitazione (b)

In figura 4.9 viene mostrata l'efficienza di conversione della cella 3f al variare dell'intensità di caratterizzazione e della temperatura.

Come si nota dal grafico 4.9 (a), l'efficienza di conversione possiede un massimo per

intensità di caratterizzazione intermedie, mentre assume valori inferiori per intensità di caratterizzazione basse ed alte. L'andamento al variare della temperatura invece segue perfettamente quello della potenza massima mostrata precedentemente.

Come ultimi parametri, vengono mostrate in figura 4.10 le misure L-I e di efficienza della cella 3f.

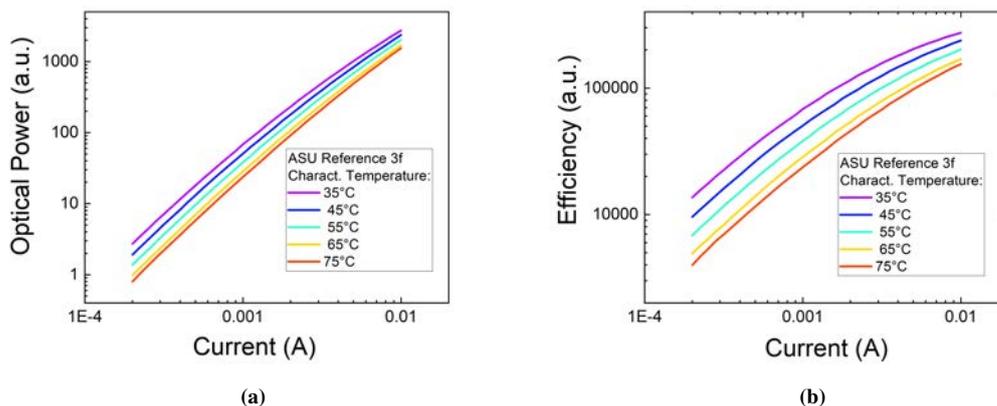


Figura 4.10: Potenza ottica in funzione della corrente della cella 3f del wafer Reference (a) e misura di efficienza in funzione della corrente (b) entrambe al variare della temperatura

Le misure L-I, sono state compiute in un range di corrente tra 200μ A e i 10mA. In figura 4.10 (b) viene mostrata la potenza ottica in funzione della corrente che scorre nel wafer. All'aumentare della temperatura si nota come la potenza ottica emessa dalla cella diminuisca. Questo fenomeno, in accordo con l'analisi fatta per i parametri commentati precedentemente, potrebbe essere causato sia dall'escape termoionico dei portatori all'aumentare della temperatura ma anche da un aumento della ricombinazione non radiativa SRH. Allo stesso tempo, anche l'efficienza, mostra lo stesso comportamento.

Nelle sezioni successive vengono riportate le caratterizzazioni delle celle degli altri dispositivi, evidenziando le caratteristiche e differenze rispetto la cella 3f del wafer Reference.

4.3 Celle 2d 1A, 2g 1B e 5e 1C

In questa sezione vengono presentate le caratteristiche elettriche in funzione dell'intensità di caratterizzazione e della temperatura delle celle 2d, 2g e 5e dei rispettivi wafer 1A, 1B e 1C, estratte dalle misure I-V sotto condizioni di illuminazione. Questa categoria di celle possiede il medesimo strato di $p - GaN$ delle celle del wafer Reference, ma in aggiunta sono dotate di uno strato di $AlGaIn$, di tipo p ed n, con diversi spessori,

avente la funzione di electron-hole blocking layers. In particolare la cella 2d del wafer 1A possiede uno strato di $p - AlGaN$ pari a $5nm$; la cella 2g del wafer 1B possiede uno strato di $p - AlGaN$ pari a $10nm$ e per finire la cella 5e del wafer 1C possiede uno strato di $p - AlGaN$ pari a $5nm$ e uno strato di $n - AlGaN$ pari a $5nm$. Di seguito sono riportate le caratteristiche elettriche delle celle estratte dalle misure I-V sotto condizioni di non illuminazione in funzione dell'intensità di caratterizzazione e della temperatura.

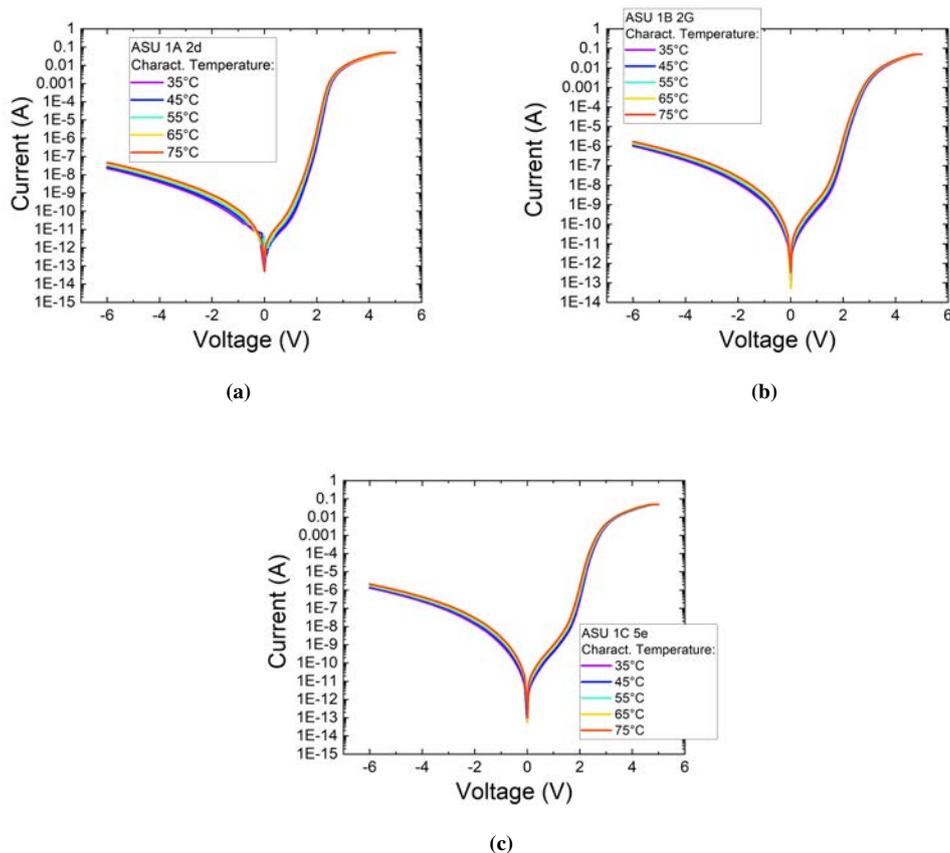


Figura 4.11: Valore assoluto della caratteristica corrente-tensione delle celle 2d,2g e 5e dei dispositivi 1A,1B e 1C non illuminata a diverse temperature

Come si nota dal grafico 4.11, all'aumentare della temperatura la corrente inversa delle celle aumenta.

La tensione di circuito aperto della celle 2g e 5e presenta, in figura 4.11 (b) (c), un andamento crescente per intensità di caratterizzazione crescenti, ma con una leggera diminuzione per intensità di caratterizzazione più alte. La cella 2d del wafer 1A invece, mostra in figura 4.11 (a), un andamento crescente al crescere dell'intensità di caratterizzazione, anche per densità di eccitazione elevate. All'aumentare della temperatura si nota, in figura 4.12 (b) (d) e (f), che la tensione di circuito aperto presenta un anda-

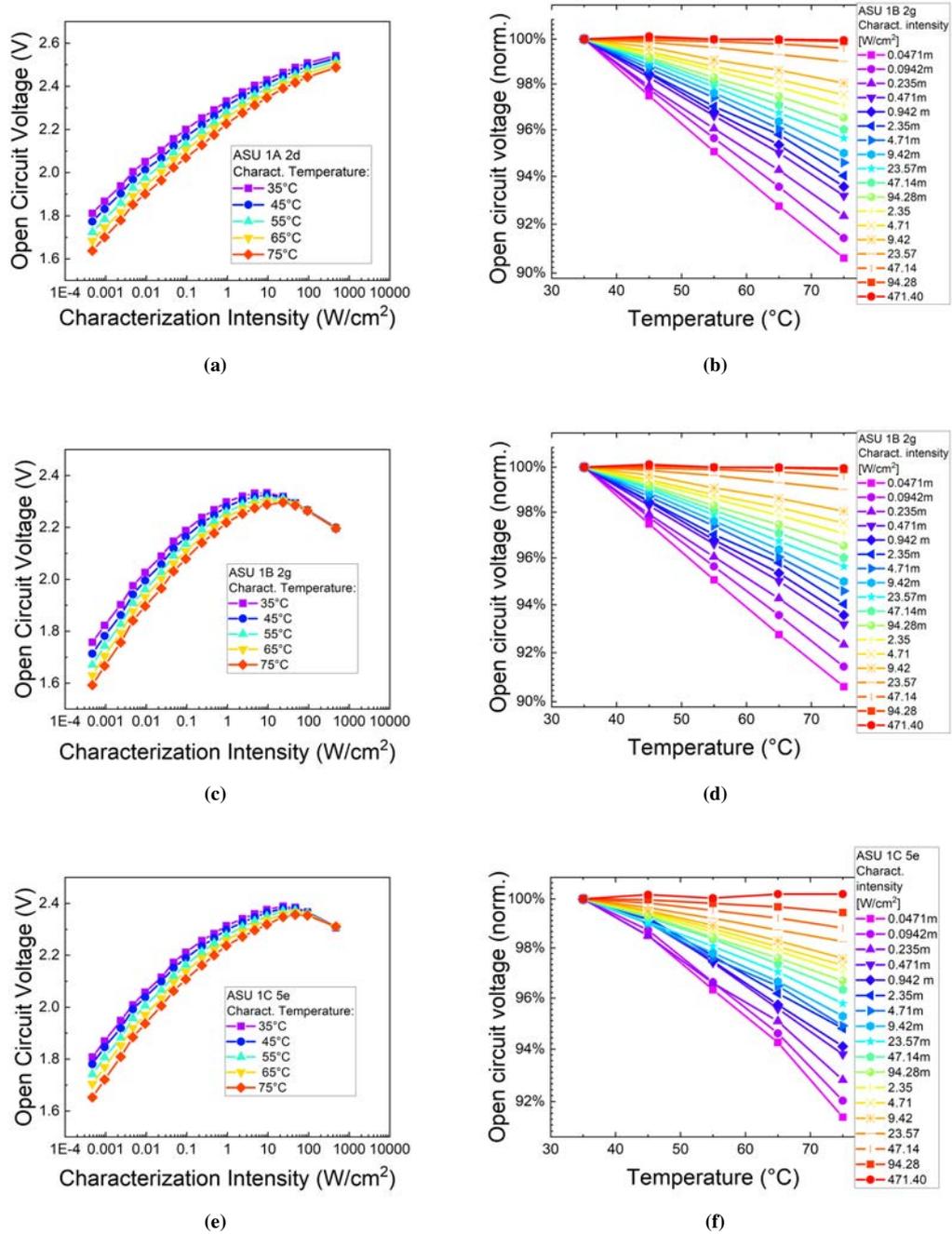


Figura 4.12: Tensione di circuito aperto delle celle 2d (a) (b), 2g (c) (d) e 5e (e) (f) dei dispositivi 1A, 1B e 1C in funzione dell'intensità di caratterizzazione e della temperatura (grafico normalizzato)

mento decrescente, soprattutto per intensità di caratterizzazione più basse.

La corrente di cortocircuito, invece, cresce linearmente all'aumentare dell'intensità di caratterizzazione come mostrato nella figura 4.14 (a) (c) e (e). Da notare invece è l'andamento della corrente di cortocircuito della cella 5e del wafer 1C al variare della temperatura. Dal grafico 4.14 (f) si nota come il comportamento di tale parametro sia del tutto divergente rispetto a quello della cella 3f del wafer Reference, e delle celle 2d e 2g dei wafer 1A e 1B. La corrente di cortocircuito infatti aumenta all'aumentare della temperatura per intensità di caratterizzazione più basse, resta pressochè costante per intensità di caratterizzazione intermedie e diminuisce per quelle più alte.

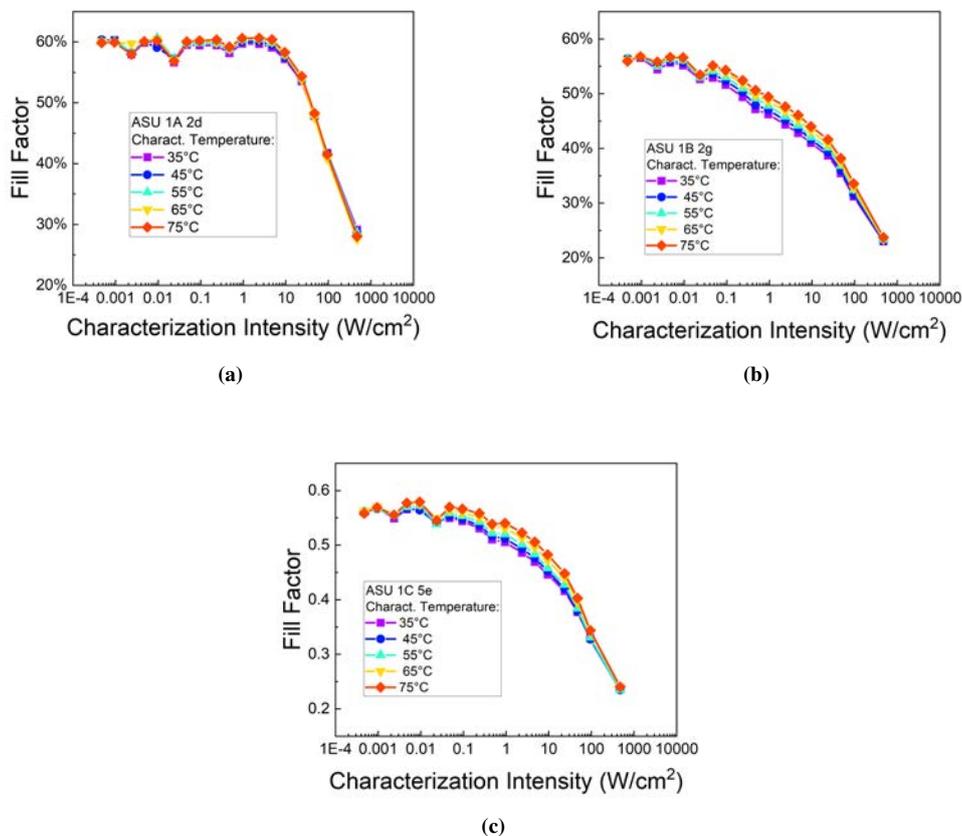


Figura 4.13: fill factor delle celle 2d (a), 2g (b) e 5e (c) del wafer 1A, 1B e 1C in funzione dell'intensità di caratterizzazione (a)

Nel grafico 4.13 (a) si nota come il FF della cella 2d abbia un andamento pressochè costante al variare dell'intensità di caratterizzazione per densità di eccitazione medio-basse. Alle alte intensità di caratterizzazione invece si nota un decremento significativo del FF. Le celle 2g e 5e invece mostrano un andamento del FF decrescente all'aumentare della densità di eccitazione.

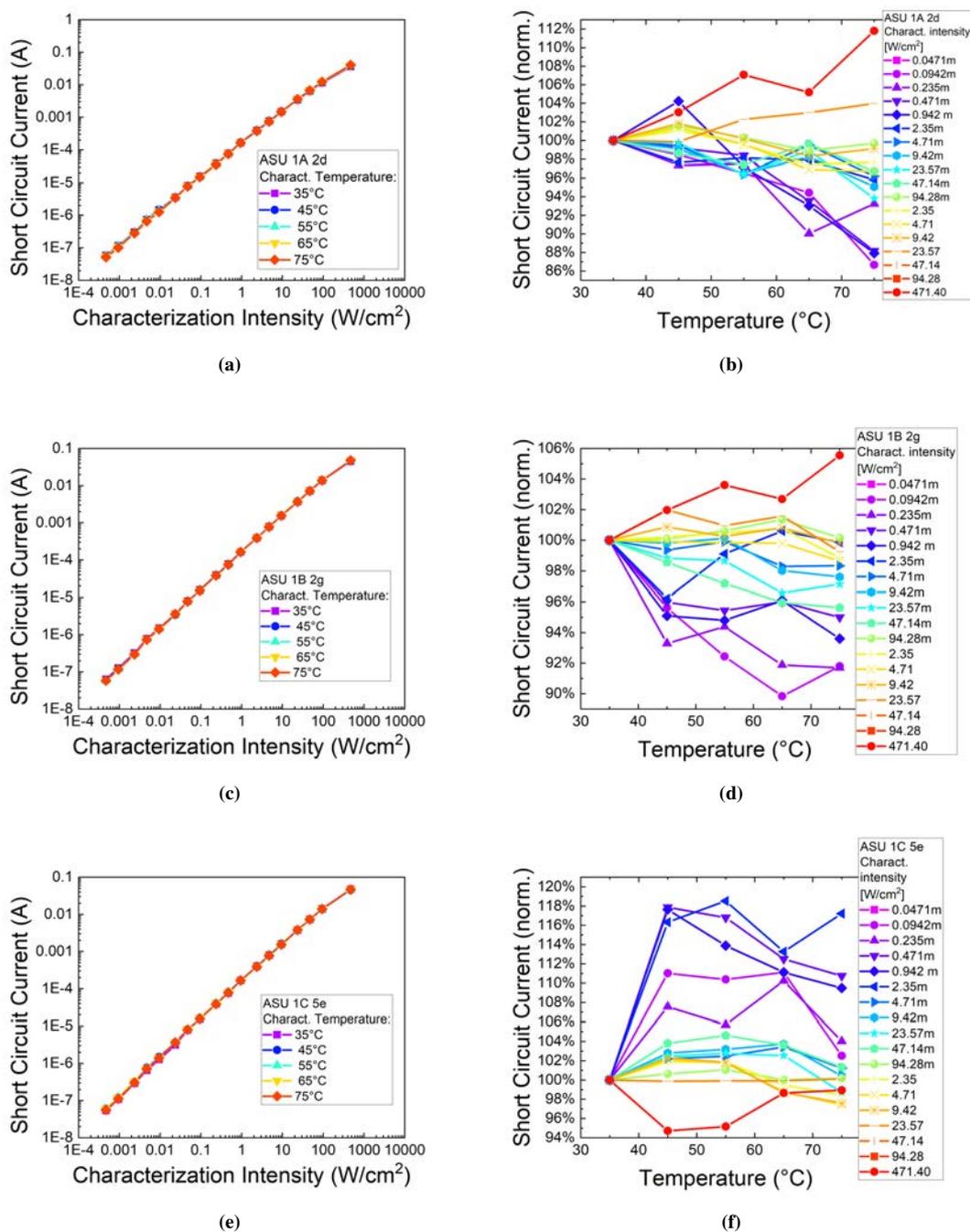


Figura 4.14: Corrente di corto circuito della cella 2d del wafer 1A in funzione dell'intensità di caratterizzazione per diverse temperature (a) e della temperatura, normalizzata rispetto al valore di temperatura più bassa, per diverse intensità di caratterizzazione

In figura 4.15 vengono mostrati gli andamenti dell'efficienza quantica esterna al variare dell'intensità di caratterizzazione. Da notare come nella cella 2g, in figura 4.15 (b), l'EQE possiede valori elevati alle basse intensità di caratterizzazione alla temperatura di 35°: questo probabilmente è dovuto ad una misura errata della corrente di corto

circuito, probabilmente causato da un allineamento errato della cella con il fascio laser. Nei grafici in figura 4.16, vengono mostrati gli andamenti dell'EQE al variare della temperatura. In particolare si nota come la cella 2g, per intensità di caratterizzazione più basse, mostri un decremento di tale parametro del 30% circa, all'aumentare della temperatura. La cella 5e mostra un comportamento dell'efficienza quantica esterna in accordo con quello della corrente di corto circuito mostrata precedentemente. Nella cella 5e infine, si nota come all'aumentare della temperatura si abbia un decremento della EQE, per potenze di caratterizzazione più basse, ma in percentuale minore rispetto alla cella 2g.

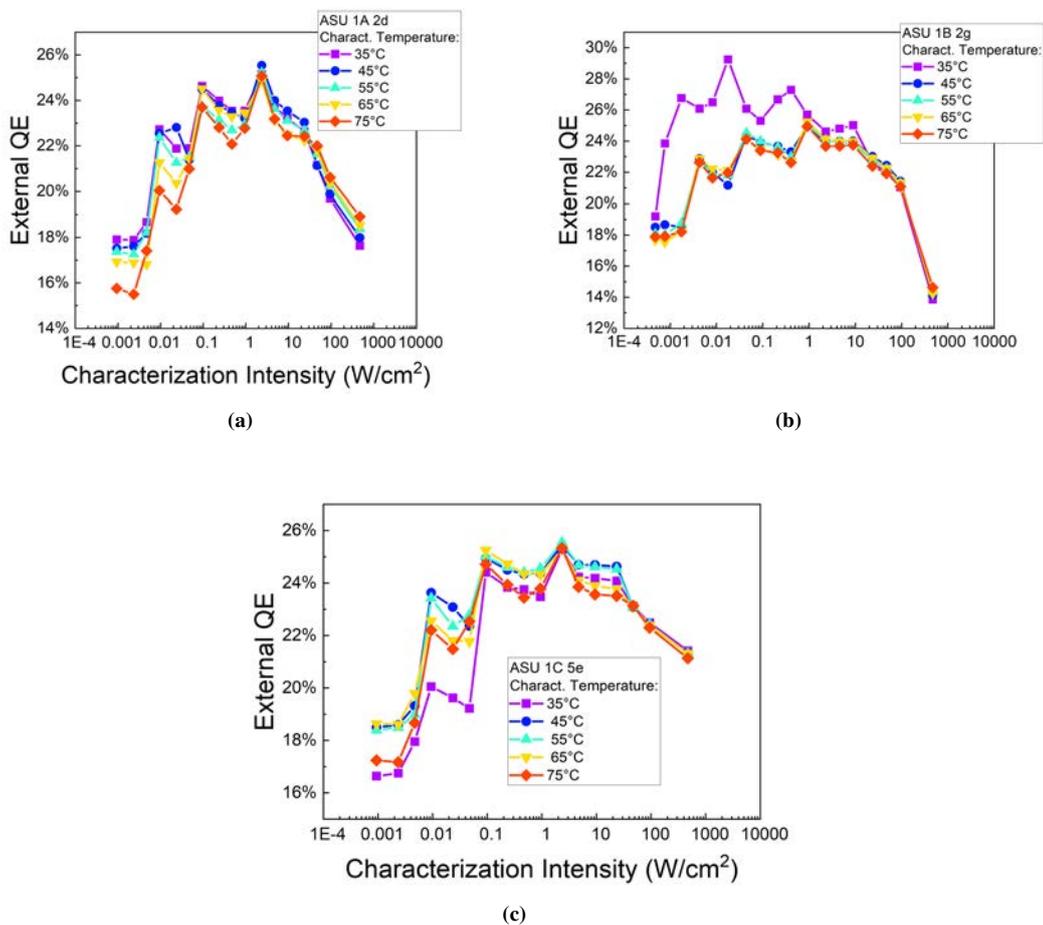


Figura 4.15: EQE della celle 2d (a) 2g (b) e 5e (c) dei wafer 1A, 1B e 1C in funzione dell'intensità di caratterizzazione

Di seguito, in figura 4.17 sono state riportati gli andamenti dell'efficienza di conversione delle celle 2d, 2g e 5e. In tutti e tre i campioni si nota come l'efficienza di conversione presenti un massimo per intensità di caratterizzazione intermedie. La cella 2d inoltre raggiunge valori pari al 12%. All'aumentare della temperatura si nota come le celle 2d e 2g decrementino il valore dell'efficienza di conversione per intensità di ca-

Capitolo 4. Set-up sperimentale e caratterizzazione dei dispositivi

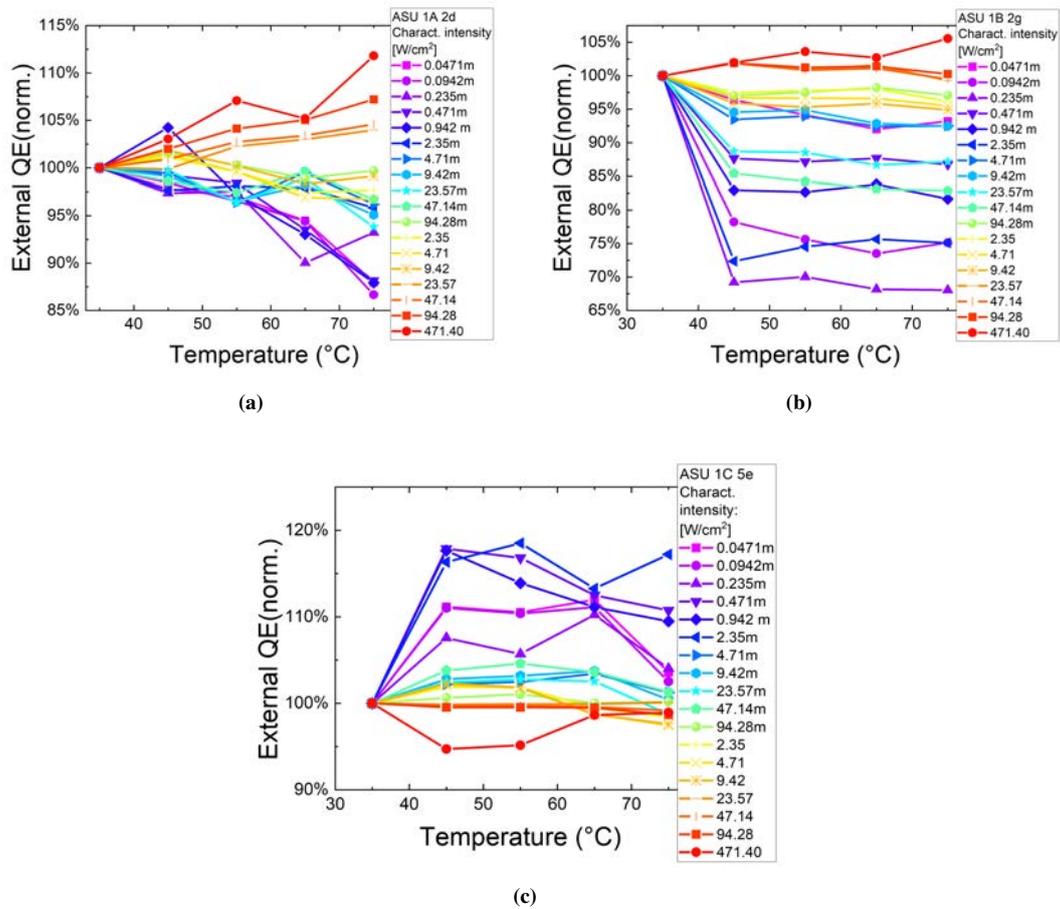


Figura 4.16: EQE della celle 2d (a) 2g (b) e 5e (c) dei wafer 1A, 1B e 1C in funzione dell'intensità di caratterizzazione

ratterizzazione più basse. La cella 5e invece mostra come l'efficienza di conversione aumenti all'aumentare della temperatura per intensità di caratterizzazione più basse, mentre diminuisca per l'intensità di caratterizzazione più elevata.

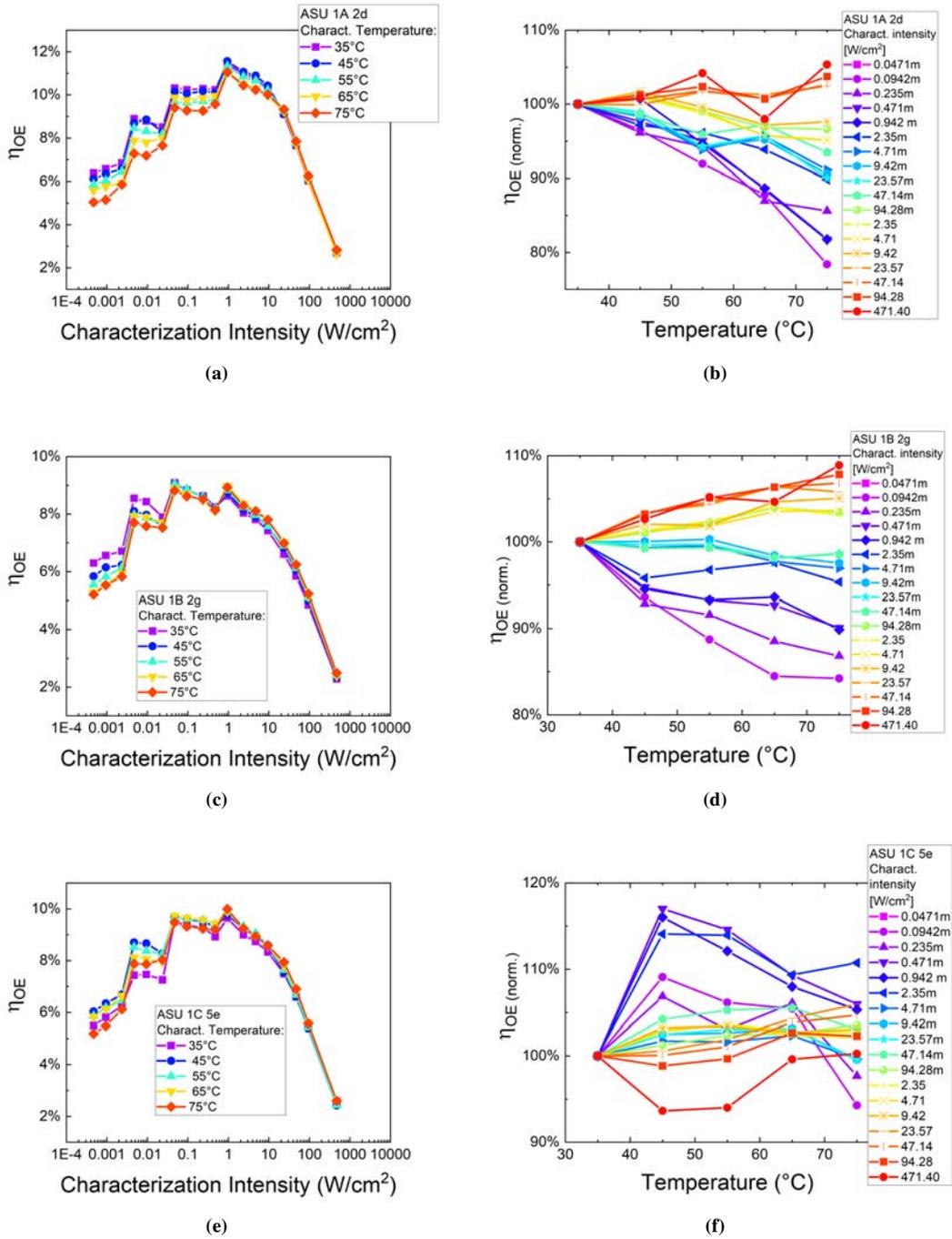


Figura 4.17: CE della celle 2d 2g e 5e dei dispositivi 1A,1B e 1C in funzione dell'intensità di caratterizzazione e della temperatura

4.4 Celle 5g 2A e 3g 2B

Le celle 5g e 3g, dei rispettivi wafer 2A e 2B, sono caratterizzate da uno spessore di $p - AlGaN$ pari a quello del wafer 1A, ma presentano spessori differenti di $p - GaN$. In particolare la cella 5g del wafer 2A possiede uno strato di $p - GaN$ pari a 150 nm, mentre la cella 3g del wafer 2B, possiede uno strato di $p - GaN$ pari a 50 nm. Di seguito vengono riportate le caratteristiche elettriche dei due campioni in funzione della temperatura e dell'intensità di caratterizzazione.

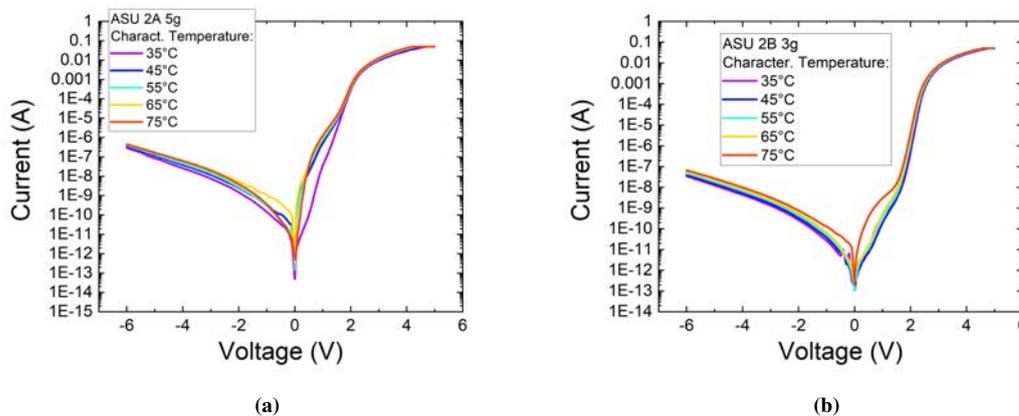


Figura 4.18: Valore assoluto della caratteristica corrente-tensione delle celle 5g e 3g dei wafer 2A e 2B non illuminati a diverse temperature

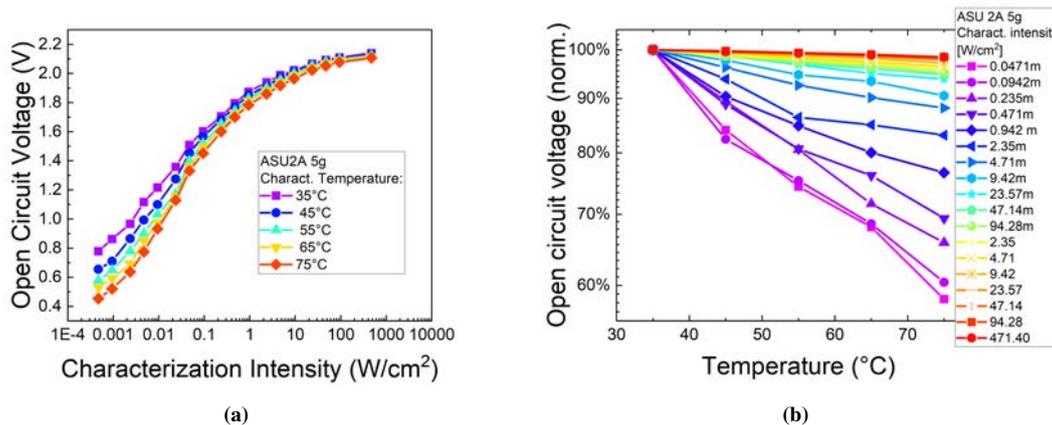


Figura 4.19: Tensione di circuito aperto della cella 5g del wafer 2A in funzione dell'intensità di caratterizzazione (a) e della temperatura (b) (grafico normalizzato)

In figura 4.18 sono rappresentate le caratteristiche tensione-corrente delle celle 5g e 3g in condizioni di non illuminazione. Come si nota dai grafici, la corrente inversa au-

menta all'aumentare della temperatura. Inoltre, in polarizzazione diretta, si nota come la corrente della cella subisca delle variazioni all'aumentare della temperatura probabilmente dovute alla creazione di cammini conduttivi in parallelo, causati da difetti.

Nelle figure 4.19 e 4.20 viene presentata la tensione di circuito aperto delle celle 5g e 3g al variare dell'intensità di caratterizzazione e della temperatura. Si nota come, all'aumentare dell'intensità di caratterizzazione la tensione di circuito aperto aumenti. Allo stesso tempo, all'aumentare della temperatura, tale parametro diminuisce per intensità di caratterizzazione più basse mentre resta approssimativamente costante per intensità di caratterizzazione più alte.

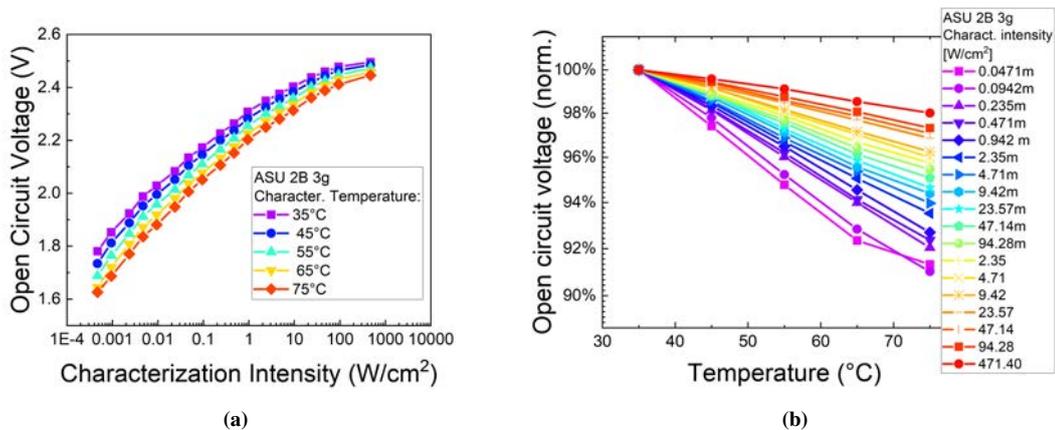


Figura 4.20: Tensione di circuito aperto della cella 3g del wafer 2B in funzione dell'intensità di caratterizzazione (a) e della temperatura (b) (grafico normalizzato)

La corrente di cortocircuito invece mostra un andamento lineare all'aumentare dell'intensità di caratterizzazione. Il comportamento al variare della temperatura invece è mostrato nei grafici 4.21 (b) e (d): all'aumentare della temperatura, la corrente di corto circuito aumenta per densità di eccitazione più alte, mentre diminuisce per densità di eccitazione medio-basse. Rispetto alla cella 3f del wafer Reference, si nota come, nelle celle 3g e 5g, il decremento della corrente di cortocircuito al variare della temperatura sia molto più significativo (8÷10 %).

Per quanto riguarda il FF, in figura 4.22 viene mostrato l'andamento in funzione dell'intensità di caratterizzazione delle celle 5g e 3g. In entrambi i campioni si nota come il FF resti all'incirca costante per densità di eccitazione medio-basse, mentre per densità di eccitazione alte diminuisca notevolmente assumendo valori tra il 25% e il 30%. I valori che assume tale parametro comunque risultano coerenti con i valori assunti dalle altre celle degli altri dispositivi studiati.

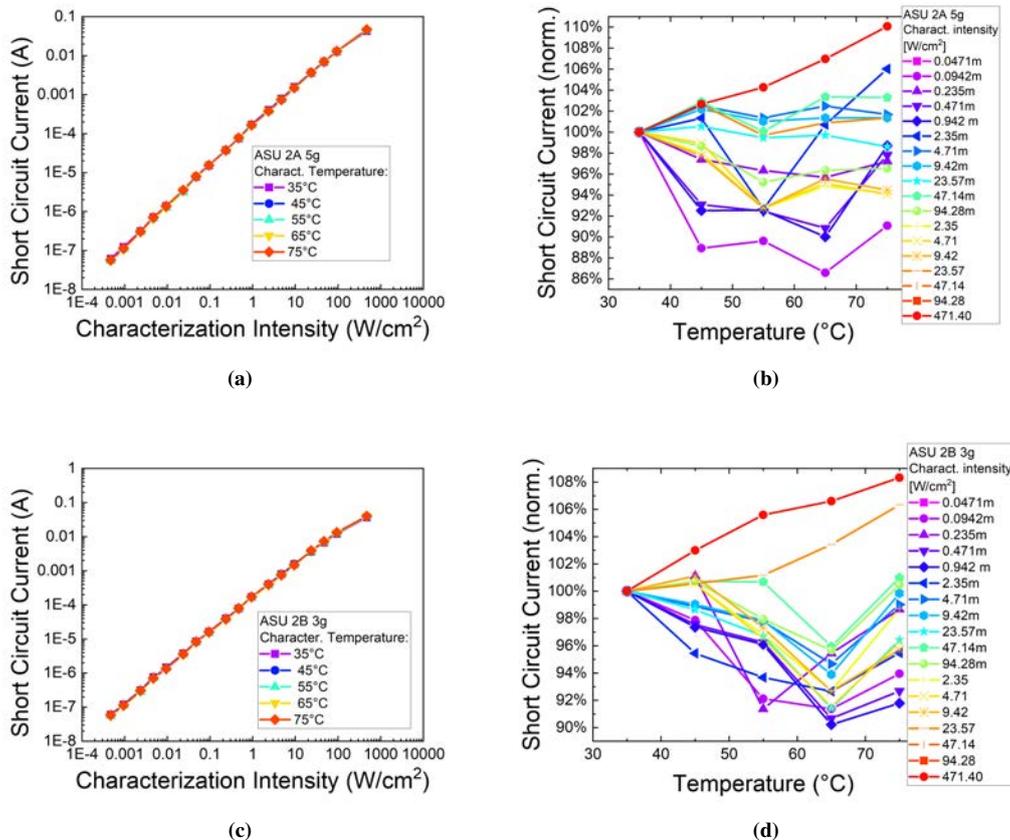


Figura 4.21: Corrente di corto circuito della cella 5g e 3g dei wafer 2A e 2B in funzione dell'intensità di caratterizzazione per diverse temperature e della temperatura, normalizzata rispetto al valore di temperatura più bassa, per diverse intensità di caratterizzazione

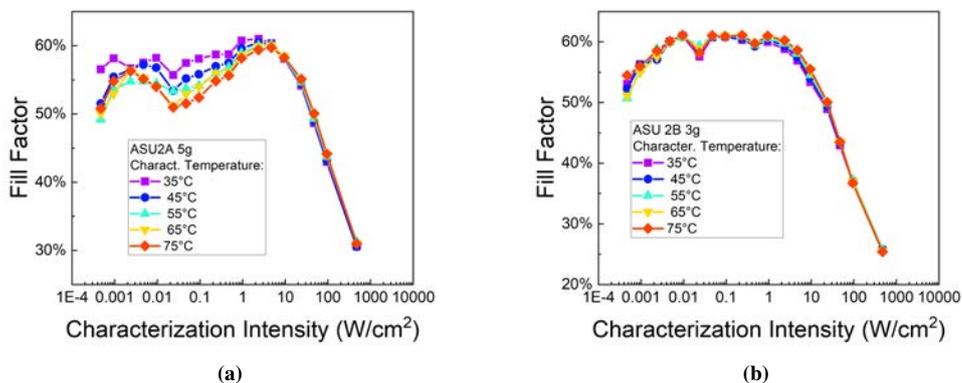


Figura 4.22: fill factor della cella 5g e 3g dei dispositivi 2A e 2B in funzione dell'intensità di caratterizzazione (a) e al variare della temperatura (b) per diverse intensità di caratterizzazione normalizzato rispetto alla temperatura più bassa.

L'efficienza quantica esterna, in figura 4.23, delle celle 5g e 3g mostra un massimo per intensità di caratterizzazione intermedie, mentre all'aumentare della temperatura, l'EQE aumenta per intensità di caratterizzazione più alte e diminuisce per intensità di caratterizzazione più basse.

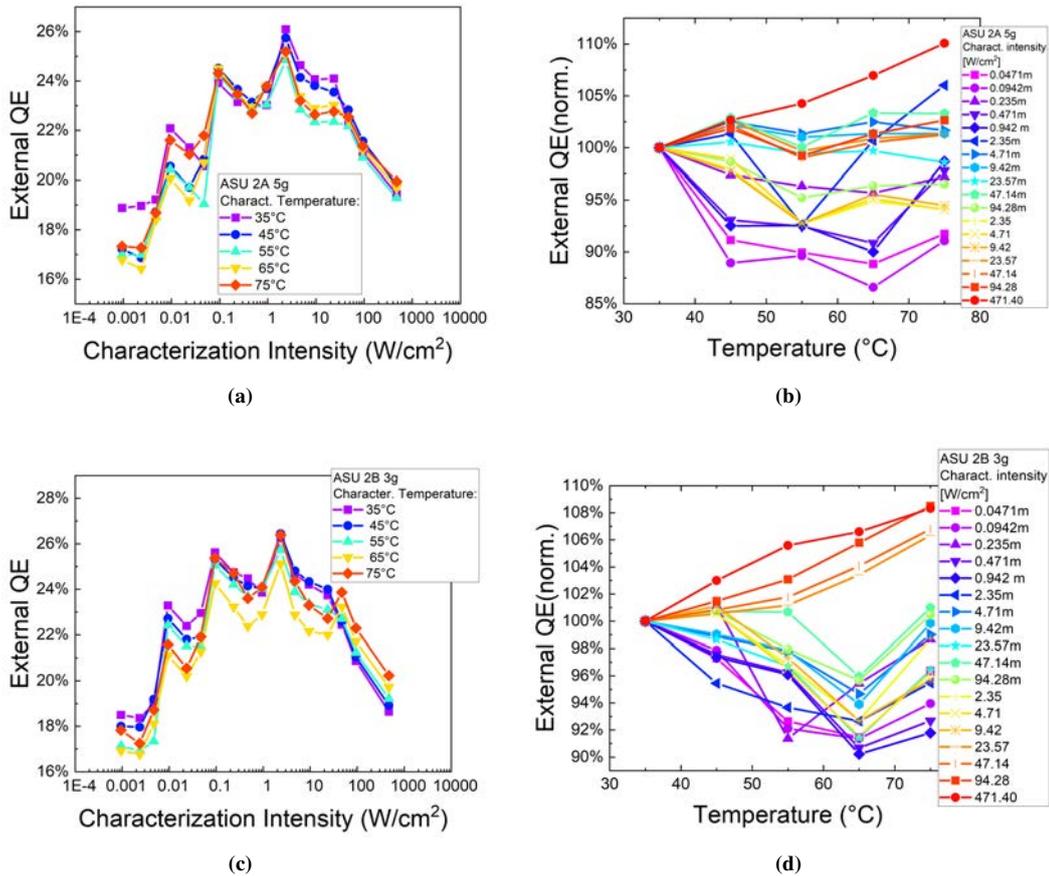


Figura 4.23: EQE della celle 5g e 3g dei wafer 2A e 2B in funzione dell'intensità di caratterizzazione e della temperatura

Per finire, in figura 4.24, viene mostrata l'efficienza di conversione delle celle 5g e 3g in funzione dell'intensità di caratterizzazione. Rispetto al wafer Reference, questi ultimi due dispositivi mostrano valori di efficienza di conversione molto maggiori. L'andamento del parametro comunque mostra, come nelle altre celle, un massimo per intensità di caratterizzazione intermedie.

All'aumentare della temperatura invece si evidenzia come l'efficienza di conversione diminuisca per intensità di caratterizzazione più basse.

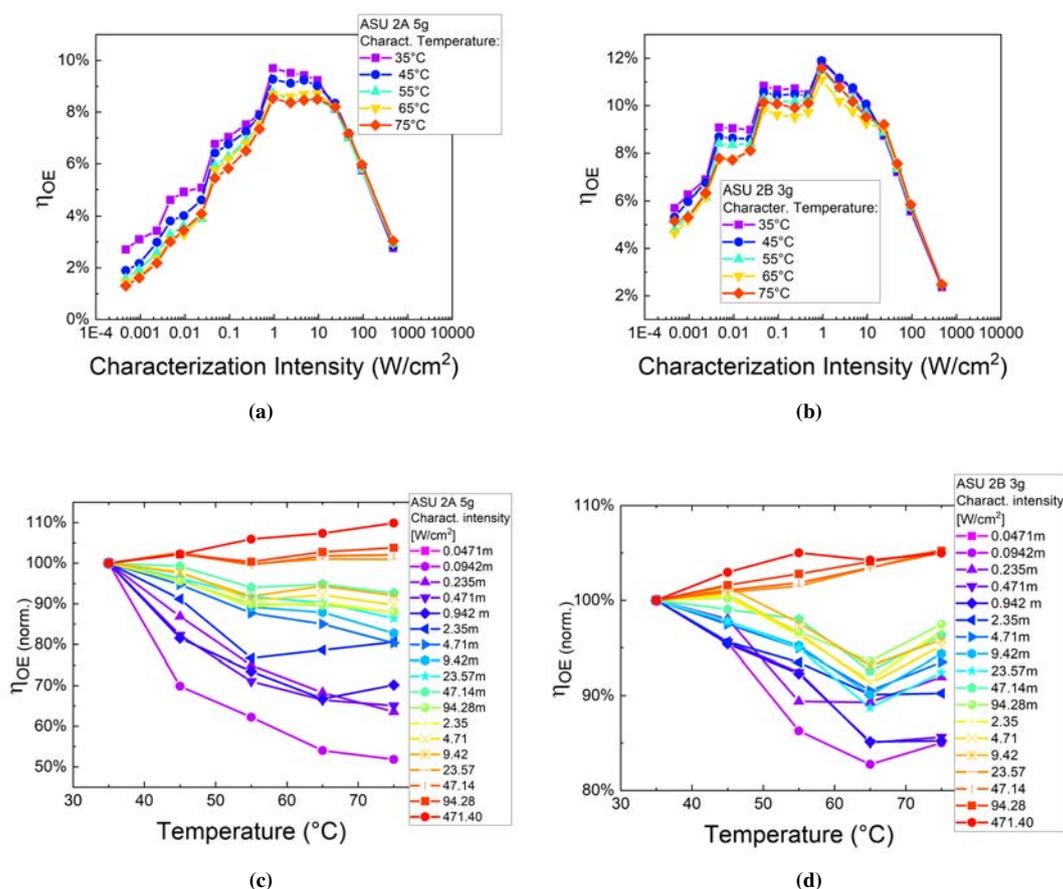


Figura 4.24: CE della celle 2d 2g e 5e (c) dei dispositivi 1A,1B e 1C in funzione dell'intensità di caratterizzazione e della temperatura

4.5 Statistica dei dispositivi

In questa sezione vengono rappresentate le caratteristiche dei dispositivi analizzati, estratte tramite la caratterizzazione delle celle sotto condizione di illuminazione alle intensità di caratterizzazione pari a 0.942 mW/cm², 9.42 mW/cm², 94.2 mW/cm², 471 mW/cm², 4.71 W/cm² e 47.1 W/cm², ad una temperatura di 35°C. Tutti i dispositivi descritti precedentemente sono stati utilizzati per l'analisi statistica. Per la caratterizzazione di ogni wafer, sono state scelte un numero di celle compreso tra le quattro e le cinque. Il numero totale di celle caratterizzate è stato 27.

In figura 4.25 vengono riportati i parametri caratteristici delle celle, riportati precedentemente, in funzione dell'intensità di caratterizzazione.

Analizzando tali grafici, si nota come il wafer Reference mostri delle caratteristiche peggiori rispetto tutti gli altri dispositivi analizzati. In particolare si nota come l'efficienza quantica esterna EQE in figura 4.25 (b) assuma valori fino ad un 10% inferiori

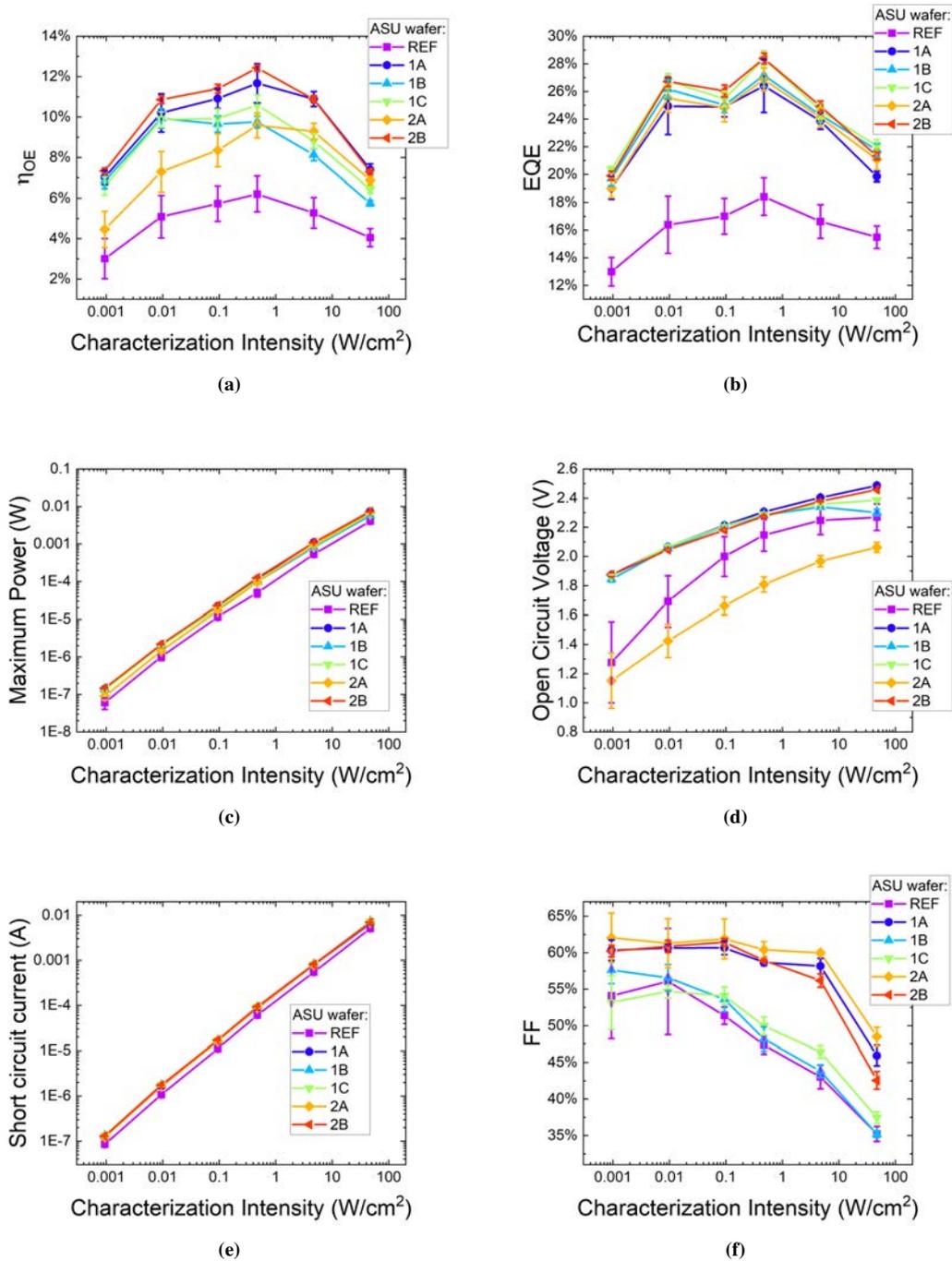


Figura 4.25: Caratteristiche dei dispositivi in funzione dell'intensità di caratterizzazione, con relativa barra di errore calcolata mediante i valori di deviazione standard ottenuti dalla caratterizzazione delle celle di ogni wafer

per intensità di caratterizzazione intermedie rispetto agli altri dispositivi.

Anche la corrente di cortocircuito del wafer Reference, in accordo con l'EQE, mostra valori inferiori rispetto agli altri dispositivi.

Riguardo la tensione di circuito aperto in figura 4.25 (d) si nota che il wafer 2A assume valori inferiori al wafer Reference, probabilmente a causa di una qualità inferiore del materiale.

E' possibile affermare quindi che i dispositivi che utilizzano uno strato di p ed $n - AlGaIn$ come electron-hole blocking layer sono molto più efficienti rispetto al wafer Reference che non possiede tale strato.

Di seguito vengono inoltre riportati i grafici delle caratteristiche della celle, riportati in forma di box chart, all'intensità di caratterizzazione di 471 mW/cm^2 .

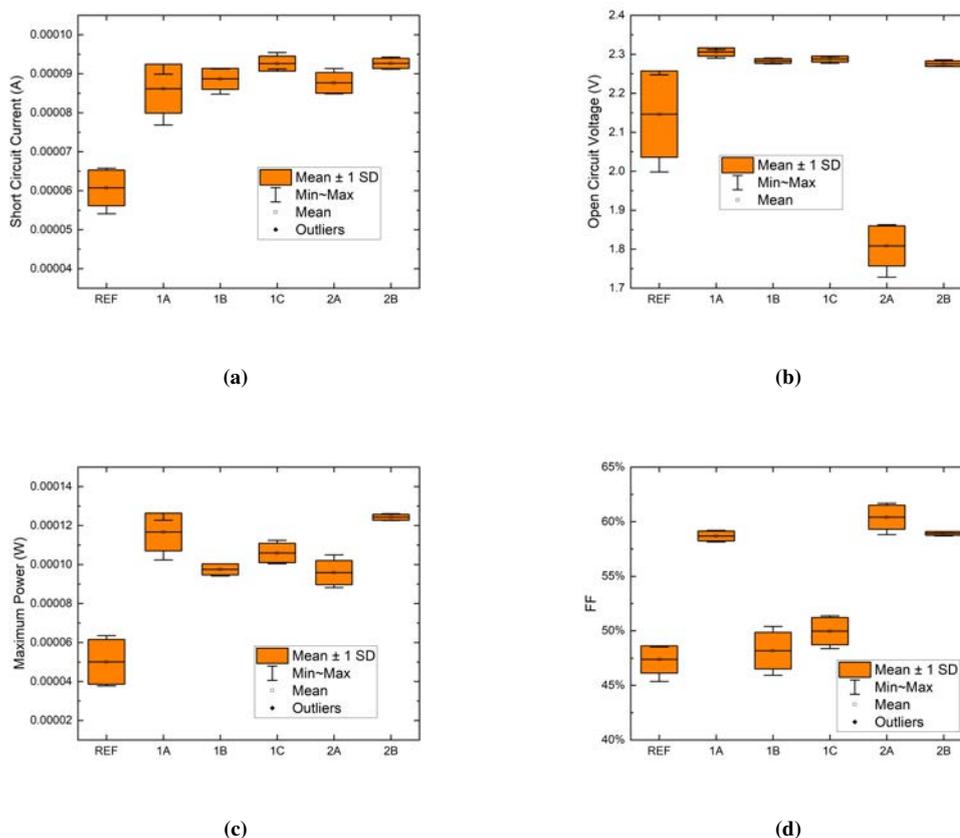


Figura 4.26: Valori della corrente di corto circuito I_{sc} (a), della tensione di circuito aperto V_{oc} (b), della massima potenza (c) e del fill factor (FF).

Dalla figura 4.26 (a), si nota come il wafer Reference mostri una corrente di corto circuito inferiore rispetto agli altri cinque dispositivi.

La tensione di circuito aperto nella figura 4.26 (b), mostra valori di deviazione standard rispetto alla media molto più bassi per i wafer 1A, 1B, 1C e 2B. Il wafer 2A invece

possiede valori di V_{oc} al di sotto di quelli degli altri dispositivi, come già spiegato in precedenza. La massima variazione di tale parametro si ha nei campioni del wafer Reference.

I valori di potenza massima invece, rispecchiamo l'andamento della corrente di cortocircuito, in quanto presentano valori più bassi per il wafer Reference.

Per quanto riguarda il fill factor, i dispositivi Reference, 1B e 1C possiedono valori di tale parametro in un range tra il 47% e il 50%, a differenza dei dispositivi 1A, 2A e 2B che raggiungono valori prossimi al 60%.

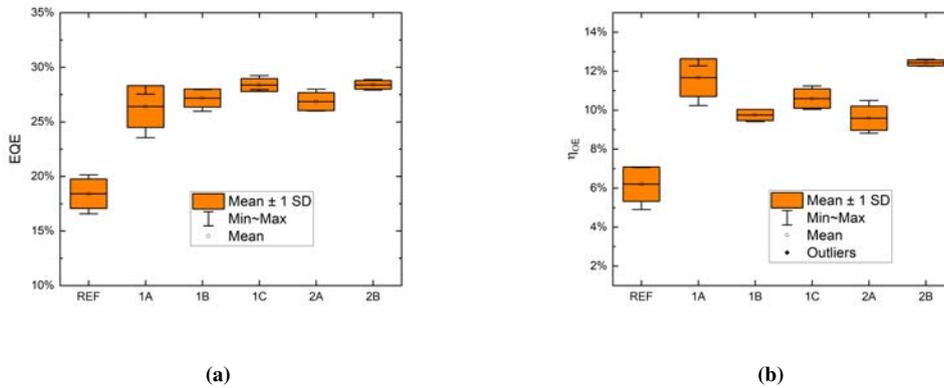


Figura 4.27: Valori dei parametri estratti dell'efficienza quantica esterna EQE (a) e dell'efficienza di conversione dei wafer Reference, 1A, 1B, 1C, 2A e 2B rispettivamente.

In figura 4.27 viene rappresentata l'efficienza quantica esterna (a) e l'efficienza di conversione (b) dei rispettivi dispositivi. Come in altri parametri descritti precedentemente, anche l'EQE e la η_{OE} del wafer Reference, assume valori inferiori rispetto agli altri dispositivi.

Per concludere quindi, questi risultati mostrano l'alto potenziale di adottare degli strati AlGaIn per migliorare le prestazioni delle celle solari.

CAPITOLO 5

Analisi e stress dei dispositivi

In questo capitolo vengono presentate le analisi compiute sul wafer Reference per quanto riguarda gli stress effettuati sui vari campioni. In particolare verranno presentati uno step-stress a potenze ottiche variabili, uno stress a potenza ottica costante, uno stress in corrente e uno step stress a potenza ottica costante al variare della temperatura.

5.1 Step-Stress in potenza ottica

Lo step-stress è un'analisi sperimentale atta a verificare i livelli di potenza ottica necessari a indurre un degrado significativo sul campione. Questa particolare misura è stata compiuta sul campione 3g del wafer Reference. La misura consiste nell'indirizzare il fascio laser sul campione per indurre uno stress ottico, utilizzando potenze ottiche crescenti e tempi costanti. I tempi utilizzati sono pari a 30 minuti, che corrispondono a 1800 secondi con intensità crescenti pari a 360.8 W/cm^2 , 471.4 W/cm^2 , 750.9 W/cm^2 , 895.6 W/cm^2 , 1037 W/cm^2 e 1164.8 W/cm^2 . Gli step dello stress sono stati effettuati ad una temperatura di 100°C .

Lo step-stress sulla cella è stato fatto in condizioni di cortocircuito, misurando la corrente transitante in essa mediante l'utilizzo del HP4145B *parameter analyzer*. Ad ogni step di stress il campione è stato poi caratterizzato mediante delle misure di corrente-tensione in condizioni di illuminazione alle potenze di caratterizzazione pari a 0.942

mW/cm^2 , 9.42 mW/cm^2 , 94.2 mW/cm^2 , 471 mW/cm^2 , 4.71 W/cm^2 e 47.1 W/cm^2 , e in condizioni di non illuminazione (dark I-V), misure di fotocorrente e misure L-I, sempre ad una temperatura di 35° C .

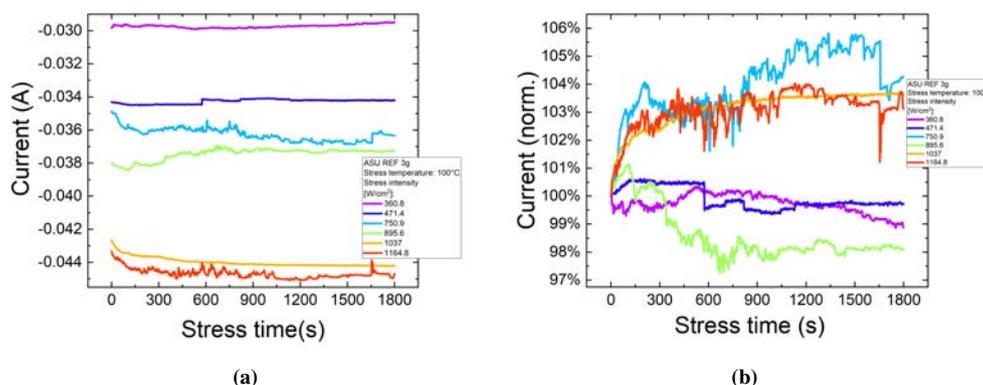


Figura 5.1: Corrente transiente nella cella 3g durante i vari step dello stress

In figura 5.1 (a) è mostrato l'andamento della corrente transiente nella cella in condizioni di cortocircuito, durante lo stress e per potenze ottiche crescenti. Si nota come all'aumentare della potenza ottica incidente sulla cella la corrente stessa aumenti. Chiaramente la corrente iniziale dipende dalla potenza incidente, in quanto un'illuminazione più intensa consente la generazione di una maggiore quantità di coppie elettrone-lacuna. In figura 5.1 (b) la corrente transiente nella cella è normalizzata al valore iniziale, e mostra che tale parametro per ogni step dello stress, non subisca variazioni significative.

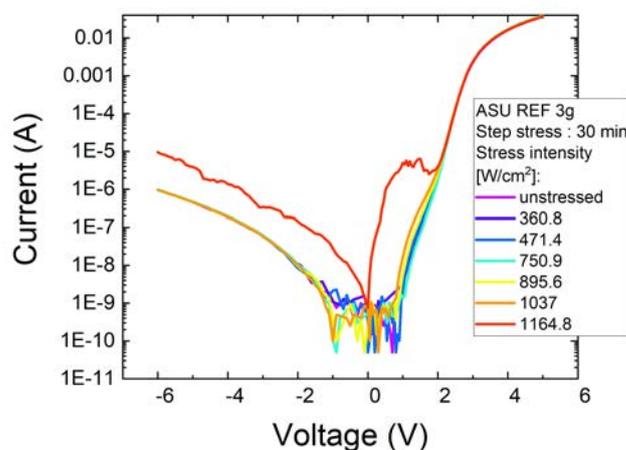


Figura 5.2: Valore assoluto della caratteristica corrente-tensione della cella 3g del dispositivo Reference non illuminata ai diversi step dello stress.

Nel grafico di figura 5.2 sono mostrate le caratterizzazioni I-V della cella non illuminata ai diversi step dello stress. Risulta subito evidente dal grafico la caratteristica I-V all'intensità di stress di 1164.8 W/cm^2 , dove si nota un notevole aumento della corrente, sia in polarizzazione inversa che in polarizzazione diretta. Alle altre intensità di stress invece non si notano variazioni significative della corrente.

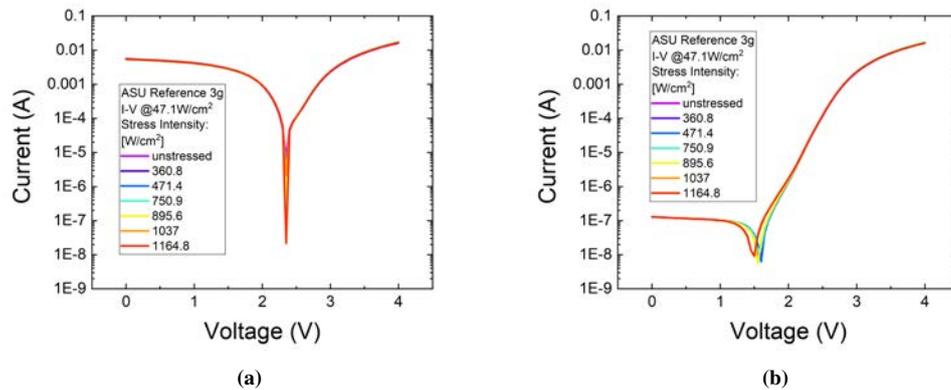


Figura 5.3: Caratteristica corrente-tensione della cella 3g del wafer Reference con intensità di caratterizzazione pari a 0.942 mW/cm^2 (a) e 471 mW/cm^2 (b) ai vari step dello stress

Nei due grafici di figura 5.3 sono mostrate le misure voltamperometriche con cella illuminata con l'intensità minima (0.942 mW/cm^2) e l'intensità massima (471 mW/cm^2) utilizzate per la caratterizzazione. Come si nota dai due grafici, al variare dell'intensità di stress non si notano significative variazioni. L'unica variazione presente sembrerebbe essere quella della tensione di circuito aperto per l'intensità di caratterizzazione più bassa.

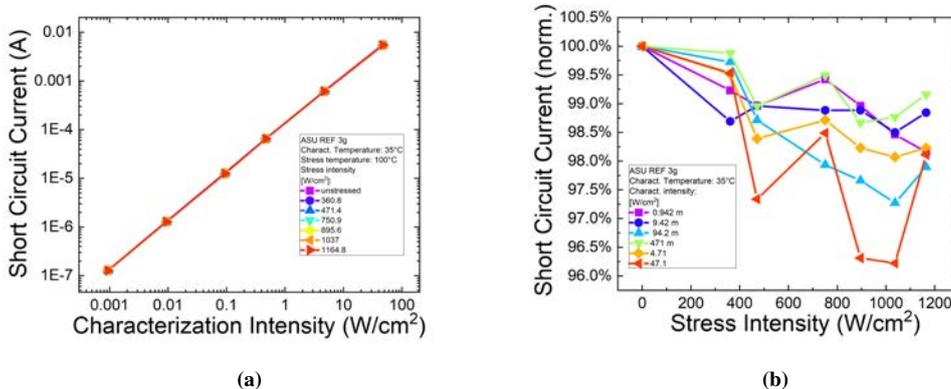


Figura 5.4: Corrente di cortocircuito in funzione dell'intensità di caratterizzazione al variare della potenza ottica di stress (a) e in funzione dell'intensità di stress alle diverse intensità di caratterizzazione (b)

Come si evidenzia dalle caratteristiche I-V in condizioni di illuminazione, la corrente di corto circuito, al variare dell'intensità di stress, non mostra variazioni significative. Il grafico in figura 5.4(b) mostra come la corrente di cortocircuito vari al variare dell'intensità di stress per ogni intensità di caratterizzazione. L'andamento del parametro è decrescente ma la variazione in percentuale è minima (4% circa).

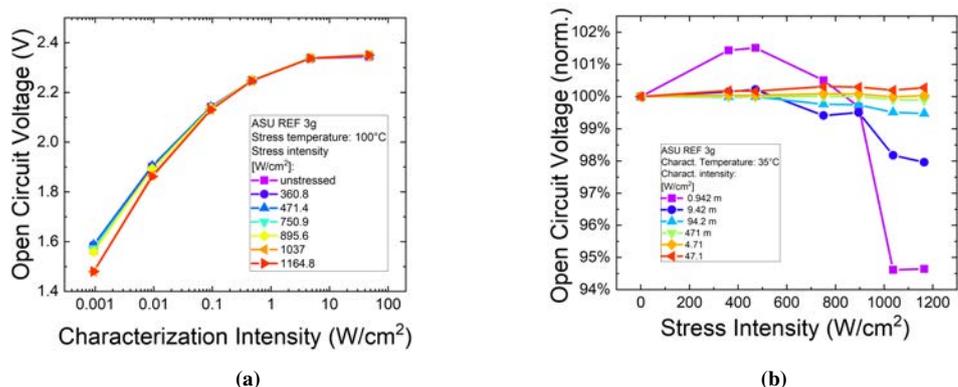


Figura 5.5: Corrente di cortocircuito in funzione dell'intensità di caratterizzazione al variare della potenza ottica di stress (a) e in funzione dell'intensità di stress alle diverse intensità di caratterizzazione (b)

Anche la tensione di circuito aperto, in figura 5.5 (b), non subisce variazioni significative al variare dell'intensità dello stress. L'unico decremento significativo lo si nota alla più bassa intensità di caratterizzazione, dove la V_{oc} mostra un decremento del 5% rispetto al suo valore iniziale. Legate a queste due grandezze, vi sono la potenza massima erogata dalla cella, mostrata in figura 5.6, e il Fill Factor, mostrato in figura 5.7.

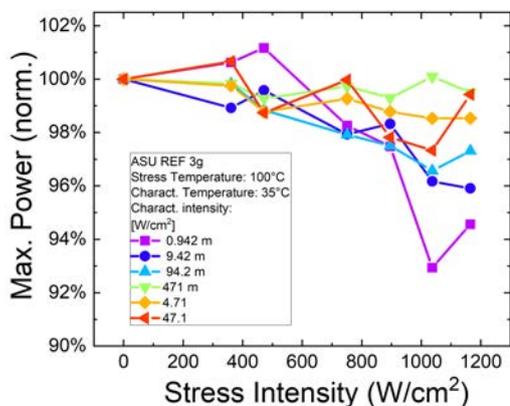


Figura 5.6: Potenza massima erogata dalla cella 3g del dispositivo Reference, normalizzata al valore iniziale della cella non stressata, ai vari step dello stress per diverse intensità di caratterizzazione

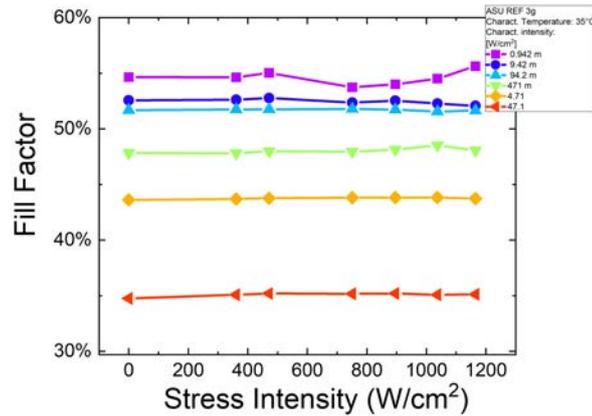


Figura 5.7: Fill Factor dalla cella 3g del dispositivo Reference, normalizzata al valore iniziale della cella non stressata, ai vari step dello stress per diverse intensità di caratterizzazione

Nel primo grafico si nota come la potenza massima erogata dalla cella, possiede un andamento decrescente all'aumentare dell'intensità dello stress. Tale decremento risulta più evidente per l'intensità di caratterizzazione più bassa e risulta coerente con l'andamento della corrente di cortocircuito della cella. Tale fenomeno probabilmente è dovuto a meccanismi di ricombinazione non radiativa che influenzano maggiormente la potenza massima erogata per intensità di illuminazione minori o da un aumento della resistenza di shunt. Per quanto riguarda il Fill Factor non si ha un andamento ben definito ai vari step dello stress, ma è evidente che vi sia una dipendenza dall'intensità di illuminazione, che fa variare la forma della curva tensione-corrente, come evidente dal confronto delle misure con illuminazione minima e massima riportate in figura 5.3.

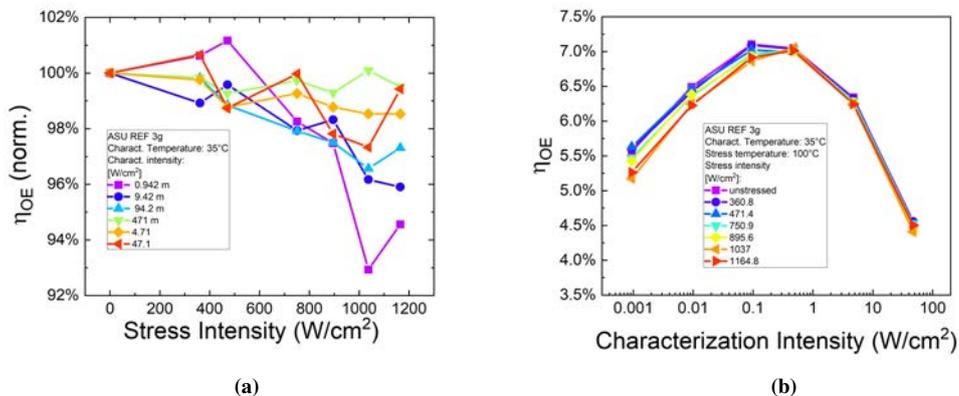


Figura 5.8: Efficienza di conversione η_{OE} in funzione dell'intensità di caratterizzazione al variare della potenza ottica di stress (a) e in funzione dell'intensità di stress alle diverse intensità di caratterizzazione (b)

In figura 5.8 vengono riportati i grafici dell'efficienza di conversione in funzione dell'intensità dello stress (a) e in funzione dell'intensità di caratterizzazione per ogni step dello stress (b). Dal primo grafico, si nota come l'andamento dell'efficienza di conversione segua perfettamente quello della potenza massima erogata dalla cella, in quanto le due grandezze risultano legate dalla formula 4.7, riportata nel capitolo 4. Al variare dell'intensità di caratterizzazione invece, l'efficienza di conversione mostra un massimo per intensità di caratterizzazione intermedie, con una maggiore variazione all'aumentare dell'intensità dello stress per intensità di caratterizzazione più basse.

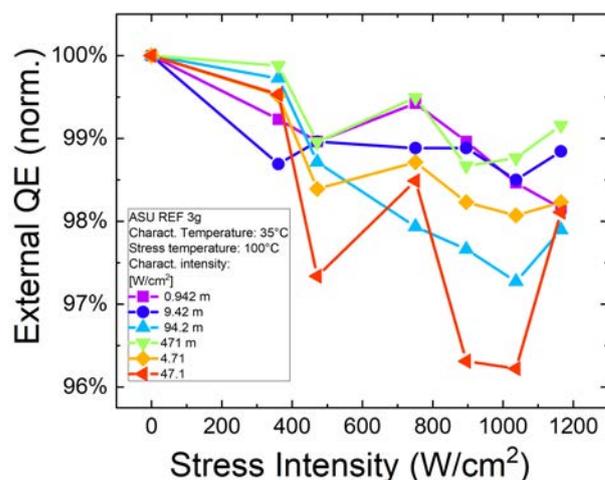


Figura 5.9: Efficienza quantica esterna dalla cella 3g del wafer Reference, normalizzata da valore iniziale della cella non stressata, ai vari step dello stress per diverse intensità di caratterizzazione

Nel grafico in figura 5.9 viene mostrata l'efficienza quantica esterna della cella 3g in funzione dell'intensità di stress. All'aumentare di quest'ultima si nota come l'EQE abbia un andamento decrescente. La massima variazione si ha in corrispondenza della densità di caratterizzazione più alta. Probabilmente questo è dovuto al fatto che, ad alte densità di eccitazione, le buche quantiche sono riempite e i fotoni in eccesso che colpiscono la cella solare, non vengono assorbiti dal materiale. Tuttavia, come si è visto negli altri parametri, non si mostrano variazioni significative.

Un'ulteriore valutazione dell'efficienza quantica esterna è stata fatta attraverso una misura di fotocorrente, mostrata in figura 5.10. Nel grafico è mostrato l'intero range su cui è stata compiuta la misura, ossia tra i 280 nm e i 1100 nm. Il picco di efficienza quantica, come si può osservare, si trova attorno ai 400 nm, ed è compatibile con la lunghezza d'onda del fascio laser utilizzata per fornire l'eccitazione luminosa alla cella solare per la caratterizzazione dei campioni. Al di sopra dei 600 nm il segnale acquisito è solamente rumore, mentre la forma visibile nel grafico è dovuta alla calibrazione del

sistema di misura.

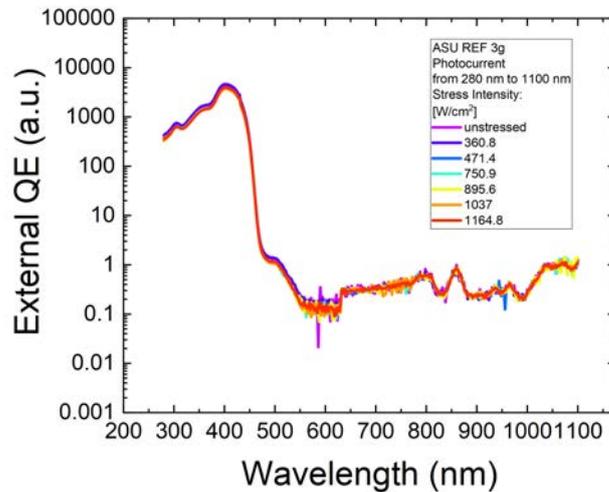


Figura 5.10: Efficienza quantica esterna ottenuta tramite la misura di fotocorrente al variare della lunghezza d'onda della luce incidente sulla cella, per i diversi step dello stress.

Nell'intorno tra i 480 nm e i 540 nm, è possibile notare che il segnale in tale regione non è rappresentato da rumore, ma il grafico presenta una spalla al di sotto del picco di efficienza quantica. In figura 5.11 si apprezza meglio il dettaglio relativo a tale regione di interesse, compatibile con la nota banda gialla del nitruro di gallio [14], la cui origine è stata oggetto di numerosi dibattiti.

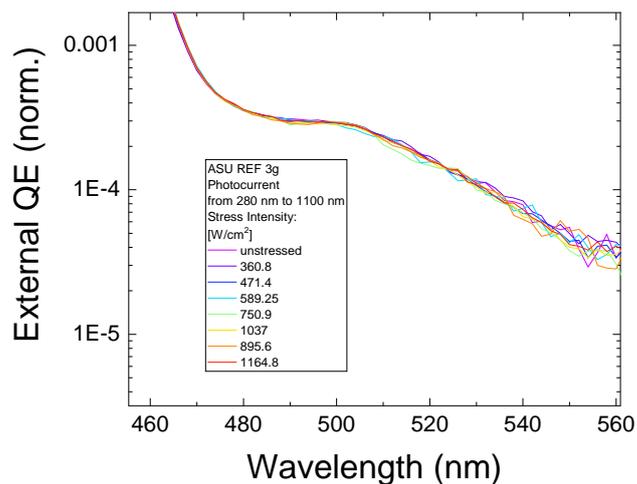


Figura 5.11: Efficienza quantica esterna ottenuta tramite la misura di fotocorrente nella regione della cosiddetta "banda gialla" del nitruro di gallio, per i diversi step dello stress, normalizzata al picco massimo di efficienza

Questa è dovuta probabilmente alla presenza di livelli profondi, i quali possiedono

un impatto rilevante sulle performance dei semiconduttori [1], generati da vacanze di gallio legate ad atomi di ossigeno, i quali sostituiscono i siti normalmente occupati da azoto, oppure dalla presenza di carbonio sostituzionale sui siti dell'azoto [4]. Per apprezzare in modo migliore tale fenomeno l'efficienza esterna quantica ottenuta tramite fotocorrente, è stata normalizzata rispetto al picco massimo. In figura 5.11 viene quindi presentata la regione della banda gialla: si nota che al variare dell'intensità dello stress non si evidenziano variazioni significative.

5.2 Stress test in potenza ottica

Lo stress test consiste in uno stress a potenza ottica costante per tempi crescenti. Negli stress compiuti si sono utilizzati tempi di stress esponenziali in modo tale da ottenere dei dati sperimentali equi spaziatosi su un asse logaritmico, in quanto molti meccanismi di degrado hanno un andamento logaritmico. La cella solare su cui è stata fatto tale test è la 1f del wafer Reference. La cella è stata stressata ad una densità di potenza ottica pari a 589.3 W/cm^2 per un totale di 20 ore. Tale valore scelto risulta un buon compromesso tra il degrado che si viene a produrre nel laser e lo stress ottico da effettuare sulla cella. Sono state compiute successivamente allo stress sia misure voltamperometriche che misure di fotocorrente per la stima dell'efficienza quantica.

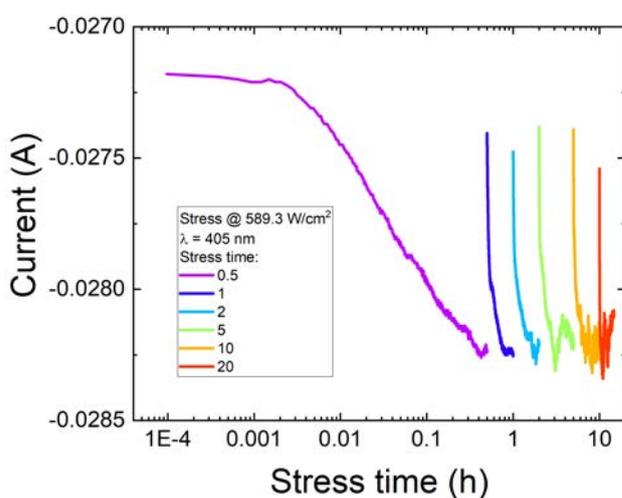


Figura 5.12: Corrente circolante nella cella 1f in condizioni di cortocircuito per un totale di 20 ore cumulative di stress alla potenza ottica di 589.3 W/cm^2 .

In figura 5.12 viene riportato il grafico della corrente transitante nella cella cortocircuitata. Da questo grafico è evidente come la corrente transitante nella cella ad ogni stress aumenti in valore assoluto. Inoltre, ad ogni inizio dello stress, la corrente di cortocircuito passa da un valore di modulo più basso ad uno più elevato, segno che all'i-

nizio di ogni stress la cella risulta meno efficiente che durante lo stress. Tali variazioni potrebbero essere causate da un riscaldamento della cella che, grazie all'elevata energia termica, permette ai portatori fotogenerati nelle buche quantiche di essere estratti con maggiore facilità. Tuttavia tali variazioni non sono significative e non permettono quindi di confermare un degrado della cella.

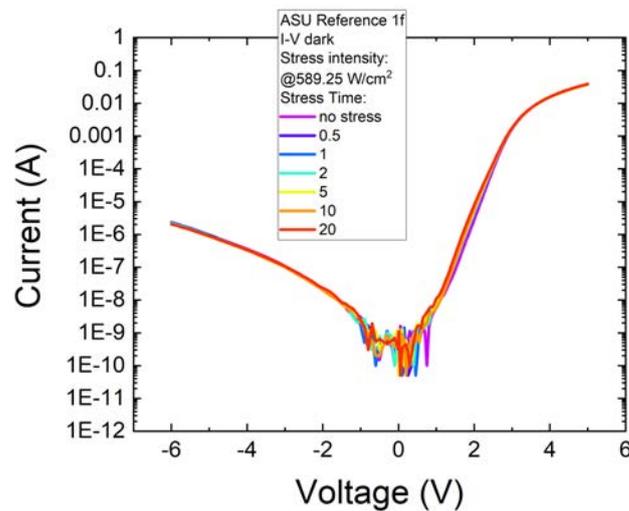


Figura 5.13: Valore assoluto della caratteristica tensione-corrente della cella 1f del wafer Reference non illuminata al variare dei tempi dello stress

Nel grafico in figura 5.13 è mostrato l'andamento della caratteristica corrente-tensione della cella non illuminata ai vari tempi di stress. Qui non si notano variazioni significative della corrente inversa, mentre si registra una piccola variazione della corrente in diretta.

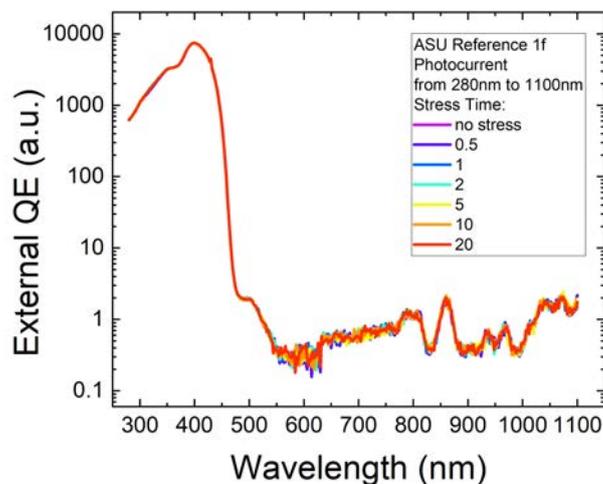


Figura 5.14: Efficienza quantica esterna cella 1f ottenuta mediante misure di fotocorrente

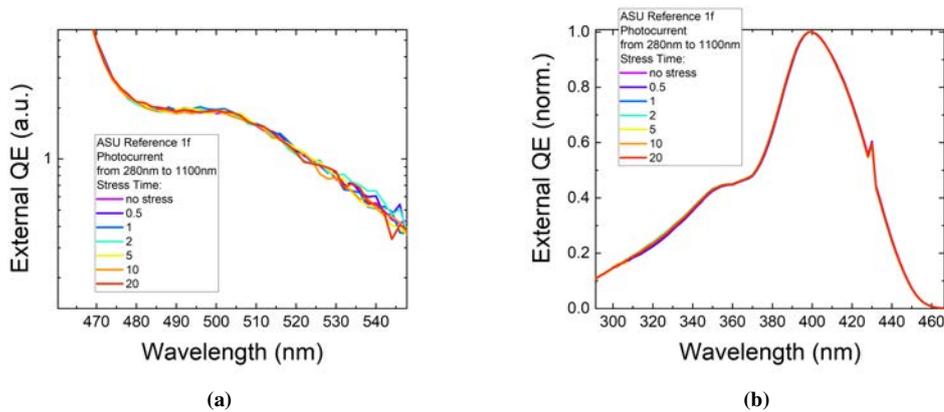


Figura 5.15: Efficienza quantica esterna della cella 1f ottenuta mediante misure di fotocorrente, nella regione di massima efficienza normalizzata rispetto al picco (a) e nella regione della banda gialla (b)

Nei grafici in figura 5.14 e 5.15 è raffigurata l'EQE 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. Come definito nelle sezioni precedenti, si nota come al di sopra dei 600 nm, la misura è caratterizzata da solamente rumore. Negli altri due grafici invece vengono mostrate in dettaglio alcune regioni di interesse per capire al meglio la dinamica di tale parametro al variare dello stress. In particolare, nella cosiddetta banda gialla in figura 5.15 (a) non si notano variazioni significative dell'EQE al variare del tempo dello stress. Allo stesso tempo, nemmeno nel picco di efficienza si notano variazioni significative dell'efficienza quantica al variare del tempo di stress. I grafici in figura 5.16 sono utili per avere una visione d'insieme dei vari fenomeni visti precedentemente. Al variare del tempo di stress è evidente come non si possa confermare un degrado della cella, in quanto non si mostrano variazioni significative dei parametri caratteristici, in particolare nella corrente di cortocircuito e nell'efficienza quantica esterna. La tensione di circuito aperto all'intensità di caratterizzazione più bassa mostra un andamento iniziale decrescente all'aumentare del tempo di stress, per poi aumentare nuovamente. Lo stesso comportamento è possibile notarlo nella potenza massima erogata dalla cella. Tuttavia tale comportamento presenta variazioni in percentuale minime e quindi potrebbe tranquillamente essere attribuito all'incertezza nella misura. L'efficienza di conversione in funzione dell'intensità di caratterizzazione, riportata in figura 5.17, mostra un picco di efficienza per intensità di caratterizzazione intermedie come visto precedentemente. Al variare del tempo di stress, in figura 5.17 (b), l'efficienza di conversione evidenzia un trend leggermente decrescente.

5.2. Stress test in potenza ottica

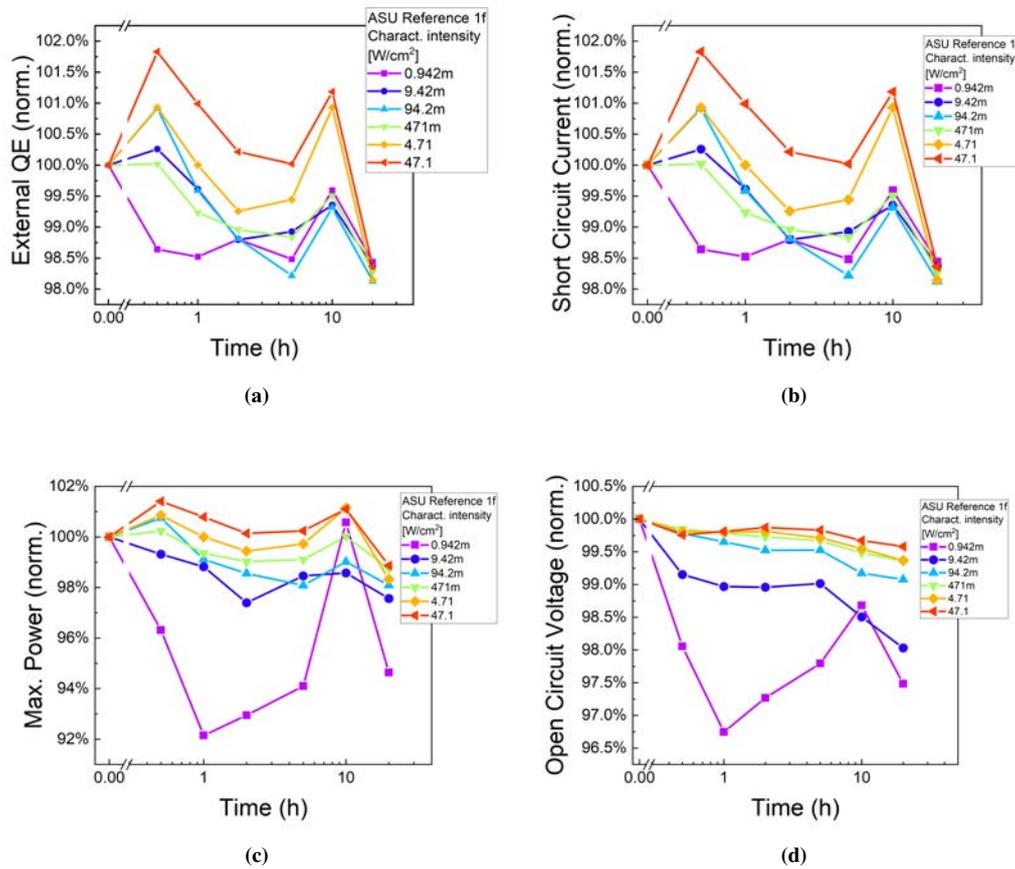


Figura 5.16: Caratteristiche elettriche della cella 1f, al variare del tempo di stress per le diverse intensità di caratterizzazione. Efficienza quantica esterna (a), Corrente di cortocircuito (b), potenza massima erogabile (c) e tensione di circuito aperto (d), normalizzati rispetto al valore della cella non stressata

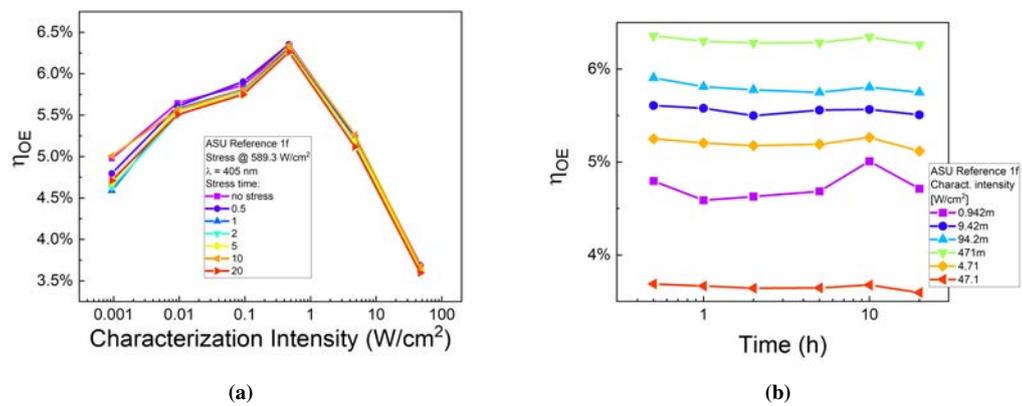


Figura 5.17: Efficienza di conversione della cella 1f, al variare dell'intensità di caratterizzazione per i diversi tempi di stress cumulativi (a) e al variare del tempo di stress per le diverse intensità di caratterizzazione (b)

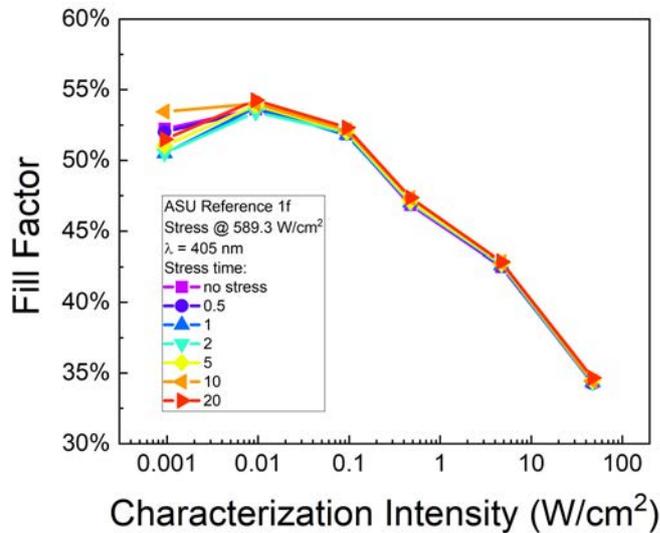


Figura 5.18: Fill Factor della cella 1f al variare dell'intensità di caratterizzazione per i diversi tempi di stress

Il fill factor mostra una leggera variazione alle potenze di caratterizzazione più basse al variare dello tempo di stress, mentre non ci sono variazioni visibili alle potenze di caratterizzazione medio-alte.

Tale stress quindi, non ha evidenziato praticamente nessun degrado delle caratteristiche elettriche della cella, nonostante l'intensità ottica di stress elevata. Aumentare tale potenza con tempi estremamente lunghi comporterebbe un degrado del laser utilizzato e per questo non è stata scelta un'intensità maggiore. Inoltre, è stato confermato che i gli stress ottici effettuati fino a questo momento, hanno mostrato un recupero delle caratteristiche della cella, dopo un tempo di riposo superiore a due giorni: questo conferma il fatto che la cella non è degradata permanentemente.

5.3 Stress in corrente

In questa sezione vengono presentati i risultati ottenuti dagli stress in corrente. Questa tecnica è stata utilizzata in quanto gli stress indotti tramite fotoni, presentati nelle sezioni precedenti, non hanno evidenziato alcun degrado significativo delle caratteristiche delle celle analizzate. In particolare si è osservato che, a differenza dello stress ottico, tale tipologia di stress non presenta nessun recupero dei parametri caratteristici della cella.

Di seguito vengono riportati uno step-stress in corrente ed uno stress corrente costante, effettuati su due dispositivi del wafer Reference.

5.3.1 Step-stress in corrente

Lo step stress in corrente è una particolare tipologia di stress accelerato, utile per fornire, come nel caso dello step-stress in potenza ottica, informazioni sulla corrente necessaria ad indurre un degrado nel dispositivo, qualora si voglia effettuare uno stress a corrente costante. Tale stress viene effettuato facendo scorrere una corrente, in polarizzazione diretta, con step temporali di 30 minuti, a partire da una corrente di 10 mA. Sono stati compiuti inoltre due stress alla corrente di 70 mA, in quanto in una delle due misure, lo stress è fallito ad un tempo inferiore ai 30 minuti. Dopo ogni step dello stress sono state effettuate le caratterizzazioni voltamperometriche e le misure di fotocorrente per la stima dell'efficienza quantica esterna. Sia lo stress che la caratterizzazione sono state effettuate ad una temperatura di 35°C.

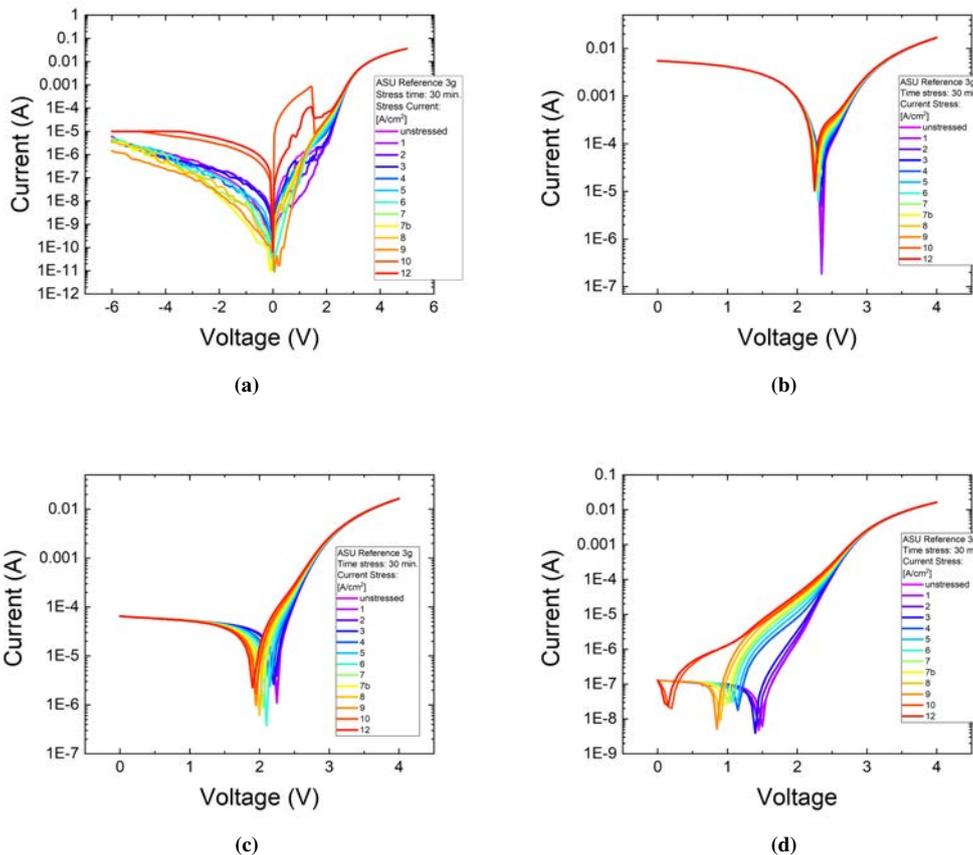


Figura 5.19: Valore assoluto della caratteristica tensione-corrente della cella 3g del wafe Reference in condizioni di non illuminazione (a) e illuminata alla intensità di caratterizzazione pari a 47.1 W/cm² (b), 471 mW/cm² (c) e 0.942 mW/cm² (d).

Nei grafici in figura 5.19 sono riportati gli andamenti tensione-corrente della cella non illuminata (a) e illuminata con intensità pari a 47.1 W/cm² (b), 471 mW/cm² (c) e

0.942 mW/cm² (d).

A differenza degli stress in potenza ottica presentati nelle sezioni precedenti, lo step-stress in corrente mostra un degrado significativo delle caratteristiche tensione-corrente della cella 3g. In particolare nel grafico I-V della cella non illuminata si nota una variazione, all'aumentare della corrente di stress, della corrente in diretta. Nelle curve illuminate invece, si nota, soprattutto alle potenze di caratterizzazione più basse, una diminuzione notevole della tensione di circuito aperto.

Nella figura 5.20 vengono mostrati i grafici della corrente di cortocircuito della cella 3g del wafer Reference (a) e dell'efficienza quantica esterna (b) in funzione della densità di corrente di stress. Come già noto dalle caratteristiche tensione-corrente, non si notano variazioni significative della corrente di cortocircuito. Essendo l'efficienza quantica esterna legata a tale parametro, essa segue lo stesso andamento.

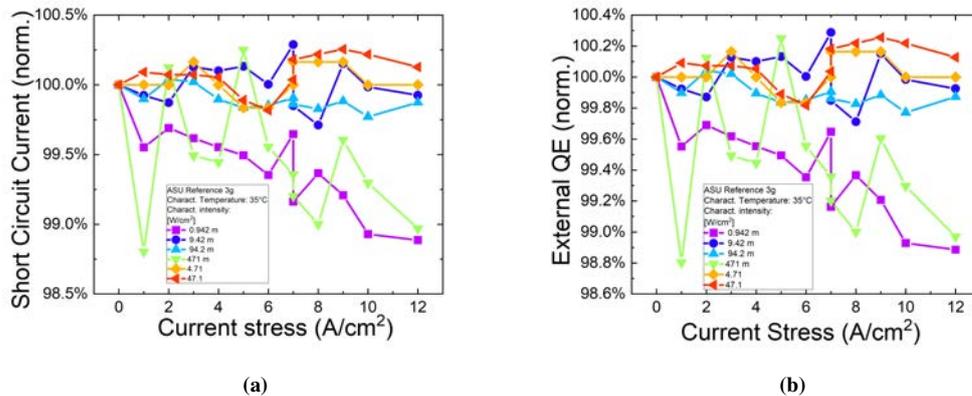


Figura 5.20: Corrente di cortocircuito della cella 3g del dispositivo Reference (a) e efficienza quantica esterna (b) in funzione della densità di corrente di stress

Di notevole interesse è la tensione di circuito aperto, mostrata in figura 5.21. Si nota infatti come, all'aumentare della corrente di stress, la tensione di circuito aperto diminuisca in maniera significativa, soprattutto alle potenze di caratterizzazione più basse. Tale diminuzione potrebbe essere attribuita all'aumento dei livelli profondi all'interno delle buche quantiche multiple oppure a causa della generazione di cammini conduttivi paralleli che causano una caduta di potenziale, abbassando conseguentemente la tensione di circuito aperto della cella.

In figura 5.22 è illustrato l'andamento del fill factor calcolato per la cella 3g. Si nota come per le intensità di caratterizzazione più basse, il fill factor evidenzi una crescita iniziale con l'aumentare della corrente di stress, per poi diminuire per la corrente di stress più elevata di un fattore del 40%.

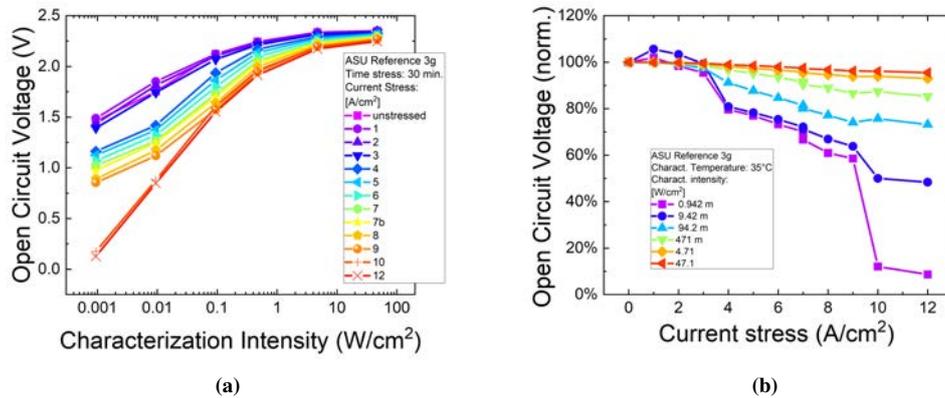


Figura 5.21: Tensione di circuito aperto della cella 3g del wafer Reference in funzione dell'intensità di caratterizzazione (a) e in funzione della densità di corrente di stress normalizzata al valore della cella non stressata (b)

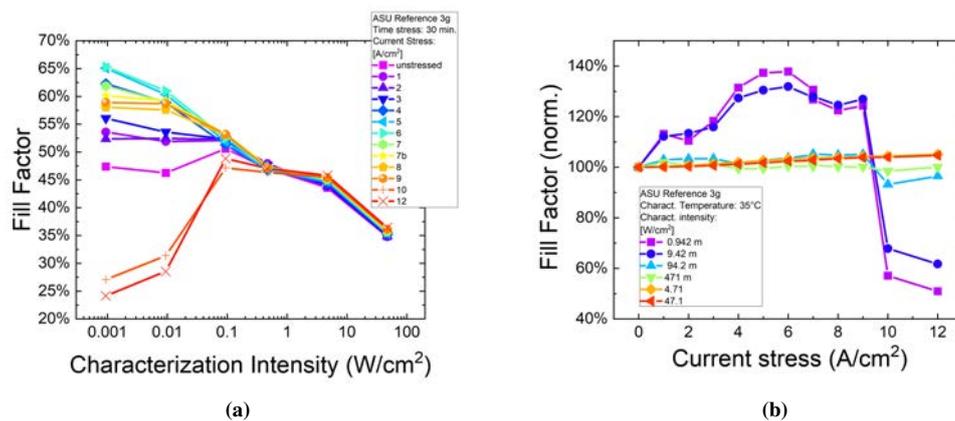


Figura 5.22: Fill factor della cella 3g del wafer Reference in funzione dell'intensità di caratterizzazione (a) e in funzione della densità di corrente di stress normalizzata al valore della cella non stressata (b)

Anche l'efficienza di conversione presenta un calo significativo all'aumentare della corrente di stress per le intensità di caratterizzazione più alte. In particolare si nota come alle due correnti di stress più elevate ($10 A/cm^2$ e $12 A/cm^2$) l'efficienza di conversione alle intensità di caratterizzazione più basse sia prossima allo 0%.

Infine vengono riportati i grafici dell'efficienza quantica esterna calcolata tramite misure di fotocorrente. In accordo con il grafico dell'efficienza quantica calcolata tramite la caratterizzazione voltamperometrica in figura 5.20, si nota come anche l'efficienza quantica ottenuta tramite fotocorrente, non mostri variazioni all'aumentare della corrente di stress. In particolare nemmeno nella regione della banda gialla, si nota la creazione di difetti, causati da livelli profondi. Questo quindi indebolisce l'ipotesi che

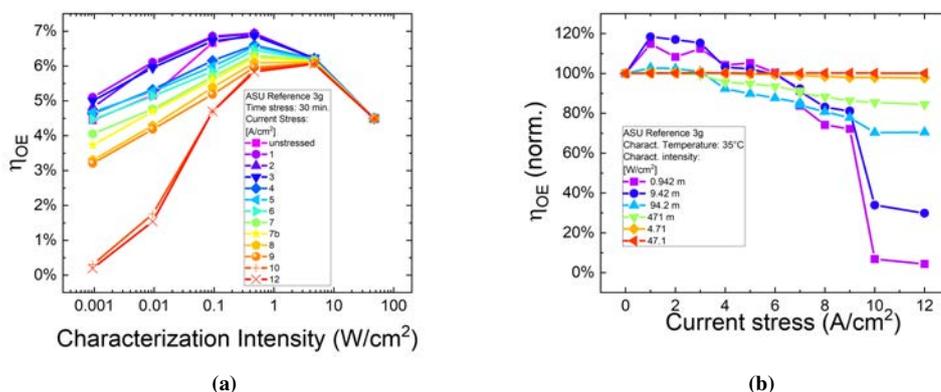


Figura 5.23: Efficienza di conversione della cella 3g del wafer Reference in funzione dell'intensità di caratterizzazione (a) e in funzione della densità di corrente di stress normalizzata al valore della cella non stressata (b)

il degrado della cella possa essere causato dalla generazione di difetti, ma probabilmente sia causato dalla creazione di cammini resistivi paralleli, che tendono ad abbassare la V_{oc} , senza modificare il comportamento della corrente di corto circuito.

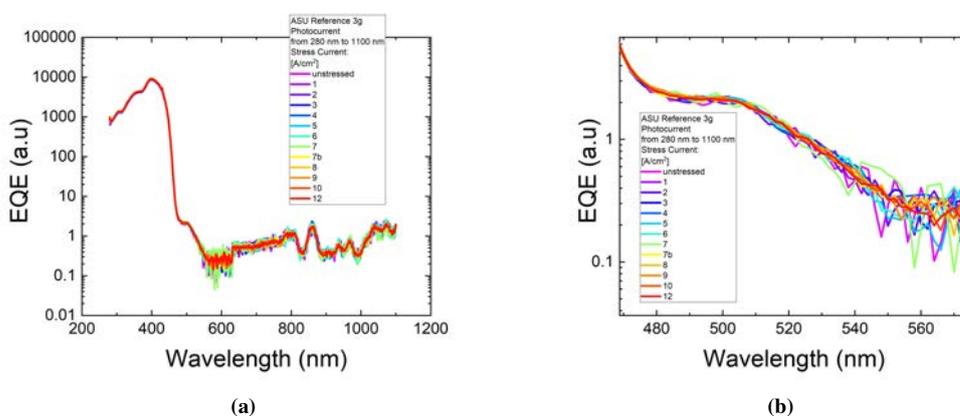


Figura 5.24: Efficienza quantica esterna della cella 3g del wafer Reference calcolata tramite misure di fotocorrente nell'intero range di misura (a) e in dettaglio la regione della banda gialla (b)

5.3.2 Stress in corrente costante

Lo stress a corrente costante è una tecnica di stress in cui il dispositivo viene polarizzato ad un livello costante di corrente, valutata in base agli step-stress effettuati precedentemente. La cella che è stata stressata è la 1f del wafer Reference, per un totale di 50 ore. La corrente utilizzata per lo stress è pari a 10 A/cm^2 . Durante lo stress sono state effettuate misure di caratterizzazione voltamperometriche e misure di fotocorrente per la

stima dell'efficienza quantica esterna. Inoltre, sono state compiute delle misure L-I, in un range di corrente tra $200 \mu\text{A}$ e 10 mA . In figura 5.25 vengono riportati gli andamenti della tensione ai capi della cella durante lo stress. In ogni stress effettuato, la cinetica della tensione ai capi della cella non mostra variazioni significative. In figura 5.27 (a) viene riportata la caratteristica tensione-corrente della cella non illuminata. Come nel caso dello step-stress in corrente, si nota come tale caratteristica, all'aumentare del tempo di stress, presenti un cambiamento di forma nella curva in polarizzazione diretta.

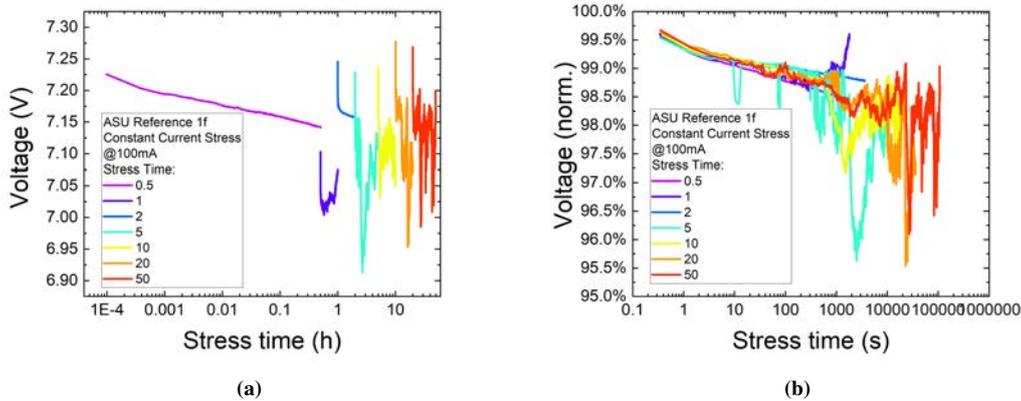


Figura 5.25: Tensione ai capi della cella 1f del wafer Reference durante lo stress (a) e normalizzata rispetto al suo valore iniziale in funzione della durata di ogni stress in secondi (b)

In particolare, tale fenomeno potrebbe essere causato, come detto precedentemente per lo step-stress in corrente, dalla formazioni di cammini conduttivi paralleli attraverso i quali si instaura una caduta di tensione, creatisi dallo stress indotto dalla corrente. Come controprova è stata calcolata la resistenza serie durante lo stress, estrapolando tali valori dal grafico tensione-corrente della cella non illuminata. Si nota come, in figura 5.26, non si notino variazioni significative della resistenza serie, conferma del fatto che è la resistenza di shunt che sta variando. Nei grafici tensione-corrente della cella in condizioni di illuminazione invece è presente un decremento della tensione di circuito aperto, ma non si nota alcun cambiamento evidente della corrente di cortocircuito. L'andamento di questi due parametri viene riportato nei grafici di figure 5.28 (a) e (b). Da notare che ad un tempo di stress di 10 ore la tensione di circuito aperto presenta un decremento di circa il 90% alle intensità di caratterizzazione più basse. Parlando di efficienza quantica esterna, anch'essa come nel caso dello step-stress in corrente, segue l'andamento della corrente di cortocircuito, senza evidenziare alcun degrado indotto dallo stress, da come si può notare in figura 5.28 (c).

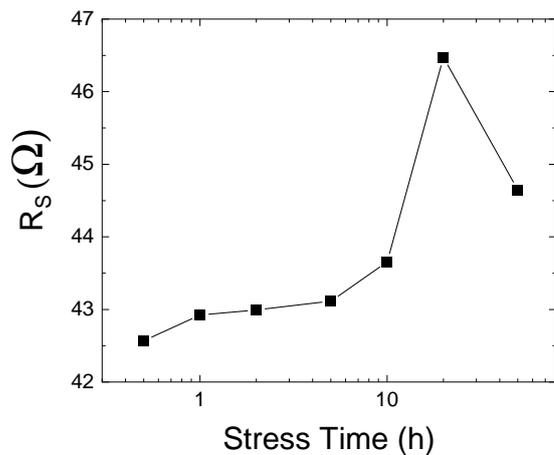


Figura 5.26: Resistenza serie della cella 1f del wafer Reference al variare del tempo di stress, estrapolata dalla curva I-V non illuminata.

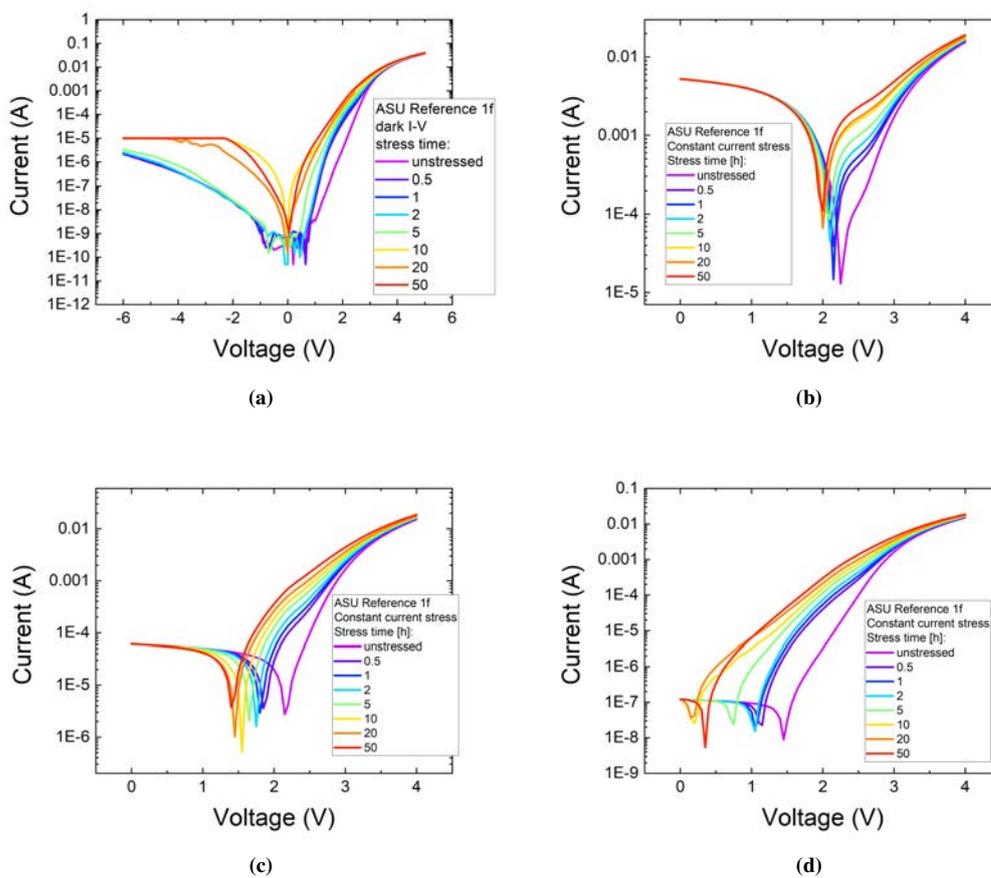


Figura 5.27: Valore assoluto della caratteristica tensione-corrente della cella 1f del wafer Reference in condizioni di non illuminazione (a) e illuminata alla intensità di caratterizzazione pari a 47.1 W/cm^2 (b), 471 mW/cm^2 (c) e 0.942 mW/cm^2 (d).

Questo viene confermato dalle misure di fotocorrente effettuate sulla cella. Come si nota dai grafici in figura 5.29, non si evidenziano variazioni nè nel picco di efficienza quantica, nè nella regione di banda gialla del materiale.

Nel grafico 5.28 (c) viene riportato inoltre l'andamento della potenza massima erogabile dal dispositivo. Si evidenzia come tale andamento risulti simile a quello della tensione di circuito aperto, segno che tale variazione della potenza erogabile dalla cella sia dipendente dagli stessi processi fisici della V_{oc} . Il fill factor, nel grafico in figura 5.30 (a), mostra un leggero aumento entro le 2 ore di stress, per tutte le intensità di caratterizzazione. Successivamente si nota, soprattutto per le intensità di caratterizzazione più basse, un decremento abbastanza significativo (circa 40%) per poi aumentare nuovamente. L'efficienza di conversione, in figura 5.30, mostra un trend monotono decrescente fino alle 10 ore di stress, per poi aumentare nuovamente fino alle 50 ore di stress, per le intensità di caratterizzazione più basse. Non si notano variazioni invece per le potenze di caratterizzazione più alte.

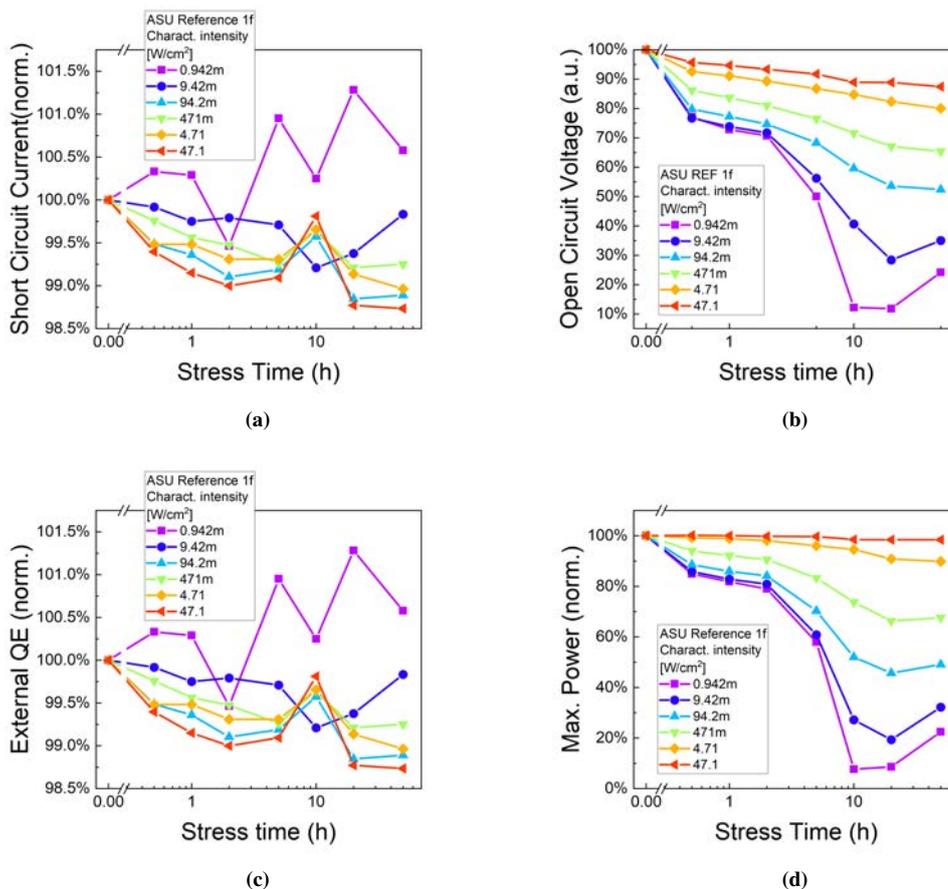


Figura 5.28: Caratteristiche elettriche della cella 1f del wafer Reference al variare del tempo di stress della corrente di cortocircuito (a), tensione di circuito aperto (b), efficienza quantica esterna (c) e potenza massima erogata dalla cella (d) normalizzate rispetto al valore della cella non stressata.

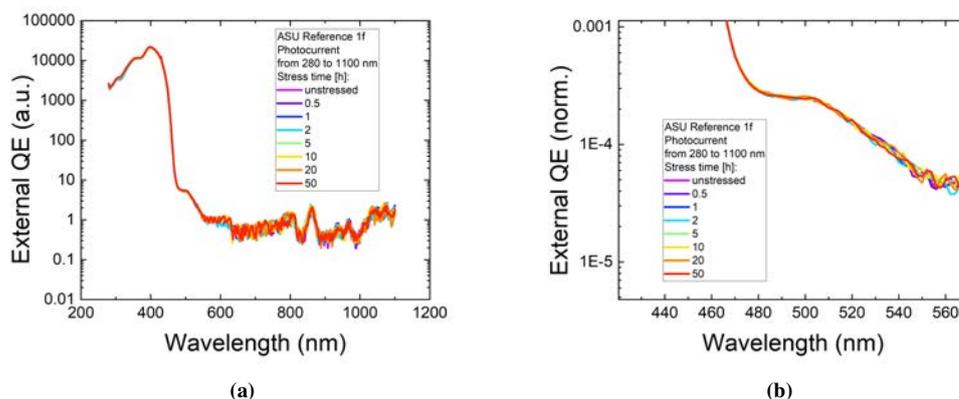


Figura 5.29: Efficienza quantica esterna ottenuta mediante misure di fotocorrente per la cella 1f del wafer Reference nell'intero range di lunghezze d'onda (a) e dettaglio della regione di banda gialla con grafico normalizzato rispetto al picco di efficienza (b)

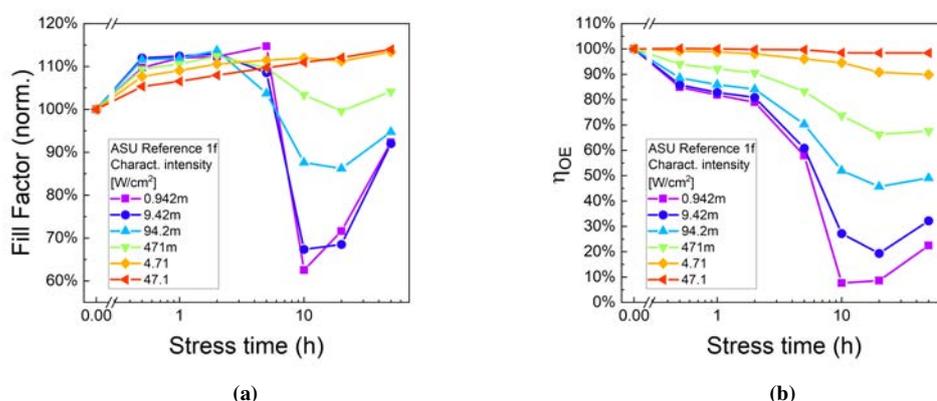


Figura 5.30: Caratteristiche elettriche della cella 1f del wafer Reference al variare del tempo di stress del fill factor (a) e dell'efficienza di conversione (b) normalizzate rispetto al valore della cella non stressato

Un'ulteriore analisi della cella è stata effettuata mediante le misure L-I. In figura 5.31 si nota come all'aumentare del tempo di stress la cella mostri un evidente degrado per quanto riguarda la potenza ottica emessa, in funzione della corrente. Alle basse correnti comunque, si nota come la misura di potenza ottica effettuata sia abbastanza rumorosa.

5.4. Step-Stress in temperatura a potenza ottica costante

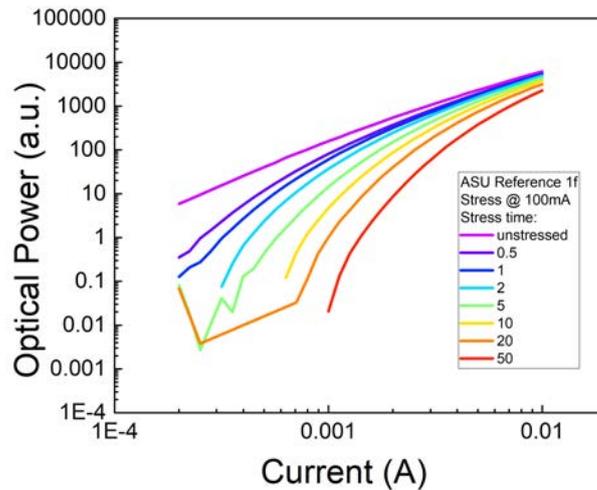


Figura 5.31: Grafico L-I della cella 1f del wafer Reference

5.4 Step-Stress in temperatura a potenza ottica costante

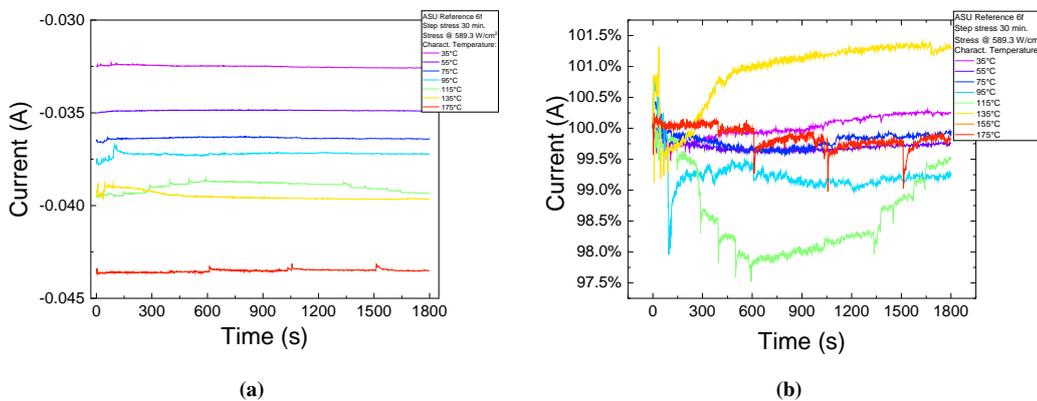


Figura 5.32: Corrente in condizioni di cortocircuito della cella 6f del wafer Reference durante lo stress (a) e normalizzata rispetto al suo valore iniziale in funzione della durata di ogni stress in secondi (b)

In questa sezione vengono presentati i risultati ottenuti dallo step-stress a potenza ottica costante effettuato al variare della temperatura. Questa tecnica consiste nell'indurre uno stress a potenza ottica costante, al variare della temperatura, in condizioni di cortocircuito della cella. La cella su cui è stata compiuta questa misura è stata la 6f del dispositivo Reference. Lo step-stress è stato effettuato ad un'intensità di stress pari a 589.3 W/cm^2 , a step temporali di 30 minuti con temperature crescenti di 15°C , nel range tra 35°C e 175°C . Ad ogni step sono state effettuate caratterizzazioni voltamperometriche e misure di fotocorrente, alla temperatura di 35°C .

Nella figura 5.32 vengono riportati gli andamenti della corrente nella cella in condizioni di corto circuito dello stress. All'aumentare della temperatura di stress si presenta un aumento della corrente iniziale. Tale aumento è causato probabilmente dall'incremento dell'escape termoionico, che in condizioni di temperature elevate viene favorito, consentendo l'estrazione dei portatori dalle buche quantiche.

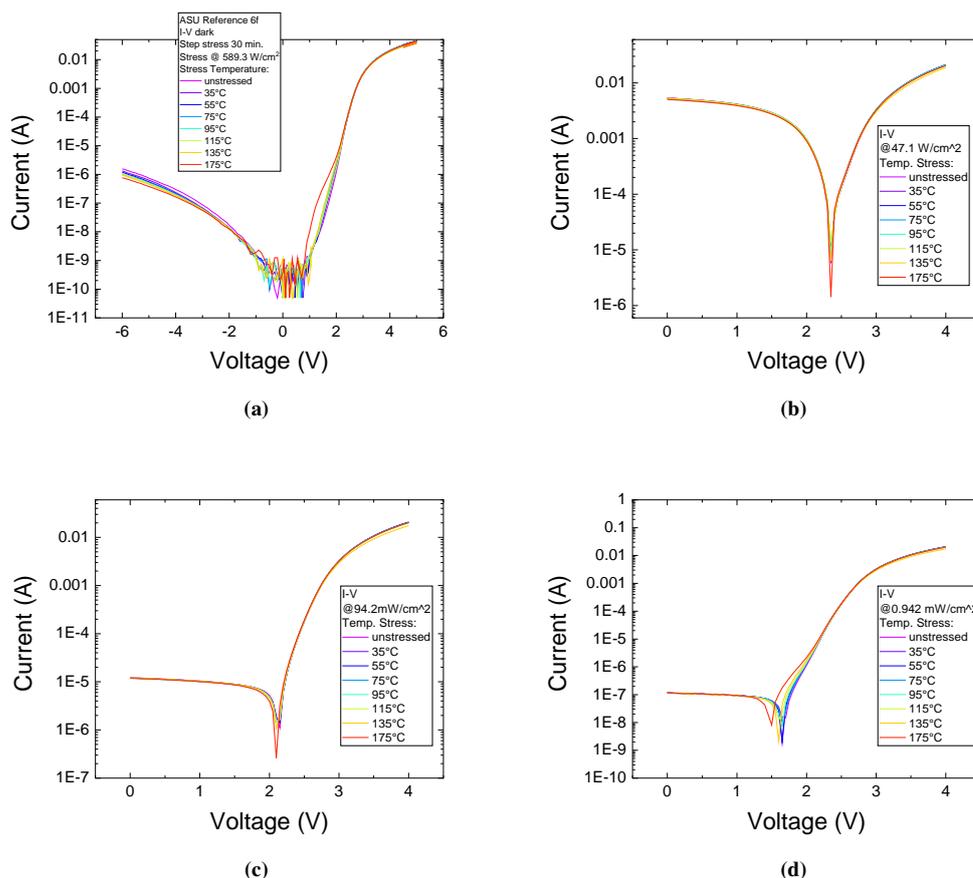


Figura 5.33: Valore assoluto della caratteristica tensione-corrente della cella 6f del wafer Reference in condizioni di non illuminazione (a) e illuminata alla intensità di caratterizzazione pari a 47.1 W/cm² (b), 471 mW/cm² (c) e 0.942 mW/cm² (d).

Nella figura 5.33 vengono riportati gli andamenti tensione-corrente della cella. Dal grafico 5.33 (d), si nota un decremento, all'aumentare della temperatura di stress, della tensione di circuito aperto, senza evidenziare variazioni nella corrente di cortocircuito. Osservando i grafici dell'efficienza quantica esterna, in figura 5.34, è possibile affermare che probabilmente, il degrado delle caratteristiche tensione-corrente, sia causato da un aumento dei difetti generati dallo stress ottico. In particolare si nota come nella regione di banda gialla, nel range tra i 550 nm e i 650 nm, l'efficienza quantica esterna aumenti durante lo stress.

5.4. Step-Stress in temperatura a potenza ottica costante

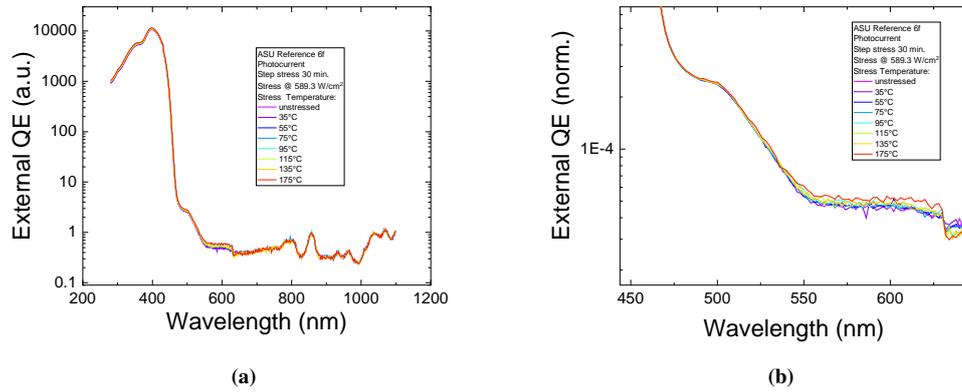


Figura 5.34: Efficienza quantica esterna della cella 6f del wafer Reference nell'intero range di lunghezze d'onda (a) e in dettaglio della regione di banda gialla con grafico normalizzato rispetto al picco di efficienza

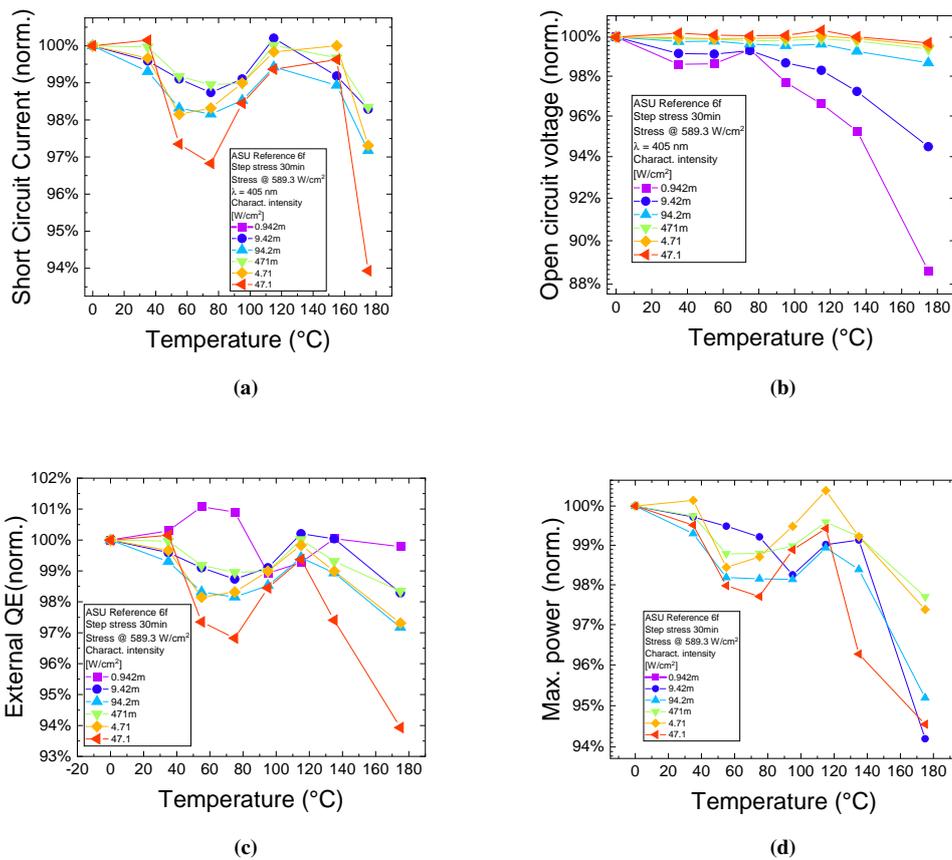


Figura 5.35: Caratteristiche elettriche della cella 6f del wafer Reference al variare del tempo di stress della corrente di cortocircuito (a), tensione di circuito aperto (b), efficienza quantica esterna (c) e potenza massima erogata dalla cella (d) normalizzate rispetto al valore della cella non stressata.

In figura 5.35 sono riportati gli andamenti della corrente di corto circuito, della tensione di circuito aperto, dell'efficienza quantica esterna e della potenza massima estrapolati dalle caratteristiche elettriche della cella, in funzione della temperatura di stress. La cella, a differenza degli stress ottici effettuati precedentemente, presenta un degrado più marcato per quanto riguarda la corrente di corto circuito e l'efficienza quantica esterna. In particolare, alla temperatura di $175^{\circ}C$, per entrambi i parametri, si ha una diminuzione del 6% circa rispetto ai valori della cella non stressata per la potenza di caratterizzazione più elevata.

La V_{oc} presenta un andamento decrescente per le potenze di caratterizzazione più basse, mentre per le potenze di caratterizzazione più alte, tale decremento è meno evidente. L'andamento della potenza massima, in questo caso, risulta simile a quello della corrente di cortocircuito, segno che tale variazione, a differenza degli stress in corrente, sia dipendente dal processo di degrado della I_{sc} .

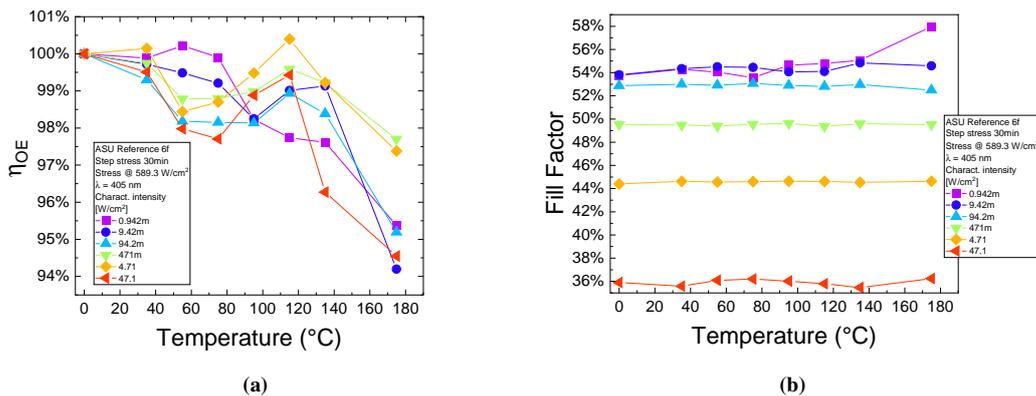


Figura 5.36: Efficienza di conversione (a) e fill factor (a) al variare del tempo di stress, normalizzati rispetto al valore al valore della cella non stressata.

Anche dall'efficienza di conversione si nota come ci sia un legame di dipendenza dalla corrente di corto circuito.

Il fill factor invece mostra un andamento pressochè costante durante lo stress, ad eccezione della potenza di caratterizzazione più bassa, dove alla temperatura di $175^{\circ}C$ si presenta un aumento di tale parametro, come si è visto nella grafico tensione-corrente in figura 5.33 (d).

5.5 Stress test a $175^{\circ}C$

Successivamente allo step-stress al variare della temperatura, si è notata come la cella mostrasse una cinetica di degrado abbastanza significativa alla temperatura di stress di $175^{\circ}C$. Di conseguenza è stato effettuato uno stress a potenza ottica costante, a tale

temperatura. La cella a cui è stato sottoposto questo stress è la stessa utilizzata precedentemente nello step-stress, ovvero la 6f. Il dispositivo è stato stressato per un totale di 50 ore cumulative alla intensità di stress di 589.3 W/cm^2 , compiendo sia misure voltamperometriche che misure di fotocorrente per la stima dell'efficienza quantica.

Nella figura 5.37 viene riportato l'andamento della corrente transitante nel dispositivo, in condizioni di cortocircuito, durante lo stress. Si nota come la misura di corrente sia abbastanza rumorosa: questo comportamento, probabilmente, è causato da un contatto errato tra i pad della cella e le punte, come si noterà successivamente nelle caratteristiche I-V in condizioni di non illuminazione. Tuttavia non si mostrano variazioni significative della corrente di stress della cella.

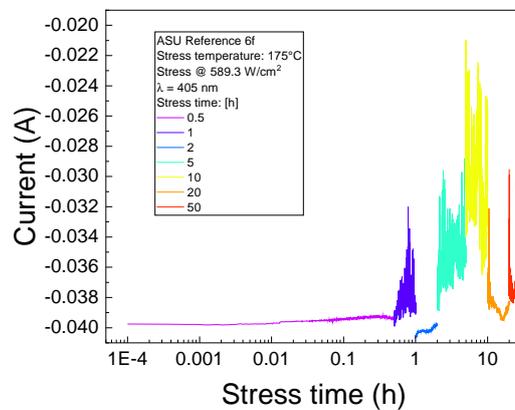


Figura 5.37: Corrente in condizioni di cortocircuito della cella 6f del wafer Reference durante lo stress

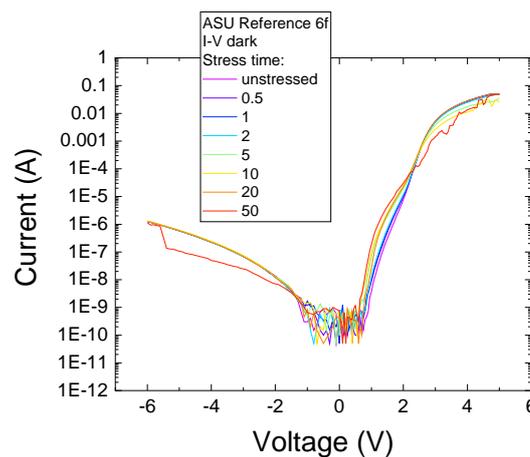


Figura 5.38: Caratteristica tensione-corrente della cella 6f in condizioni di non illuminazione a variare dello stress

Nella figura 5.38 vengono riportate le caratteristiche I-V della cella, in condizioni di non illuminazione. Si nota, come detto precedentemente, che alle 50 ore di stress, la

cella, per un probabile errore di contatto, mostra una misura abbastanza rumorosa. Si nota comunque, che all'aumentare dello stress, in polarizzazione diretta, si presenti un aumento della corrente, probabilmente causato dalla generazione di percorsi resistivi in parallelo.

In figura 5.39 vengono riportati gli andamenti della corrente di cortocircuito, della tensione di circuito aperto, dell'efficienza quantica esterna e dell'efficienza di conversione, in funzione dello stress. Anche in questo caso, non si notano variazioni durante lo stress, nè della corrente di corto circuito nè dell'efficienza quantica esterna. Un notevole calo, invece, lo si osserva nella tensione di circuito aperto, soprattutto alle intensità di caratterizzazione minori, all'aumentare del tempo di stress. Questo conferma il fatto che probabilmente questo stress ottico, alla temperatura di 175°C, ha portato la generazione di percorsi resistivi in parallelo alla cella, causando una caduta di potenziale e diminuendo a sua volta la tensione di circuito aperto.

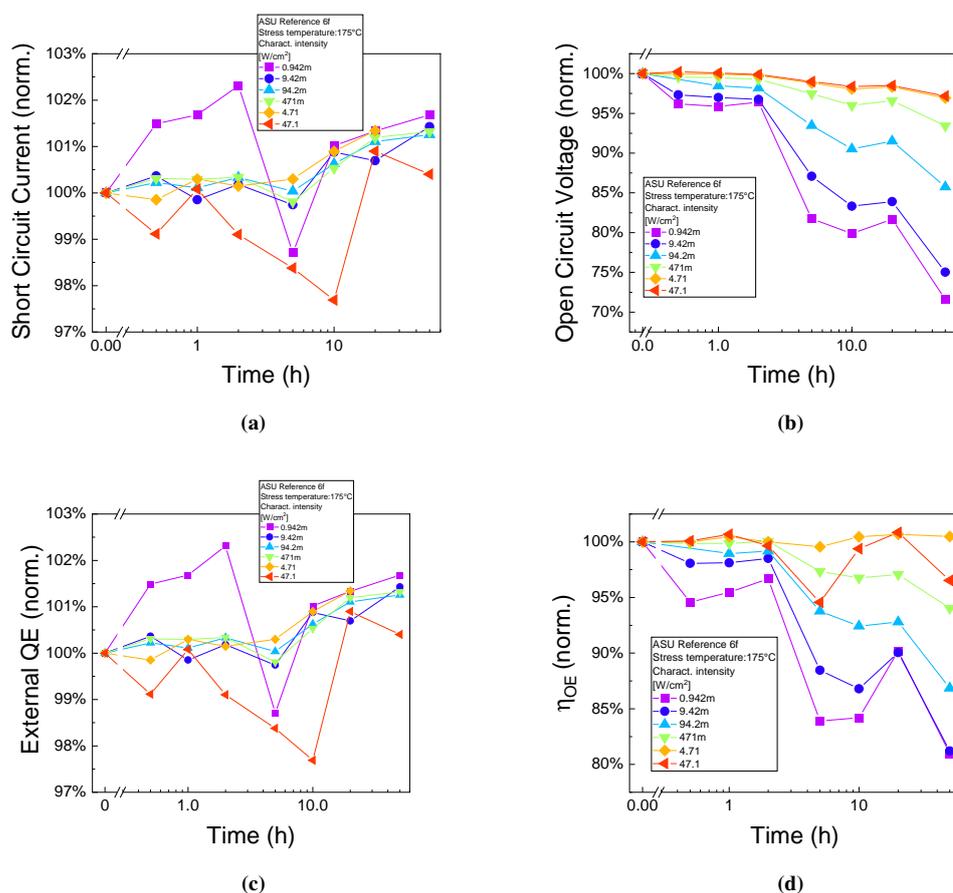


Figura 5.39: Caratteristiche elettriche della cella 6f del wafer Reference al variare del tempo di stress della corrente di cortocircuito (a), tensione di circuito aperto (b), efficienza quantica esterna (c) ed efficienza di conversione (d) normalizzate rispetto al valore della cella non stressata.

Lo stesso comportamento della V_{oc} si mostra anche nell'efficienza di conversione,

conferma del fatto che i processi di degrado di quest'ultima siano dipendenti dalla tensione di circuito aperto.

Il fill factor, riportato in figura 5.40, mostra un andamento pressochè costante al variare dello stress, ad eccezione della potenza di caratterizzazione più bassa, dove si nota un iniziale decremento per poi seguire un aumento monotono. In generale comunque non si evidenziano alterazioni significative di tale fattore.

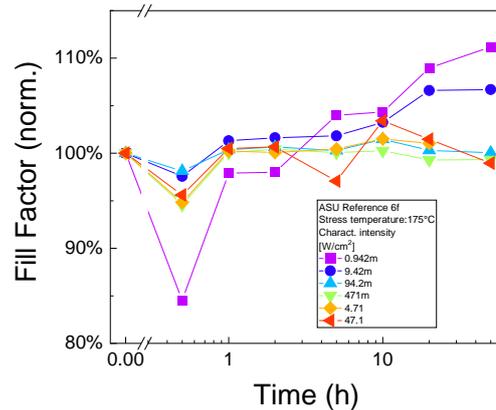


Figura 5.40: Fill factor della cella 6f del dispositivo Reference al variare del tempo di stress normalizzato rispetto al valore di cella non stressata

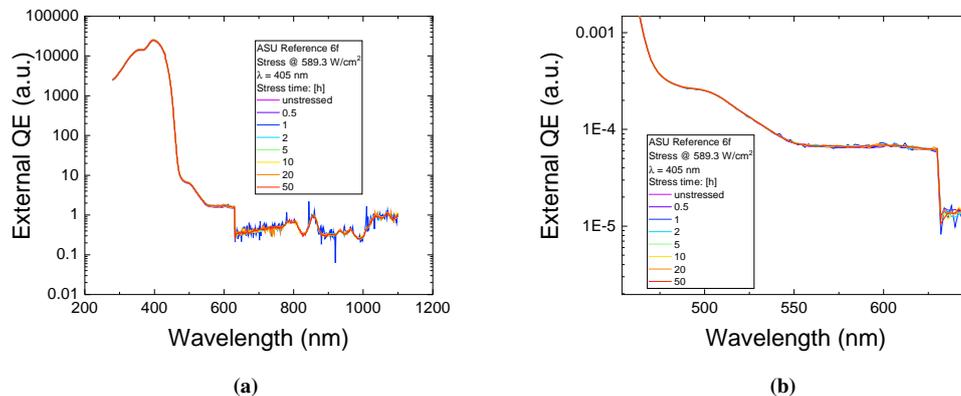


Figura 5.41: Efficienza quantica esterna della cella 6f del wafer Reference nell'intero range di lunghezze d'onda (a) e in dettaglio della regione di banda gialla con grafico normalizzato rispetto al picco di efficienza

Infine, viene riportato l'andamento dell'efficienza quantica esterna, ottenuta mediante misure di fotocorrente: non si notano aumenti di efficienza dovuti alla generazione di difetti, nella regione di banda gialla, come mostrato in figura 5.41. Questo conferma comunque il fatto che, nemmeno nell'efficienza quantica esterna ottenuta

mediante l'estrapolazione dei dati dalle caratteristiche I-V, non si evidenzi un degrado della cella, durante lo stress.

CAPITOLO 6

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati analizzati diversi aspetti delle celle solari basate su nitruro di gallio, al fine di identificare quali sono i meccanismi fisici di degrado che limitano l'affidabilità e l'efficienza dei dispositivi.

Inizialmente, è stata compiuta una caratterizzazione preliminare dei dispositivi di tutti i wafer disponibili, per selezionare quelli con caratteristiche in termini di efficienza migliori. Si è notato, in queste misure preliminari, che i dispositivi aventi lo strato di n e p - $AlGaN$ mostrassero caratteristiche in termini di efficienza, molto migliori rispetto a quelle del wafer Reference. In particolare, si è notato come le caratteristiche migliori in termini di efficienza fossero possedute dalle celle del wafer 2B, aventi lo spessore dello strato di p-GaN maggiore rispetto a tutti gli altri dispositivi. Il wafer 2A, infatti, che possiede il minor spessore dello strato di p-GaN, offre valori di V_{oc} minori rispetto agli altri wafer. Questo è causato probabilmente dal fatto che avere uno strato di p-GaN inferiore, possa indurre alla creazione di difetti, in particolare durante la crescita del materiale, attraverso i quali si creano dei percorsi conduttivi in parallelo, facendo diminuire conseguentemente la tensione di circuito aperto.

Successivamente, si è deciso di focalizzarsi sul comportamento del wafer Reference, compiendo delle misure di stress sui campioni più efficienti. In particolare sono stati svolti degli step-stress in potenza ottica, per determinare la densità di eccitazione ne-

cessaria per indurre un degrado significativo, che si è mostrata essere molto elevata, pari a 589.3 W/cm^2 , superiore sicuramente a quella che il dispositivo utilizzerebbe, ad esempio, in un sistema fotovoltaico terrestre. Conseguentemente sono stati svolti degli stress in potenza ottica costante a tempi crescenti, per un totale di 50 ore al massimo. Nella maggior parte dei dispositivi si è notato come inizialmente l'analisi del degrado ha mostrato una variazione della corrente di cortocircuito e della tensione di circuito aperto, diminuendo l'efficienza della cella. Allo stesso tempo però, si è notato che la cella recuperasse successivamente allo stress, riacquistando i valori iniziali dei parametri caratteristici. Anche le misure di efficienza quantica esterna ottenute tramite fotocorrente non hanno mostrato nessun aumento significativo, nella regione di banda gialla, alla quale potesse essere attribuita la generazione di difetti all'interno del materiale. Si sono inoltre compiuti degli stress a potenza ottica costante a temperature elevate, per osservare se tale parametro potesse indurre pure uno stress termico al dispositivo, senza però ottenere risultati significativi.

Dopo diversi stress in potenza ottica, sono stati effettuati degli stress in corrente. Inizialmente sono stati condotti degli step-stress in corrente, nei quali il campione è stato sottoposto ad una polarizzazione in corrente diretta, via via crescente fino al danneggiamento dello stesso, e successivamente degli stress in corrente costante, nei quali i dispositivi sono stati polarizzati ad un livello di corrente scelto in base ai dati ottenuti tramite lo step-stress. In queste misure, a differenza di quelle in potenza ottica, si è notato un degrado significativo dei dispositivi, osservando una notevole variazione della tensione di circuito aperto, a cui è stata collegata la diminuzione di parametri come l'efficienza di conversione, la potenza massima erogata dalla cella e il fill factor. In particolare si è notato come il degrado fosse maggiormente presente, alle intensità di caratterizzazione medio-basse. Come causa di questo degrado, è stato ipotizzato la creazione di percorsi resistivi in parallelo alla cella solare, i quali hanno prodotto una caduta di potenziale diminuendo la tensione di circuito aperto. Questo tipo di degrado inoltre, non ha mostrato alcun recupero delle caratteristiche elettro-ottiche dei dispositivi, a differenza di quanto visto precedentemente.

6.1 Prospettive future

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

- Studiare ed analizzare gli ulteriori dispositivi dei wafer contenenti gli strati di p ed $n - AlGaIn$, tramite le medesime procedure effettuate sulle celle di questo lavoro di tesi.

- Utilizzare un diodo laser a 405 nm che possa sopportare correnti di laser e potenze ottiche maggiori rispetto a quelle utilizzate in questo lavoro di tesi.
- Utilizzare tecniche di studio dei livelli profondi, come ad esempio DLTS (*Deep Level Transient Spectroscopy*) e DLOS (*Deep Level Optical Spectroscopy*) per approfondire e rilevare le impurità elettricamente attive all'interno del materiale utilizzato nei dispositivi.

Bibliografia

- [1] R. Armitage, William Hong, Qing Yang, H. Feick, J. Gebauer, E. R. Weber, S. Hautakangas, and K. Saarinen. Contributions from gallium vacancies and carbon-related defects to the "yellow luminescence" in GaN. *Applied Physics Letters*, 82(20):3457–3459, 2003.
- [2] Xiao Mei Cai, Sheng Wei Zeng, and Bao Ping Zhang. Fabrication and characterization of InGaN p-i-n homojunction solar cell. *Applied Physics Letters*, 95(17):1–4, 2009.
- [3] Xiaomei Cai, Yu Wang, Bihua Chen, Ming Ming Liang, Wen Jie Liu, Jiang Yong Zhang, Xue Qin Lv, Lei Ying Ying, and Bao Ping Zhang. Investigation of InGaN p-i-n homojunction and heterojunction solar cells. *IEEE Photonics Technology Letters*, 25(1):59–62, 2013.
- [4] Sayre G. Christenson, Weiyu Xie, Y. Y. Sun, and S. B. Zhang. Carbon as a source for yellow luminescence in GaN: Isolated CN defect or its complexes. *Journal of Applied Physics*, 118(13), 2015.
- [5] R. M. Farrell, C. J. Neufeld, S. C. Cruz, J. R. Lang, M. Iza, S. Keller, S. Nakamura, S. P. Denbaars, U. K. Mishra, and J. S. Speck. High quantum efficiency InGaN/GaN multiple quantum well solar cells with spectral response extending out to 520 nm. *Applied Physics Letters*, 98(20):2009–2012, 2011.
- [6] Eric Feltin, B. Beaumont, M. Lügt, P. De Mierry, P. Vennéguès, H. Lahrèche, M. Leroux, and P. Gibart. Stress control in GaN grown on silicon (111) by metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 79(20):3230–3232, 2001.
- [7] Giuseppe Greco, Ferdinando Iucolano, and Fabrizio Roccaforte. Ohmic contacts to Gallium Nitride materials. *Applied Surface Science*, 383:324–345, 2016.
- [8] Xuanqi Huang, Hong Chen, Houqiang Fu, Izak Baranowski, Jossue Montes, Tsung Han Yang, Kai Fu, Brendan P. Gunning, Daniel D. Koleske, and Yuji Zhao. Energy band engineering of InGaN/GaN multi-quantum-well solar cells via AlGaIn electron- and hole-blocking layers. *Applied Physics Letters*, 113(4), 2018.
- [9] H. P. Maruska and J. J. Tietjen. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN. *Applied Physics Letters*, 15(10):327–329, 1969.
- [10] William A. Melton and Jacques I. Pankove. GaN growth on sapphire. *Journal of Crystal Growth*, 178(1-2):168–173, 1997.
- [11] Shuji Nakamura, Yasuhiro Harada, and Masayuki Seno. Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth. *Applied Physics Letters*, 58(18):2021–2023, 1991.

Bibliografia

- [12] N. M. Nasser, Ye Zhi Zhen, Li Jiawei, and Xu Ya Bou. GaN heteroepitaxial growth techniques. *Journal of Microwaves and Optoelectronics*, 2(3):22–31, 2001.
- [13] J. Nelson. *The Physics of Solar Cell*. 2203.
- [14] Jörg Neugebauer and Chris G. Van de Walle. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN. *Applied Physics Letters*, 69(4):503–505, 1996.
- [15] S. V. Novikov, A. J. Kent, and C. T. Foxon. Molecular beam epitaxy as a growth technique for achieving free-standing zinc-blende GaN and wurtzite Al_xGa_{1-x}N. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 63(2):25–39, 2017.
- [16] J. F. Nye. *Physical properties of crystals*, Oxford University press. 1985.
- [17] U. Würfel P. Würfel. *Physics of solar cell: From Basic Principles to Advanced Concepts*. 2016.
- [18] Rudiger Quay. *Gallium Nitride Electronics*. 2011.
- [19] S Strite. GaN, AlN, and InN: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 10(4), 1992.