



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Validazione sperimentale e ottimizzazione di cristalli fotonici ibridi  
metallo-dielettrici come strati riflettori posteriori di celle fotovoltaiche a  
film sottile per migliorare l'intrappolamento della radiazione solare

*A. Micco, G. Quero, A. Ricciardi, M. Pisco, A. Cusano  
V. La Ferrara, A. P. Madathil, T. Polichetti*



VALIDAZIONE SPERIMENTALE E OTTIMIZZAZIONE DI CRISTALLI FOTONICI IBRIDI METALLO-DIELETRICI  
COME STRATI RIFLETTORI POSTERIORI DI CELLE FOTOVOLTAICHE A FILM SOTTILE PER MIGLIORARE  
L'INTRAPPOLAMENTO DELLA RADIAZIONE SOLARE

A. Micco, G. Quero, A. Ricciardi, M. Pisco, A. Cusano (Università del Studi del Sannio, Dipartimento di  
Ingegneria – Divisione di Optoelettronica)

V. La Ferrara, A. P. Madathi, T. Polichetti (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di Energia Elettrica e Protezione dell'Ambiente

Progetto: Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Responsabile del Progetto: Dott.ssa Paola Delli Veneri, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>5</b>
<b>Corpo del rapporto - Descrizione delle attività svolte e risultati</b> .....	<b>6</b>
<i>Definizione della piattaforma numerica simulativa</i> .....	6
<i>Analisi numerica: Backreflector quasi periodico di Fibonacci</i> .....	6
<i>Risultati dell'analisi numerica</i> .....	8
Ottimizzazione dei parametri della struttura.....	14
Risultati sperimentali preliminari.....	16
<b>Conclusioni</b> .....	<b>21</b>
<b>Riferimenti bibliografici</b> .....	<b>21</b>

## Sommario

Attualmente l'efficienza delle celle solari a film sottile è limitata a causa dello spessore ridotto del layer attivo (tipicamente silicio) che causa un basso assorbimento della luce ad alte lunghezze d'onda. Diversi studi nel settore hanno dimostrato che un incremento delle prestazioni può essere ottenuto inserendo strutture a cristallo fotonico o nanograting metallici sulla base delle celle (come riflettore posteriore ossia backreflector). In questo rapporto è analizzata la possibilità di impiegare come riflettore posteriore cristalli fotonici monodimensionali in configurazione aperiodica basati sulla serie di Fibonacci. Le simulazioni numeriche, effettuate anche in comparazione al caso periodico, hanno evidenziato un miglioramento dell'assorbimento dovuto all'eccitazione di modi guidati planari propaganti nella regione attiva di silicio, agli effetti di tipo Fabry-Perot e a fenomeni plasmonici. L'utilizzo della nuova geometria aperiodica ha permesso di incrementare del 17% circa l'assorbimento tipico di celle caratterizzate da un semplice specchio metallico piatto e mediamente del 2-3% l'assorbimento ottenibile con geometrie aperiodiche. Infine, sono presentati alcuni risultati sperimentali preliminari riguardanti prove di litografia effettuate con la tecnica FIB (focused ion beam lithography) per la fabbricazione di reticoli monodimensionali in silicio.

## Introduzione

L'innovazione tecnologica nel settore del fotovoltaico ha portato alla realizzazione di celle solari a film sottile, ossia celle di spessore di pochi di micron. La riduzione dello spessore determina la riduzione del volume della regione attiva della cella, ossia una minore capacità nell'assorbire i fotoni incidenti, e conseguentemente un'efficienza più bassa [1]. Una delle tecniche maggiormente utilizzate per migliorare l'efficienza nelle celle solari a film sottile consiste nel realizzare un back-reflector, ossia uno specchio sul fondo della cella con la funzione di riflettere le luce, così da indurre un ulteriore passaggio della stessa nel semiconduttore (in modo tale da aumentare la probabilità di catturare i fotoni) [2]. I primi materiali utilizzati per la realizzazione di questi specchi sono stati i metalli come argento o alluminio che, oltre ad avere buone capacità di riflessione, si prestavano bene ad essere facilmente realizzati con tecniche di deposizione standard. Gli specchi metallici tuttavia soffrono di perdite intrinseche dovute a plasmoni di superficie, ossia onde elettromagnetiche che si propagano in direzione parallela all'interfaccia metallo/dielettrico (o metallo/vuoto) [3,4]. La richiesta di prestazioni sempre più elevate e di soluzioni efficienti ha portato alla definizione di un nuovo approccio per intrappolare la luce secondo cui si realizzano back-reflectors mediante cristalli fotonici (Photonic Crystals, PCs) tipicamente monodimensionali o bidimensionali [5,6].

Lo scopo di questa fase di progetto è stato trovare strutture riflettenti alternative a quelle periodiche classiche per aumentare ulteriormente l'intrappolamento della luce nella regione attiva di silicio e aumentare dunque l'efficienza della cella solare. In particolare si è deciso di studiare un back reflector aperiodico basato sulla sequenza di Fibonacci [7]. Per via dell'onere computazionale ci si è concentrati in questa prima fase su quasicristalli monodimensionali, ma non è da escludere la possibilità di poter estendere tali analisi a strutture bidimensionali nel prossimo futuro, che risultano essere indipendenti dalla polarizzazione della luce incidente. Nella prima parte del progetto (anno 2010/11) avevamo già effettuato opportuni studi preliminari su strutture ibride metallo-dielettriche basate su geometrie aperiodiche cercando di sfruttare la ricchezza intrinseca del loro spettro di diffrazione, che facilita il raggiungimento della condizione di phase-matching. I quasi cristalli fotonici (PQCs) differiscono dai cristalli periodici poiché mancano di simmetria traslazionale, ma similmente ad essi producono la diffrazione di Bragg [8]. La capacità di diffrangere deriva dall'esistenza di un numero indefinitamente grande di elementi con una spaziatura regolare, una proprietà vagamente descritta come ordine a lungo raggio. La propagazione della radiazione elettromagnetica all'interno di strutture a quasicristallo è stata ampiamente studiata negli ultimi anni, ed è stato dimostrato come tutti quegli effetti lineari e non, quali effetto bandgap, localizzazione del campo, rifrazione negativa, superfocusing, ecc. ecc, già dimostrati per le strutture periodiche, fossero presenti anche nelle strutture aperiodicamente ordinate [9]. Inoltre, gli stessi studi hanno evidenziato che sotto opportune condizioni le geometrie aperiodiche possono anche presentare degli interessanti vantaggi (simmetria rotazionale a più alto ordine, scattering sia alla Bragg che multiplo, interazione a corto raggio) rispetto a quelle periodiche, sulla base del maggior numero di gradi di libertà offerti. Più in generale ed in relazione al nostro obiettivo, lo spettro di diffrazione più ricco, tipico delle geometrie aperiodiche, consente di ottenere più facilmente la condizione di phase-matching [10] per quanto concerne la propagazione e lo scattering out-of-plane. Proprio quest'ultima proprietà giustifica, infatti, la nostra scelta di utilizzare i quasi cristalli fotonici come back reflectors in celle solari a film sottile. Come già evidenziato nei rapporti degli anni precedenti, nello studio di PQCs, la mancanza di periodicità spaziale impedisce l'applicazione diretta dei consolidati strumenti e concetti teorici (come il teorema di Bloch). Tuttavia, le fenomenologie di base possono ancora essere comprese studiando una parte sufficientemente grande del reticolo aperiodico, artificialmente terminato con adeguate condizioni al contorno periodiche. L'analisi si basa su questo tipo approccio, noto anche come "approssimazione della supercella", che ha già trovato applicazione con successo in molti studi sui PQC [11,12]. La piattaforma simulativa per le strutture aperiodiche era stata già ampiamente testata nella prima fase del progetto; in questa fase è stata dunque applicata per calcolare l'assorbimento dovuto alla presenza di backreflectors aperiodici, effettuando anche un confronto periodico-aperiodico per quanto riguarda l'aumento di assorbimento prodotto nei due casi. Infine sono stati svolti i primi test di messa a punto del processo di fabbricazione delle strutture analizzate.

## Corpo del rapporto - Descrizione delle attività svolte e risultati

### Definizione della piattaforma numerica simulativa

Lo studio numerico è stato effettuato con l'ausilio di COMSOL Multiphysics 3.5a (modulo RF) [13] assistito da Matlab 7.9.0 R2009b. COMSOL è un software multifisico nel senso che con esso si possono trattare equazioni di meccanica strutturale, fluidodinamica, elettromagnetismo e in generale qualsiasi tipo di applicazione fisica, ma anche più sistemi fisici contemporaneamente. Per risolvere numericamente le equazioni che descrivono i sistemi fisici, Comsol utilizza il metodo agli elementi finiti e permette di svolgere lo studio attraverso semplici step:

- si sceglie il tipo di polarizzazione (TE o TM);
- si definiscono le costanti e le funzioni necessarie per caratterizzare più semplicemente il problema;
- si realizza la geometria disegnandola direttamente in Comsol oppure importandola da altri ambienti (come ad esempio l'ambiente CAD);
- si descrive la fisica del sistema definendo i materiali che lo compongono attraverso la definizione delle costanti dielettriche o gli indici di rifrazione;
- si definiscono le condizioni al contorno per ogni sottodominio e le eventuali porte del sistema;
- si costruisce la mesh, ossia si discretizza la geometria suddividendola in piccoli tanti elementi all'interno dei quali si applicano le equazioni per la risoluzione del problema;
- si delimita l'intervallo di lunghezze d'onda (o frequenze) all'interno del quale risolvere il problema e il numero di punti in cui suddividerlo;

i dati ottenuti possono poi essere elaborati per la visualizzazione con diversi strumenti grafici (mappe di campo, scatter plot, contour, video animati). Nella fase di postprocessing è possibile calcolare gli integrali di linea o di superficie di varie grandezze (campo elettrico, campo magnetico o vettore di Poynting). Comsol può essere interfacciato a Matlab in modo tale da gestire meglio eventuali cambiamenti della geometria, della fisica e risultati ottenuti nonché realizzare nuovi tipi di analisi ed interpretazione dei risultati; ad esempio permette di iterare le simulazioni variando i parametri di progetto.

### Analisi numerica: Backreflector quasi periodico di Fibonacci

Nella figura 1 è riportata la struttura della cella analizzata. La parte superiore della cella è costituita da uno strato conduttivo trasparente di ossido di zinco (ZnO) spesso 50nm, che funge da contatto superiore e superficie antiriflesso. Il contatto posteriore è invece in argento, con uno spessore di 75nm, che funge anche da reticolo all'interfaccia con la zona di assorbimento, penetrando in essa di 50nm. Quest'ultima è costituita da silicio amorfo (a-Si), di spessore 200nm, riempiendo anche i vuoti del reticolo d'argento.

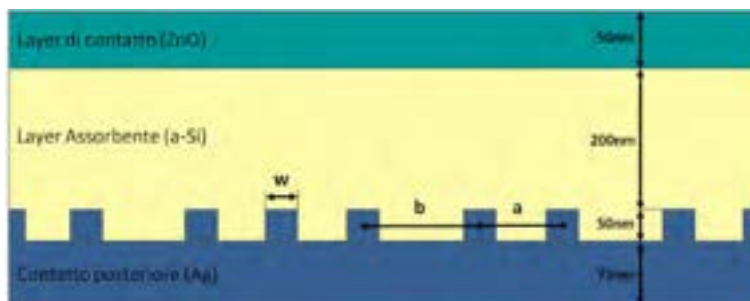


Figura 1: Struttura della cella di Fibonacci analizzata.

Il layer diffrattivo, come detto, è ispirato dalla sequenza di Fibonacci, che può essere ottenuta partendo da un alfabeto di due simboli a e b ed utilizzando una regola di sostituzione iterativa:

a->ab, b->a

che ci restituisce le sequenze di Fibonacci ai vari ordini:

$O(0)=b \rightarrow$   
 $O(1)=a \rightarrow$   
 $O(2)=ab \rightarrow$   
 $O(3)=aba \rightarrow$   
 $O(4)=abaab \rightarrow$   
 $O(5)=abaababa \rightarrow$   
 $O(6)=abaababaabaab \rightarrow \dots$

Si nota che la successione  $s_n$  di ordine  $n$ , si può ottenere come l'unione delle due successioni precedenti  $s_{n-1}$  e  $s_{n-2}$ . Iterando all'infinito, si avrà che il rapporto tra il numero di  $a$  e il numero di  $b$  all'interno della struttura è pari alla sezione aurea  $\phi = 1,618\dots$ . Nel caso di interesse, le due costanti  $a$  e  $b$  possono essere associate a diverse grandezze del reticolo, come ad esempio alla larghezza dei ridges ('dentini' di argento all'interno del reticolo), oppure alla distanza tra due ridges successivi. Nella struttura analizzata abbiamo deciso di adottare la seconda possibilità; in questo modo avremo il susseguirsi di tanti dentini d'argento tutti dello stesso spessore, ma alternati con due differenti distanze ( $a, b$ ), ripetute secondo la successione di Fibonacci (vedi figura 1). Ponendo  $a < b$ , il rapporto tra le due costanti è scelto pari alla sezione aurea  $\tau = b/a$ . La struttura, così definita, può essere generalizzata variando il rapporto; infatti per  $\tau = 1$  ricadiamo nel caso di reticolo periodico. A questo punto non vale più il concetto di periodo del cristallo, in quanto la struttura, per  $\tau \neq 1$  non è periodica. Bisogna dunque generalizzare il concetto di periodo introducendo un periodo medio equivalente che è definito come:

$$P_{av} = \frac{\tau b + a}{1 + \tau}$$

In questo modo si procederà di volta in volta definendo un periodo equivalente e un rapporto da cui calcolare le due costanti per la creazione del reticolo. Con questo approccio è possibile confrontare i risultati ottenuti dalla struttura aperiodica con quelli della struttura periodica corrispondente, avente periodo pari proprio al periodo equivalente. L'assorbimento nella regione attiva di silicio è stato calcolato come:

$$A = \oint S(r, \omega) \cdot da$$

dove  $S$  è il vettore di Poynting, e l'integrale è fatto su tutto il dominio della regione attiva. Come detto precedentemente, la struttura non è indipendente dalla polarizzazione, per cui di volta in volta avremo due differenti assorbimenti per la polarizzazione TE e TM. Per confrontare le diverse strutture è stato definito un fattore di enhancement dato dal rapporto:

$$\Lambda = \frac{\int 1/2 |A_{TE}(\omega) + A_{TM}(\omega)| F_{SUN}(\omega) d\omega}{\int A_{FLAT}(\omega) F_{SUN}(\omega) d\omega}$$

dove  $A_{TE}$ ,  $A_{TM}$  ed  $A_{flat}$  sono rispettivamente gli assorbimenti per la struttura di Fibonacci illuminata da un'onda piana in polarizzazione TE, illuminata da un'onda piana in polarizzazione TM, e la struttura con riflettore metallico piatto;  $F_{sun}$  è lo spettro solare secondo la normativa ASTM G173-033. Nel definire questo rapporto si è tenuto conto del fatto che statisticamente la radiazione solare può essere considerata polarizzata al 50% TE e al 50% TM. È importante moltiplicare gli assorbimenti per lo spettro solare in quanto ci permette di pesare nel modo giusto eventuali picchi di assorbimento della struttura con la caratteristica della radiazione solare. Questo rapporto, dunque, ci dice (per  $\Lambda > 1$ ) di quanto stiamo migliorando l'assorbimento rispetto al caso di riflettore piatto. Eventuali miglioramenti nell'assorbimento, quindi, saranno dati da modi eccitati in questa nuova struttura, che non è possibile eccitare all'interno di

una struttura con specchio piatto. Essi sono sostanzialmente modi guidati all'interno del layer attivo e modi plasmonici superficiali.

La successione di Fibonacci, per sua natura è composta da infiniti termini, e non è, dunque, simulabile numericamente. La cella solare sarà costituita da una supercella di Fibonacci, troncata ad un certo ordine, replicata poi all'infinito tramite le condizioni di periodicità di Bloch-Floquet. Questo approccio è lo stesso utilizzato per l'analisi dei cristalli, in cui la cella elementare si ripete all'infinito in modo da realizzare una struttura periodica. Nella figura 2 è riportata come esempio una supercella di ordine 5. Considerando anche i limiti hardware che impongono tempi di calcolo alti, direttamente proporzionali alla dimensione delle strutture analizzate, la serie è stata troncata ad un ordine massimo pari a 7. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti per supercelle di ordine 5, 6 e 7.

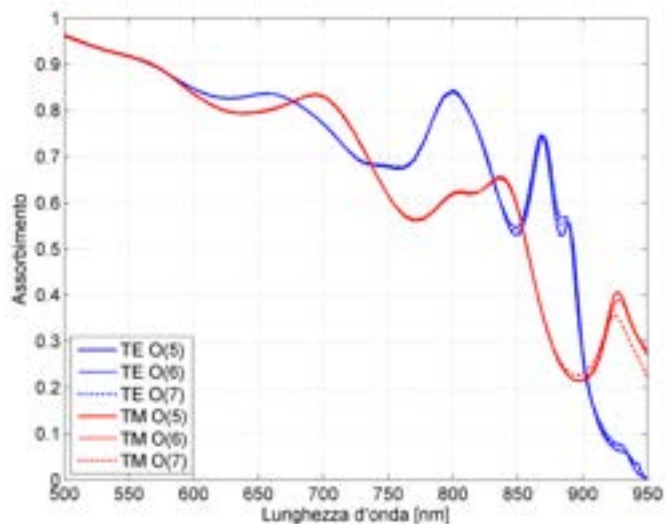


Figura 2: Confronto degli assorbimenti per le strutture di Fibonacci di ordine 5, 6 e 7 che hanno mostrato miglior enhancement pari al 15%, ossia per  $P_{av} = 400\text{nm}$  e  $F.F. = 0,5$ .

### Risultati dell'analisi numerica

Sono state simulate strutture di Fibonacci di ordine 5, 6 e 7, e per ognuna è stata effettuata un'ottimizzazione sul periodo medio equivalente e sul filling factor (fattore di riempimento F.F.), definito come il rapporto tra la larghezza dei ridges  $w$  e il periodo medio. Nella figura 2 sono mostrati gli spettri di assorbimento, per le polarizzazioni TE e TM, delle strutture dei tre ordini di Fibonacci, che hanno presentato il miglior enhancement. Si vede che esse presentano uno spettro praticamente identico, a meno di qualche differenza lieve alle alte lunghezze d'onda (confrontabile con l'errore numerico).



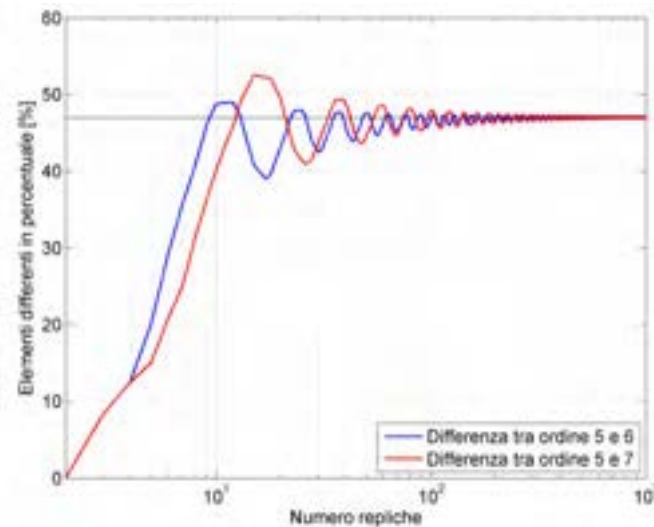


Figura 3: Differenze tra due serie replicate di ordini adiacenti e tra due serie di ordini differenti di 2. Come si vede c'è la convergenza al 47%.

Questo trend è stato riscontrato in tutte le strutture analizzate. Lo spettro di assorbimento, dunque, risulta essere indipendente dall'ordine di Fibonacci, seppur una supercella replicata di ordine  $n$  sia differente da una cella replicata di ordine  $n + 1$ , in termini di disposizione dei ridges. Come si evince dalla figura 3, infatti, già su 10 repliche la percentuale di elementi differenti rispetto al totale della struttura va oltre il 40% e la percentuale di elementi differenti si assesta intorno al valore del 47% al tendere del numero delle repliche ad infinito.

Mappando e confrontando le differenze in termini di enhancement (figura 4) con le corrispondenti strutture periodiche, si nota che, mentre per le seconde c'è una sostanziale variazione di enhancement al variare di periodo e filling factor, per quelle di Fibonacci risulta una bassa variazione che non porta l'enhancement al di sotto del 5, 3%.

Per quanto i valori massimi di enhancement sono comunque confrontabili tra le due tipologie di strutture, è altrettanto evidente che l'enhancement della configurazione aperiodica è più robusto rispetto a variazioni delle dimensioni geometriche richiedendo quindi requisiti meno stringenti sulle tolleranze di lavorazione e aprendo così la possibilità di utilizzo di tecniche di fabbricazione a più basso costo.

In altri termini, nel caso periodico, in caso di errori è più facile allontanarsi dall'efficienze teoriche ottenute, degradando di molto le prestazioni; questo non accade con la struttura di Fibonacci, che come mostrato ha diverse configurazioni ottime che ci permettono di tollerare meglio errori nei processi di fabbricazione, senza incidere molto sulle prestazioni della struttura.

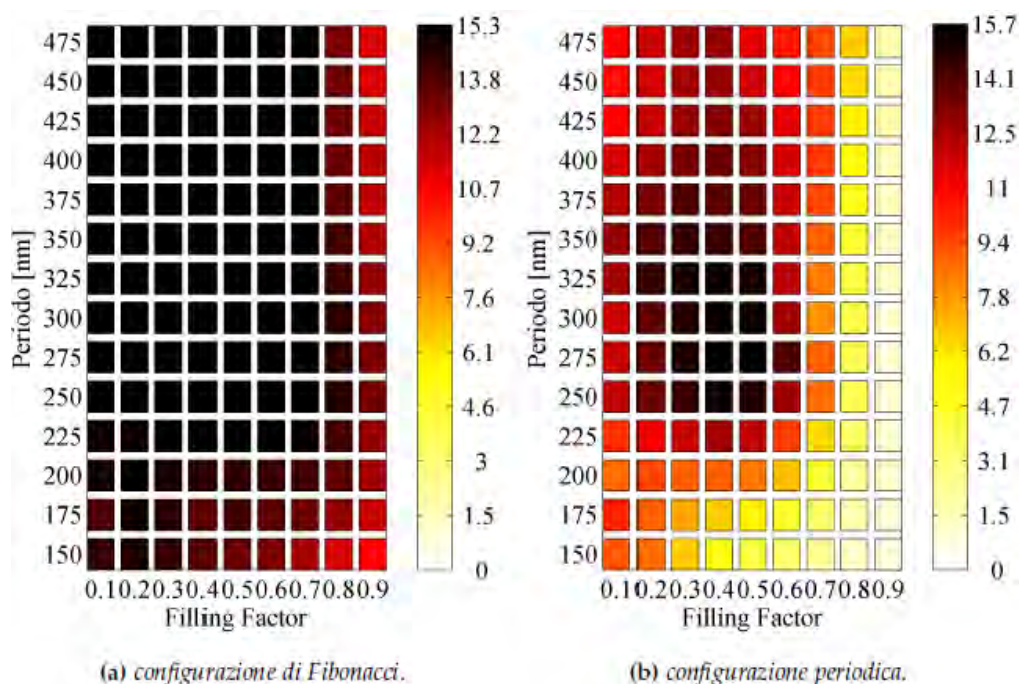


Figura 4: Confronto degli enhancement risultanti per celle in configurazione periodica e di Fibonacci parametrizzate su F.F. e Pav Il massimo enhancement per la configurazione di Fibonacci si ottiene per la struttura con F.F. = 0, 5 e Pav = 400nm; per la configurazione periodica si ha in F.F. = 0, 5 e Pav = 275nm

Rapportando, infatti, gli enhancement della configurazione aperiodica, rispetto a quella periodica, si ottiene una mappa che premia la struttura di Fibonacci, come mostrato nella figura 5. Valori > 0 indicano un valore di assorbimento più alto per la struttura di Fibonacci; si nota che tale caso è nettamente in soprannumero rispetto ai valori < 0. In particolare si osserva che le strutture periodiche sono migliori per periodi intorno a 275nm, mentre quelle aperiodiche per periodi intorno a 400nm. Prendendo in esame gli spettri di assorbimento della struttura ottima ottenuta per Pav = 400nm e F.F. = 0, 5, riportati nella figura 2, possiamo analizzare i modi che si eccitano all'interno della struttura, separando lo studio per le due polarizzazioni, che da questo punto di vista si comportano diversamente. In particolare per la polarizzazione TE i picchi di assorbimento saranno dovuti principalmente a fenomeni di interferenza costruttiva di Fabry-Perot e all'eccitazione di modi guidati all'interno del layer in silicio. Tali modi sono eccitati in quanto il reticolo diffrange la luce alle lunghezze d'onda più alte, generando molteplici raggi che partono dagli spigoli del reticolo con angoli differenti. Di tutti questi alcuni saranno in fase con i modi che possono propagarsi all'interno del silicio eccitandoli. Per discriminare i modi associati ai picchi di

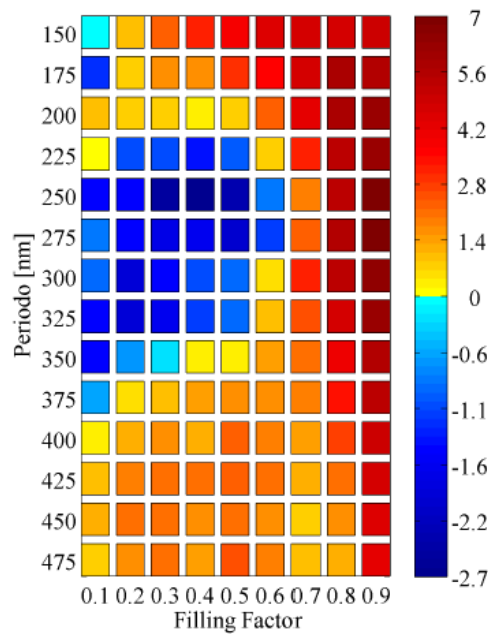


Figura 5: Enhancement della struttura con riflettore in configurazione aperiodica rispetto alla struttura in configurazione periodica. Valori positivi indicano che la struttura di Fibonacci ha un assorbimento maggiore.

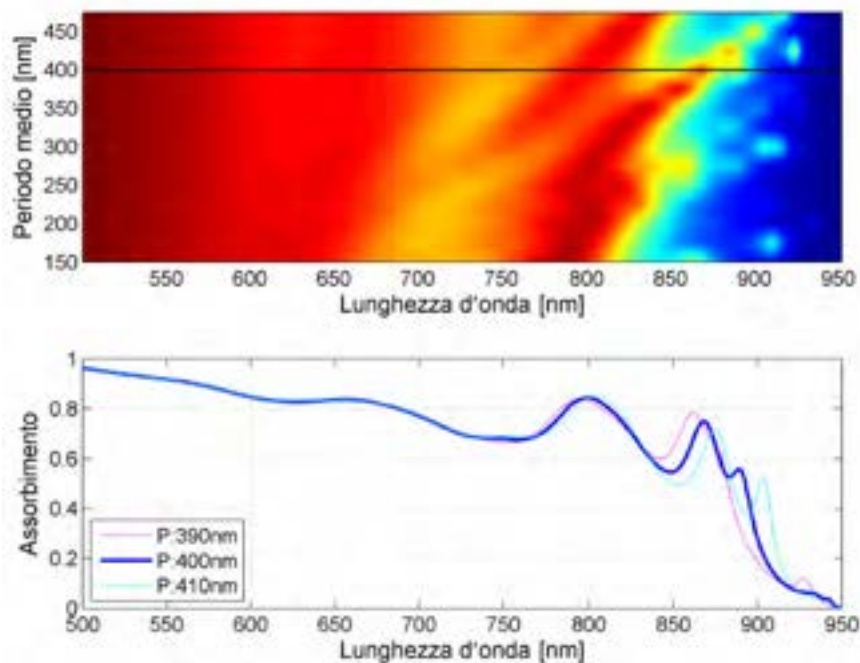


Figura 6: Dipendenza degli spettri di assorbimento in polarizzazione TE dalle variazioni di periodo medio.

risonanza è sufficiente modificare il periodo medio della struttura e osservare lo spostamento che subiscono i picchi, in quanto le risonanze di Fabry-Perot non dipendono da questo parametro della struttura, e dovrebbero restare invariati. Dalla figura 6 si evince che il primo picco, posizionato all'incirca a 657nm è sicuramente dovuto ad una risonanza di Fabry-Perot, dato che non è fortemente influenzato dalle variazioni di periodo medio della struttura. Il secondo picco a 798nm, così come tutti i rimanenti a 867nm e 888nm, subiscono dei red shift all'aumentare del periodo medio. Questi dunque saranno senza alcun dubbio modi guidati eccitati nel layer di silicio. Le mappe di campo relative a queste lunghezze d'onda sono riportate nella figura 7.

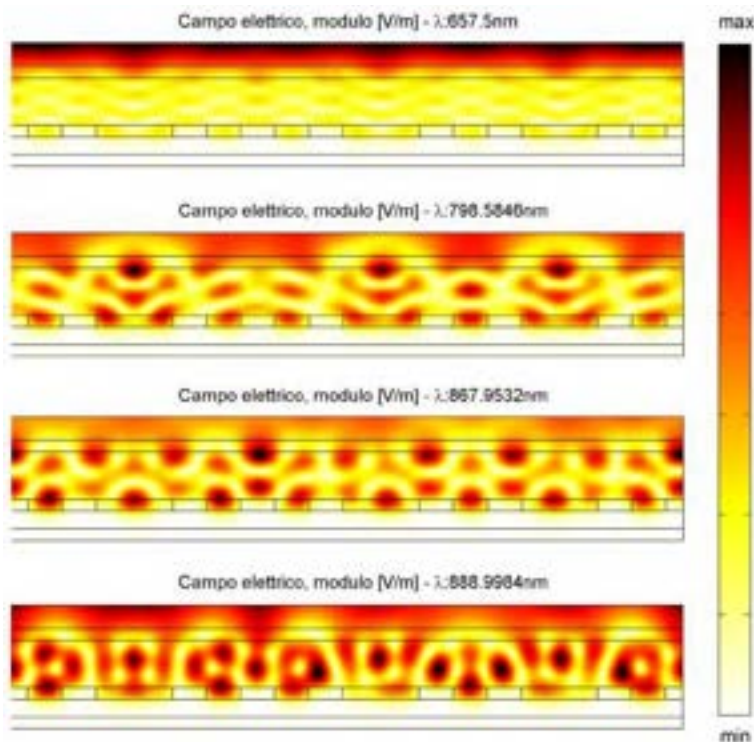


Figura 7: Mappe di campo elettrico alle lunghezze d’onda che presentano picchi di assorbimento per la polarizzazione TE.

I picchi di assorbimento dello spettro in polarizzazione TM, invece, possono essere dovuti oltre che a risonanze di Fabry-Perot e modi guidati, anche all’eccitazione di modi plasmonici superficiali che si propagano in prossimità del reticolo. Quest’effetto si ha perchè in questa polarizzazione, il campo elettrico è diretto nella direzione ortogonale alle variazioni di indice del reticolo, e quindi è possibile avere l’eccitazione di questi particolari modi.

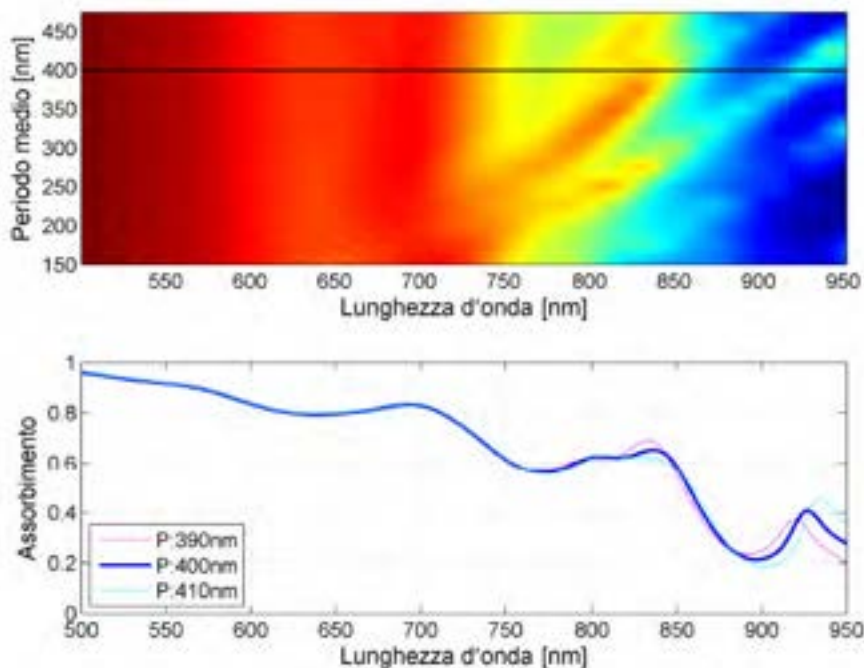


Figura 8: Dipendenza degli spettri di assorbimento in polarizzazione TM dalle variazioni di periodo medio.

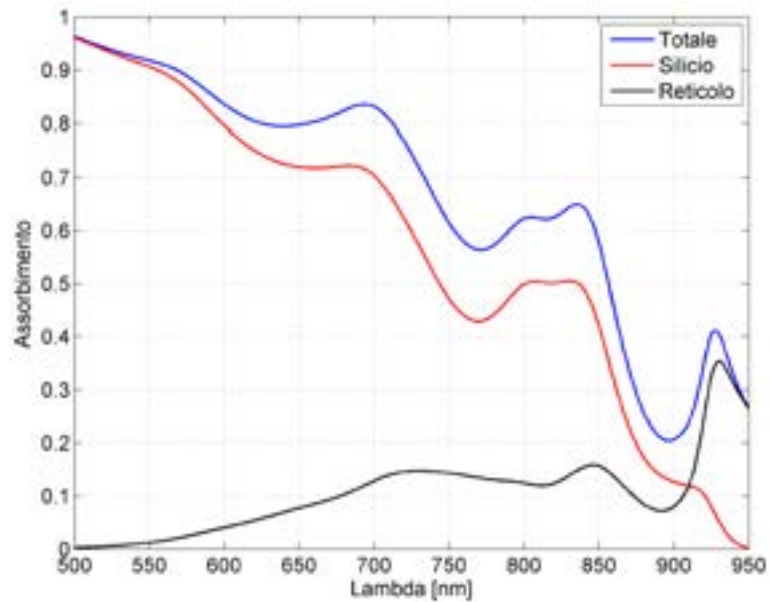


Figura 9: Spettri di assorbimento per la polarizzazione TM nella sola regione di silicio, nel reticolo, e totale.

Osservando, come fatto per il caso TE, gli spettri di assorbimento al variare del periodo medio del reticolo, mostrati in figura 8, si evidenzia che il picco posizionato a circa 695nm è sicuramente dovuto alle risonanze di Fabry-Perot, mentre gli altri tre, a 805nm, 835nm e 930nm circa, possono essere dovuti all'eccitazione di modi guidati o plasmonici, in quanto dipendenti dal periodo medio. Per valutare se i picchi sono dovuti a modi plasmonici, o meno, si effettua un'analisi di assorbimento sul solo layer di silicio, in modo da escludere eventuali risonanze plasmoniche localizzate eccitate nel grating. Nella figura 9 si nota chiaramente che i modi plasmonici sono eccitati nel reticolo già per lunghezze d'onda di circa 700nm, con un picco a 930nm. Questo significa che, tranne l'ultimo picco che è sostanzialmente dovuto al 90% dall'eccitazione dei modi plasmonici, gli altri picchi sono dovuti a modi guidati che si propagano nella struttura, anche se ci sono in concomitanza modi plasmonici più deboli.

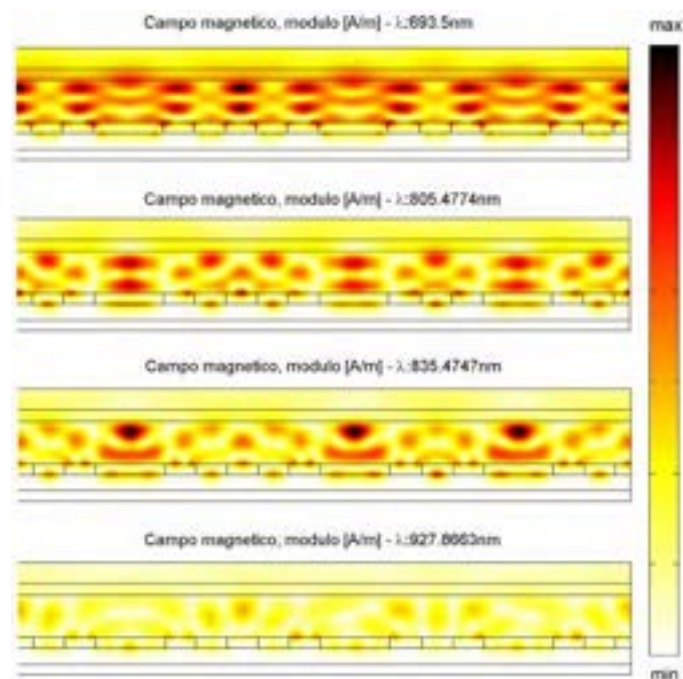


Figura 10: Mappe di campo magnetico alle lunghezze d'onda che presentano picchi di assorbimento per la polarizzazione TM.

Quanto detto emerge anche dalle mappe di campo, riportate in figura 10, caratterizzate tutte da localizzazioni di campo alle interfacce argento-silicio, a dimostrazione che i modi plasmonici, seppur deboli, sono presenti già da 700nm.

### Ottimizzazione dei parametri della struttura

I risultati ottenuti ed esposti fin'ora, sono riferiti alla struttura di figura 1, in cui sono stati definiti a priori gli spessori dei layer in base all'effettiva possibilità di realizzazione fisica ed in base ad un'ottimizzazione fatta a-priori sullo spessore del reticolo. In figura 11 è riportato l'andamento dell'enhancement in funzione dello spessore del reticolo di Fibonacci, per la struttura ottima con  $P_{av} = 400\text{nm}$  e  $F.F. = 0,5$ ; è chiaro che la scelta di 50nm sia quella ottima.

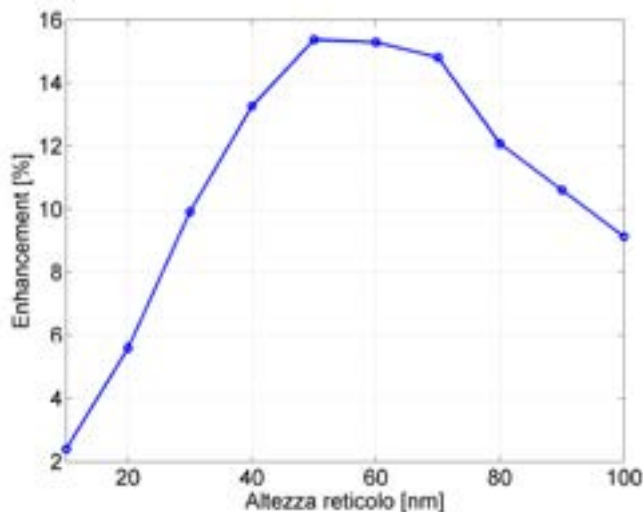


Figura 11: Enhancement della struttura di Fibonacci in funzione dello spessore del reticolo.

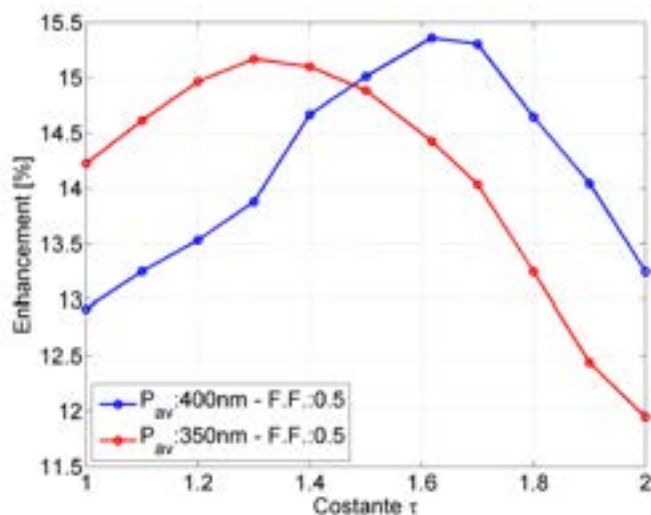


Figura 12: Enhancement ottenuti in funzione della costante  $\tau$  per una struttura con massimo nella configurazione di Fibonacci, e per una struttura con massimo in una configurazione intermedia.

Come detto all'inizio della relazione, per come è definita la struttura, è disponibile un ulteriore grado di libertà in  $\tau$ , che nella fattispecie è stato posto pari alla sezione aurea  $\tau = 1,618$ . In particolare, tenendo conto che il caso  $\tau = 1$  riporta la geometria di Fibonacci ad una struttura periodica, è interessante notare che il valore di 1,618, risulta essere il valore ottimale per la maggior parte delle strutture con alto

enhancement. Per le strutture, invece, che pareggiano l'enhancement della configurazione periodica, esiste un valore di  $\tau$  intermedio che ottimizza l'enhancement, come si può osservare nella figura 12 in cui sono riportati due casi d'esempio che sintetizzano tutti gli altri casi. In particolare si vede che laddove sia la struttura periodica, che quella aperiodica di Fibonacci mostrano enhancement di circa il 14, 2%, si guadagna un punto percentuale, arrivando al 15% per  $\tau = 1, 3$ .

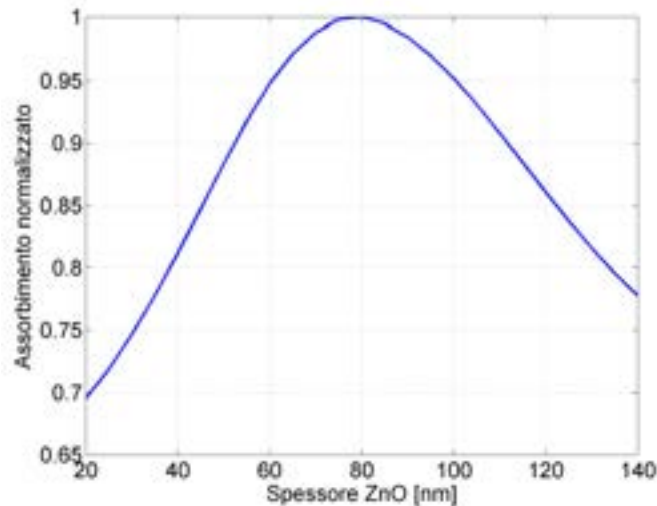


Figura 13: Assorbimento della struttura con riflettore piatto in funzione dello spessore di ZnO.

Una ulteriore ottimizzazione può essere effettuata sullo spessore del layer di ZnO, che influisce soprattutto sulle risonanze di Fabry-Perot. Tale ottimizzazione, dunque, può essere fatta a priori su una struttura con riflettore piatto, una volta definiti gli spessori degli altri layer, proprio perché il principale beneficio lo si ottiene sul contributo di Fabry-Perot, che è l'unico presente in questo tipo di struttura. Nella figura 13 è riportato l'assorbimento normalizzato al variare dello spessore del layer di ZnO; si evince che il massimo assorbimento si ha per uno spessore di 80nm. Applicando, quindi, questa modifica alla struttura di figura 1, otteniamo degli spettri di assorbimento più alti sia per le polarizzazioni TE che TM, portando l'enhancement dal 15% al 17%. Tali spettri sono riportati, in confronto con quelli ottenuti dalla struttura definita inizialmente, nella figura 14.

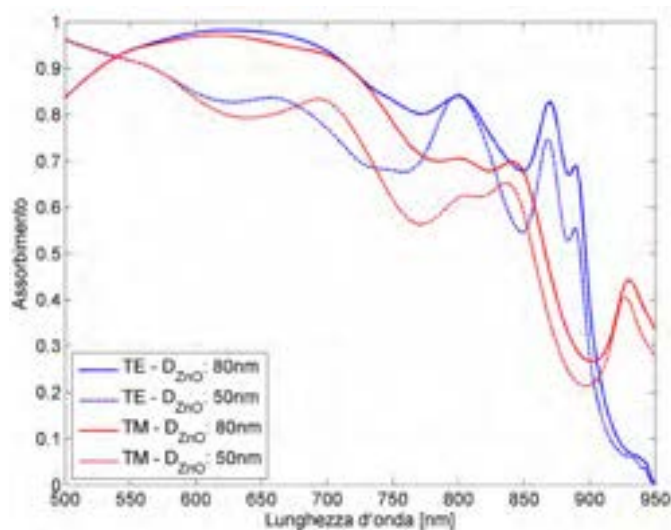


Figura 14: Spettri di assorbimento per la polarizzazione TE e TM in confronto tra la struttura con layer in ZnO spesso 50nm e 80nm.

### Risultati sperimentali preliminari

Sulla base dei risultati delle simulazioni sono state effettuate alcune prove per verificare la fattibilità sperimentale delle strutture investigate con un sistema di nano litografia avanzato quale il Focused Ion Beam (FIB). Tale sistema è costituito da un fascio di ioni di gallio, opportunamente focalizzato su dimensioni dell'ordine delle decine di nanometri, in grado di realizzare strutture ben definite su substrati di varia natura. A tal proposito sono state effettuate delle prove preliminari per stimare la minima risoluzione che si può ottenere lavorando film sottili di n-SiOx al FIB.

Le prove sono state effettuate su di un campione composto da un substrato planare (vetro) e da un film sottile di n-SiOx dallo spessore di 90 nm. Sul campione sono stati effettuati degli scavi a formare dei box regolari con differenti set di parametri di controllo del FIB. L'obiettivo è quello di individuare i setting del FIB idonei a realizzare degli scavi aventi dimensioni e profilo quanto più vicini a quelli che sono i parametri di progetto, agendo appunto sui parametri di controllo del FIB. In figura 15 a titolo di esempio è riportata l'immagine acquisita tramite fascio ionico di alcuni scavi effettuati. Un fenomeno da controllare durante la realizzazione degli scavi è quello della rideposizione: il FIB rimuove materiale e parte dello stesso si rideposita sulle pareti o sulla superficie del campione, andando a modificare il profilo di scavo. E' necessario, quindi, ottimizzare i parametri della lavorazione per minimizzare l'effetto della rideposizione. A tale scopo il dwell time (il tempo che il fascio rimane su un punto del campione prima che passi al successivo) è stato mantenuto costante a 1µs, in quanto si è verificato che valori più piccoli o più grandi portano ad un eccesso di rideposizione. Gli scavi sono stati effettuati fissando la tensione di accelerazione del fascio a 30kV, mentre la corrente degli ioni, che controlla la dimensione del fascio incidente sul campione, è stata regolata nell'intervallo tra 1pA e 50pA.

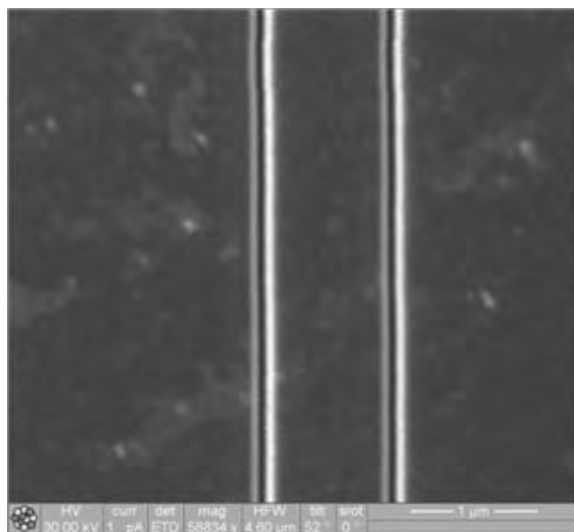


Figura 15: Scavi effettuati al FIB

Per stimare il profilo e la profondità dello scavo, le prove fatte al FIB sono state analizzate al Microscopio a Forza Atomica (AFM).

Il primo passo è stato quello di determinare l'influenza della dose (quantità di ioni per unità di volume) sul profilo dello scavo. A tal proposito sono stati effettuati degli scavi al FIB utilizzando dosi differenti e tenendo costante la corrente (1 pA). Le successive analisi AFM, mostrate nelle figure 16 (a), (b) e (c), hanno evidenziato che lo scavo realizzato con una dose più bassa (c) presenta una profondità minore e allo stesso tempo un effetto di rideposizione [14] minore.



Current	Time (sec)	Dose (pC)	Depth AFM (nm)	Width AFM (nm)	Strategy Milling
(a) 1 pA	360	360	74.34	226.56	serial
(b) 1 pA	21	215	43	218	serial
(c) 1 pA	54	54	5.26	179.7	serial

Tabella 1: Parametri del FIB utilizzati per la realizzazione di boxes con differenti dosi

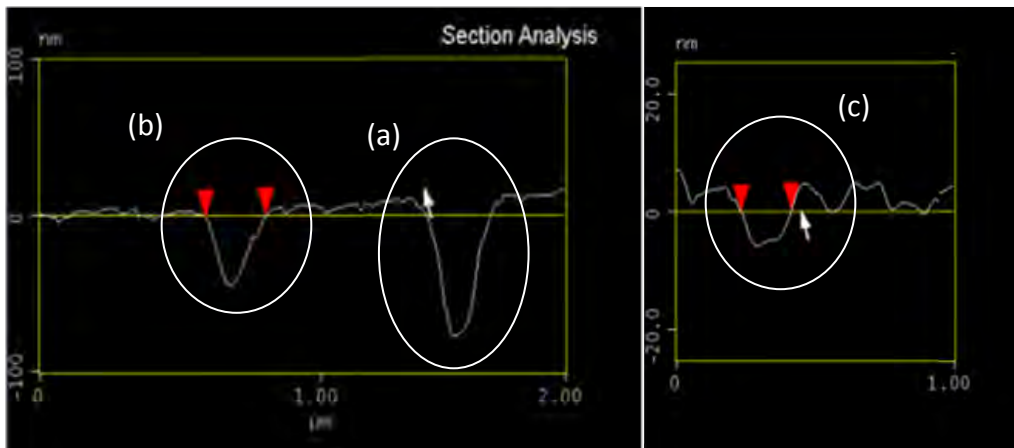


Figura 16: Immagini AFM degli scavi fatti a 1 pA utilizzando tre dosi differenti (a) 360 pC, (b) 215 pC e (c) 54 pC.

Per incrementare la profondità dello scavo, pur lavorando a dosi basse in modo da evitare gli effetti di rideposizione, è stato considerato un altro parametro importante: la direzione di milling. A tal proposito sono stati effettuati degli scavi in due differenti direzioni: nella direzione Bottom to Top (direzione del fascio che parte dal basso del box e termina la sua corsa al top del box stesso) e nella direzione Right to Left (direzione del fascio che parte da destra per arrestare la propria corsa a sinistra). Come si può notare dalle immagini AFM presenti in figura 17, la direzione che ci permette di ottenere boxes con una profondità maggiore e un profilo caratterizzato da una parte piatta nel fondo dello scavo è quella Bottom to Top.

Current	Time (sec)	Direction	Depth AFM (nm)	Width AFM (nm)	Strategy Milling	Passes
(a) 50 pA	2	Bottom to Top	36.9	152.34	serial	271
(b) 50 pA	2	Right to Left	32.94	148.44	serial	271

Tabella 2: Parametri utilizzati per la creazione di boxes con differenti direzioni di milling

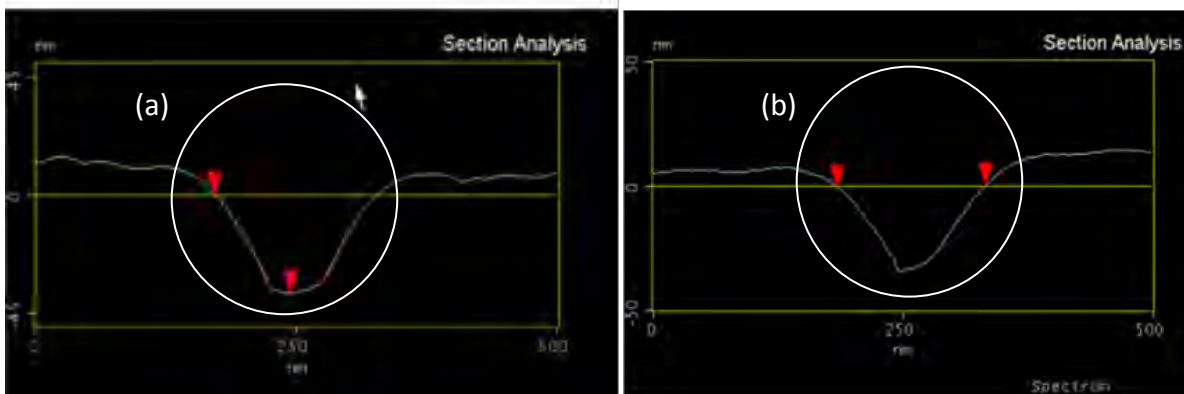


Figura 17: Immagini AFM degli scavi fatti a 50 pA utilizzando le due modalità di direzione del fascio (a) Bottom to Top e (b) Right to Left.

Sulla base di questi risultati sono state effettuate delle prove considerando una corrente più bassa (per minimizzare l'effetto della rideposizione) e direzione di milling in modalità Bottom to Top (per ottenere un profilo piatto nella regione bassa del box e al tempo stesso uno scavo più profondo). Il risultato della nanolavorazione dopo l'analisi AFM è riportato in figura 18. In queste prove è stato considerato un ulteriore parametro: lo strategy milling, ossia il percorso che compie il fascio durante la realizzazione dello scavo.

Le modalità di strategy milling del FIB sono due: la prima è la modalità parallel la quale prevede che il milling venga effettuato riga per riga per tutta la larghezza del box.

La seconda strategy milling è la modalità serial mediante la quale il milling è effettuato lungo il perimetro del box partendo dalla parte più esterna e finendo nella parte più interna del box stesso.

Come si può osservare in Figura 18, utilizzando come strategy milling la modalità parallel, si ottengono boxes con una larghezza pari a 155.86nm e una profondità di 76.84 nm, confrontabili con le dimensioni geometriche delle strutture da realizzare a dimostrazione della fattibilità della strategia di fabbricazione impiegata.

Ulteriori prove sono previste e saranno necessarie tuttavia per ottimizzare i tempi di scrittura (attualmente 360 secondi per singolo box) ed ottenere una work table completa che fornisca una diretta correlazione tra i parametri di controllo del FIB e le desiderate caratteristiche geometriche delle strutture da realizzare.

Current	Time (sec)	Direction	Depth AFM (nm)	Width AFM (nm)	Strategy Milling	Passes
(a) 1pA	360	Bottom to Top	78.29	155.86	parallel	6125
(b) 1 pA	360	Bottom to Top	76.34	226.56	serial	6125

Tabella 3: Parametri utilizzati per la creazione di boxes con differenti modalità di milling.

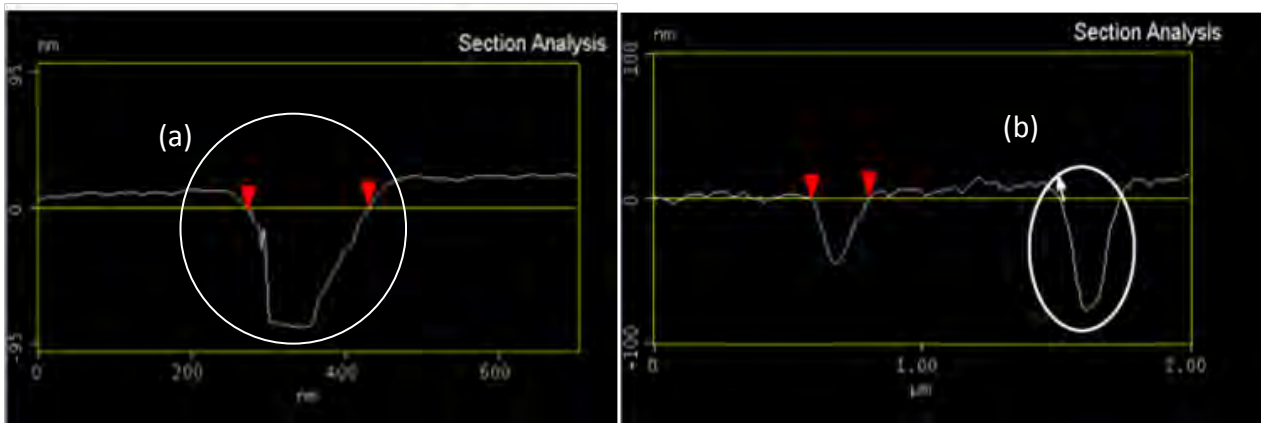


Figura 18: Immagini AFM degli scavi fatti a 1 pA utilizzando le due modalità di direzione di milling (a) Parallel e (b) Serial.

## Conclusioni

In conclusione, in questa fase di progetto è stata condotta un'analisi numerica finalizzata allo studio di backreflectors ibridi metallo dielettrici in configurazione aperiodica secondo la serie di Fibonacci. È stato dimostrato che la configurazione di back-reflector quasiperiodica (costituito da un reticolo monodimensionale basato sulla serie di Fibonacci) è capace di portare ad un enhancement (rispetto a quello ottenibile con un semplice specchio metallico) assoluto dell'assorbimento in una cella solare di circa il 17%, confrontabile con quello ottenibile con una configurazione periodica; rispetto a quest'ultima la geometria a periodica però risulta essere decisamente meno sensibile ai possibili errori di fabbricazione portando ad un significativo valore di enhancement per diversi parametri geometrici (periodo equivalente e duty cycle del reticolo). Il nostro studio apre un'interessante porta sulle strutture aperiodiche, che possono essere realizzate in molteplici configurazioni, lasciando al progettista un elevato numero di gradi di libertà nel modificare la struttura, per ottimizzare i parametri di interesse, senza per questo pagare in termini di prestazioni rispetto alle configurazioni periodiche meno flessibili. Una volta completata la fase di analisi numerica sono state condotte alcune prove preliminari di fabbricazione

Infine i primi risultati sperimentali riguardanti la fabbricazione dei primi prototipi sono incoraggianti. Le risoluzioni degli scavi su silicio ottenuti al FIB sono in linea con i parametri di progetto. Il passo successivo sarà quello di ottimizzare la tempistica del processo di milling di ogni singolo scavo in modo da poter scrivere celle di aree dell'ordine del  $\text{mm}^2$ .

## Riferimenti bibliografici

1. J. Nelson, *The Physics of Solar Cells* (Imperial College Press, 2003)
2. J. Poortmans and V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells*, Wiley, Chichester, (2006)
3. Maier, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and applications*; Springer: Berlin, 2007
4. H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices," *Nat. Mater.* 9(3), 205–213 (2010).
5. P. Bermel, C. Luo, L. Zeng, L. C. Kimerling, and J. D. Joannopoulos, "Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals," *Opt. Express* 15, 16986–17000 (2007).
6. D. Zhou and R. Biswas, "Photonic crystal enhanced light-trapping in thin film solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, p. 093102, (2008)
7. M. Senechal, *Quasicrystals and geometry*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, (1995)
8. E. Macià, "Exploiting aperiodic designs in nanophotonic devices," *Rep. Prog. Phys.* 75 036502, (2012)
9. A. N. Poddubny, E. L. Ivchenko. "Photonic quasicrystalline and aperiodic structures", *Physica E*, 42, (2010)
10. Crescitelli, A., Ricciardi, A., Consales, M., Esposito, E., Granata, C., Galdi, V., Cutolo, A. and Cusano, A., *Nanostructured Metallo-Dielectric Quasi-Crystals: Towards Photonic-Plasmonic Resonance Engineering*. *Adv. Funct. Mater.*, doi: 10.1002/adfm.201200217 (2012)
11. Ricciardi, A.; Gallina, I.; Campopiano, S.; Castaldi, G.; Pisco, M.; Galdi, V.; Cusano, A. *Guided resonances in photonic quasicrystals*. *Opt. Express*, 17, 6335, (2009)
12. A. Ricciardi, M. Pisco, A. Cutolo, A. Cusano, L. O'Faolain, T. F. Krauss, G. Castaldi, V. Galdi, "Evidence of guided resonances in photonic quasicrystal slabs," *Physics Review B*, 84 (8), 085135 (2011)
13. <http://www.comsol.com>
14. A. Tseng, I. Insua, J. S. Park, Bo Li, and G. P. Vakanas, "Milling of submicron channels on gold layer using double charged arsenic ion beam", *J. Vac. Sci. Technol. B*, . 22, 1, (2004).

*Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività.*

**Andrea Cusano** was born on May 31, 1971, in Caserta. He received his Master degree cum Laude in Electronic Engineering on November 27, 1998 from University of Naples "Federico II", Italy and his Ph.D. in "Information Engineering" from the same university, with tutor Professor Antonello Cutolo. He is actually Associate Professor at the University of Sannio, Benevento. From 1999 his activity is focused in the field of optoelectronic devices for sensing and telecommunication applications. He was cofounder in 2005 of the spin-off company "OptoSmart S.r.l." and in 2007 of the spin-off company "MDTech". He published over 100 papers on prestigious international journals and more than 150 communications in well known international conferences worldwide; he has 4 international patents currently in charge of prestigious industrial companies (Ansaldo STS, Alenia WASS, Optosmart and MdTEch) and more than 10 national patents. He is also referee of several scientific international journals. He is associate editor of Sensors and Transducers Journal, Journal of Sensors (Hindawi), The Open Optics Journal (Bentham), The Open Environmental & Biological Monitoring Journal (Bentham) and the International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems. He is a member of the technical committee of several international conferences such as IEEE Sensors, ICST, EWSHM, EWOFs. Andrea Cusano was principal investigator and scientific responsible of several national and international research projects. He is coauthor of more than 10 chapters published in international books and invited papers in prestigious scientific international journals. He is coeditor of 2 Special Issues (Special Issue on Optical Fiber Sensors, IEEE Sensors 2008, and Special Issue on "Fiber Optic Chemical and Biochemical Sensors: Perspectives and Challenges approaching the Nano-Era", Current Analytical Chemistry, Bentham, 2008. and of 3 scientific international books. He is also consultant for big companies of the Finmeccanica group such as Ansaldo STS and Alenia WASS. He has also collaborations with CERN in Geneva where he is working on the development of innovative sensors for high energy physics applications.

**Marco Pisco** was born in Naples, Italy on 1977. He received the information and telecommunication engineering degree in 2003 from the University of Naples Federico II, Italy. He finished his international Ph.D. course at the University of Sannio, Italy, in joint with the Faculty of Electrical Engineering (FER) at the University of Zagreb in 2007. Currently he is a postdoctoral researcher at the Optoelectronic Division - Engineering Department of the University of Sannio. His field of interest is in the area of optoelectronic sensors and photonic bandgap based devices for sensing and communication applications. He is author and co-author of several international publications, including international journals, conferences and books' chapters and reviewer for IEEE, OSA and Elsevier journals.

**Armando Ricciardi** graduated from University of Sannio (Italy) in Telecommunication Engineering in 2006. He received his Ph.D. in Information Engineering from the University of Naples "Parthenope", in 2010. He spent a half of his Ph.D. at the Microphotonics Group of the St Andrews University in Scotland. From January 2011 he is a post-doc student at the optoelectronic division of the Engineering Department of University of Sannio.

His current research activity essentially focuses on the theoretical analysis and design of Photonic Crystals optical devices for a wide range of applications, including:

- Backreflectors in thin film Solar Cells
- Lab on Fiber Technology
- Hybrid Plasmonic-Photonic structures for biosensing

**Giuseppe Quero** was born on August 25, 1981 in Taranto, Italy. He received the B.S. and M.S. degree in Telecommunications Engineering from University of Sannio, Benevento, Italy, in January 2006 and December 2008 respectively. He received his Ph.D. in Information Engineering from the University of Sannio in 2012. In October 2010, he won of the "EWOFs'2010 Student Paper Award" in the Fourth European Workshop in Optical Fibre Sensors.

His research interests essentially include-micro and nano-lithography techniques for fiber based optoelectronic devices.

**Alberto Micco** was born on March 7, 1985 in Benevento, Italy. He graduated from University of Sannio (Italy) in Telecommunication Engineering in 2011. From July 2012, he is attending a PhD course in Information Engineering at University of Sannio.

His research interests essentially include the design of backreflectors in thin film Solar Cells and nanostructures to be integrated on optical fibers.