



Ricerca di Sistema elettrico

Nanostrutture auto-organizzate con funzionalità bio- mimetica per fotonica e fotovoltaico

*F. Buatier de Mongeot, C. Martella, C. Mennucci, E. M. Esposito,
M. C. Giordano, D. Repetto, , L.V. Mercaldo, P. Delli Veneri*



NANOSTRUTTURE AUTO-ORGANIZZATE CON FUNZIONALITÀ BIO-MIMETICA PER FOTONICA E FOTOVOLTAICO

F. Buatier de Mongeot¹, C. Martella¹, C. Mennucci¹, E. M. Esposito¹, M. C. Giordano¹, D. Repetto¹, L.V. Mercaldo², P. Delli Veneri²

¹Università di Genova – Dipartimento di Fisica

²ENEA – UTP MDB, C. R. Portici

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di Energia Elettrica e Protezione dell'Ambiente

Progetto: Energia Elettrica da Fonte Solare – Ricerca su Celle Fotovoltaiche Innovative

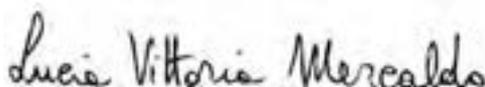
Obiettivo A: SVILUPPO DI MATERIALI E ARCHITETTURE DI DISPOSITIVO PER CELLE SOLARI TANDEM MICROMORFE

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Nanostrutture auto-organizzate con funzionalità bio-mimetica per fotonica e fotovoltaico"

Responsabile scientifico ENEA: Dr. Lucia V. Mercaldo



Responsabile scientifico Università di Genova: Prof. Francesco Buatier de Mongeot

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 NANOSTRUTTURAZIONE AUTO-ORGANIZZATA TRAMITE ION BEAM SPUTTERING (IBS).....	6
2.1.1 <i>Proiezione Ionica Litografica (IPL) e Proiezione Ionica Litografica Assistita (A-IPL)</i>	7
2.1.2 <i>Applicazione a celle solari a film sottile</i>	10
2.2 ALTRI APPROCCI.....	11
2.2.1 <i>Realizzazione della maschera stencil su metalli alternativi</i>	11
2.2.2 <i>Array bidimensionali di cluster metallici formati tramite litografia da nanosfere</i>	12
2.2.3 <i>Crescita guidata di nanocluster di rame su vetro.</i>	14
2.2.4 <i>Litografia interferenziale: Vetro e Silicio</i>	15
3 CONCLUSIONI.....	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI (IN NERETTO LAVORI CON ACKNOWLEDGMENT ENEA).....	17
4.1 PRESENTAZIONI A CONFERENZE.....	18
5 DESCRIPTION OF THE HOST LABORATORY AND CV OF THE PRINCIPAL INVESTIGATOR.....	19

Sommario

In questo report sono sintetizzati i risultati ottenuti dalla collaborazione tra il Dipartimento di Fisica dell'Università di Genova ed il Centro Ricerche Enea di Portici.

L'obiettivo fondamentale di questa attività di ricerca riguardava lo studio delle tecniche di nanostrutturazione di substrati metallo-dielettrici allo scopo di modificare la funzionalità ottica dei dispositivi fotovoltaici a film sottile e di conseguire un aumento della raccolta fotonica (photon harvesting).

Al fine di raggiungere l'obiettivo fissato, l'unità di ricerca di Genova ha studiato e ottimizzato trattamenti di nanostrutturazione di substrati di interesse nel settore fotovoltaico; lo scopo è replicare gli effetti antiriflesso di sistemi bio-mimetici e realizzare morfologie superficiali con corrugazioni ad elevato rapporto di aspetto e periodicità confrontabili con la lunghezza d'onda della luce in modo da indurre diffusione dei fotoni ad angoli elevati.

Il primo dei trattamenti preso in considerazione si basa sulla tecnica del bombardamento (o sputtering) radente da fascio ionico defoccheggiato (Ion Beam Sputtering - IBS), dapprima formando una maschera metallica (oro) auto-organizzata (stencil) e quindi proiettando le nanostrutture sul substrato di interesse (vetro). Per tale motivo il processo è chiamato Ion Projection Lithography (IPL). In parallelo, è stata sviluppata una modifica del processo, in cui l'erosione ionica è assistita da una sorgente di codeposizione di atomi (Assisted-Ion Projection Lithography A-IPL) per ottenere nanostrutture di dinamica verticale estesa oltre il valore di 200 nm. La nanostrutturazione del substrato, ottenuta con i diversi approcci, è stata caratterizzata ricorrendo a indagini di microscopia AFM analizzate in termini delle funzioni statistiche del pattern superficiale. Questo dettagliato lavoro di analisi dati ha permesso di evidenziare il ruolo di opportuni parametri sperimentali (temperatura del substrato, uso di layer di titanio di adesione) nella formazione ed amplificazione della dinamica verticale delle nanostrutture. Attraverso misure di riflettività totale integrata e light scattering sono state studiate le proprietà ottiche (antiriflesso e Haze) dei singoli campioni individuando i migliori substrati candidati alla realizzazione di dispositivi fotovoltaici prototipo.

Le celle solari a film sottile prodotte dal Centro Enea di Portici sui vetri nanostrutturati a Genova hanno fatto registrare un ampio miglioramento della efficienza quantica esterna a grandi lunghezze d'onda della luce ed un incremento della densità di corrente di corto circuito fino al 35% in più rispetto ai dispositivi equivalenti cresciuti su vetri flat.

Sono state anche prese in considerazione strade alternative all'uso dell'oro (ad esempio ricorrendo all'Al, al Cu ed al Mo) per la realizzazione della maschera stencil auto-organizzata ed anche tecniche alternative allo sputtering radente (litografia ottica interferenziale, crescita di cluster mediata da ioni) per la realizzazione di nanostrutture ad alto rapporto d'aspetto da proiettare nel substrato. I risultati ottenuti in questi approcci alternativi sono in una fase preliminare di valutazione, ma incoraggianti per gli sviluppi futuri.

1 Introduzione

Il lavoro svolto all'interno della collaborazione tra il Dipartimento di Fisica (DIFI) dell'Università di Genova ed il Centro di Ricerca ENEA di Portici si inquadra nella prospettiva di realizzare substrati nanostrutturati in grado di essere sfruttati per lo sviluppo di prototipi innovativi di dispositivi fotovoltaici. In particolare l'Università ha curato la preparazione e la caratterizzazione ottica e morfologica dei substrati, mentre in ENEA tali substrati sono stati utilizzati per la fabbricazione e la caratterizzazione di celle solari a film sottile di silicio.

L'attività di ricerca ha avuto l'obiettivo di mettere a punto tecniche di nanostrutturazione superficiale al fine di dotare i substrati di particolari funzionalità ottiche: (i) riduzione dell'intensità luminosa riflessa dalla interfaccia, mimando le interfacce bio-mimetiche ispirate alle cornee di alcuni insetti notturni [1,2]; (ii) aumento dell'intensità luminosa diffusa (scattering) ad angoli superiori di quello di incidenza, in modo da massimizzare la funzione di Haze (rapporto tra intensità diffusa e intensità totale riflessa dalla interfaccia)[3,4]. Entrambe queste funzionalità possono essere sfruttate per aumentare la raccolta fotonica delle celle solari a film sottile; in tali sistemi, infatti, l'efficienza di foto-conversione è limitata dall'alto valore dell'indice di rifrazione del semiconduttore (quindi alte perdite fotoniche per riflessione) e dal fatto che la lunghezza di assorbimento della radiazione (soprattutto a grandi lunghezze d'onda) supera il ridotto spessore del mezzo attivo.

Le funzionalità (i) e (ii) sono quindi cruciali per aumentare il numero di fotoni accoppiati nel dispositivo, riducendo quelli persi per riflessione, e per attuare meccanismi di *light trapping*, sfruttando le componenti diffuse a grandi angoli che percorrono un cammino ottico maggiore nel mezzo attivo (eventualmente si instaurano anche modi guidati) incrementando la probabilità di assorbimento del dispositivo.

Nella attività di ricerca, il gruppo del DIFI ha messo in campo la propria esperienza maturata nelle tecniche di nanostrutturazione in particolare basate sui meccanismi di auto-organizzazione delle superfici indotti da bombardamento da fascio ionico defoccheggiato (o Ion Beam Sputtering – IBS).

Nella sezione 2.1 e nelle sue sottosezioni, saranno analizzate in dettaglio le strategie sperimentali adottate al fine di ottimizzare il processo di nanostrutturazione auto-organizzato basato su IBS per ottenere substrati ad alta rugosità superficiale e con le funzionalità di anti-riflesso e light scattering richieste. Verrà in particolar modo descritta una nuova versione del processo ed i risultati ottenuti dall'uso dei substrati nanostrutturati come supporti per celle solari a film sottile di silicio depositate e caratterizzate nei laboratori dell'ENEA.

Nella sezione 2.2 e nelle sue sottosezioni, saranno presentati i risultati preliminari ottenuti seguendo approcci di nanostrutturazione alternativi a quelli già descritti.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Nanostrutturazione Auto-organizzata tramite Ion Beam Sputtering (IBS)

In ref. [5, 6] abbiamo dimostrato come sia possibile utilizzare la tecnica di IBS al fine di indurre la nanostrutturazione superficiale di un substrato sfruttando la formazione di una maschera litografica sacrificiale. Il processo, chiamato di Proiezione Ionica Litografica (IPL), è schematizzato nella parte superiore di Figura 1. Un film policristallino di oro spesso 150 nm e cresciuto per evaporazione termica è sottoposto ad un bombardamento da parte di un fascio ionico (freccette rosse in figura) defoccheggiato ad angolo di incidenza radente (80° - 82° dalla normale alla superficie). L'effetto di destabilizzazione, indotto dagli ioni, attiva fenomeni di auto-organizzazione della superficie che vedono la competizione di meccanismi di rilassamento (ad esempio diffusione atomica sia termica che indotta da ioni) e di irruvidimento (erosione ionica) superficiale. La superficie metallica evolve quindi verso la formazione di un pattern a *ripples* (ondulazioni) orientate nella direzione di propagazione del fascio ionico e con una taglia laterale che è imposta dalle caratteristiche morfologiche dei grani metallici del film di oro, quindi tipicamente nel range degli 80-100 nm. Prolungando l'esposizione al fascio ionico, per via della maggiore velocità di erosione delle valli rispetto alle creste delle ondulazioni, i ripples si disconnettono lateralmente formando una matrice di veri e propri nanofili metallici. Questa fase è indicata in Figura 1 con la lettera (a) sia nello sketch che nell'immagine di microscopia a forza atomica AFM. L'idea del processo IPL è di utilizzare il pattern così formato come una vera e propria maschera litografica.

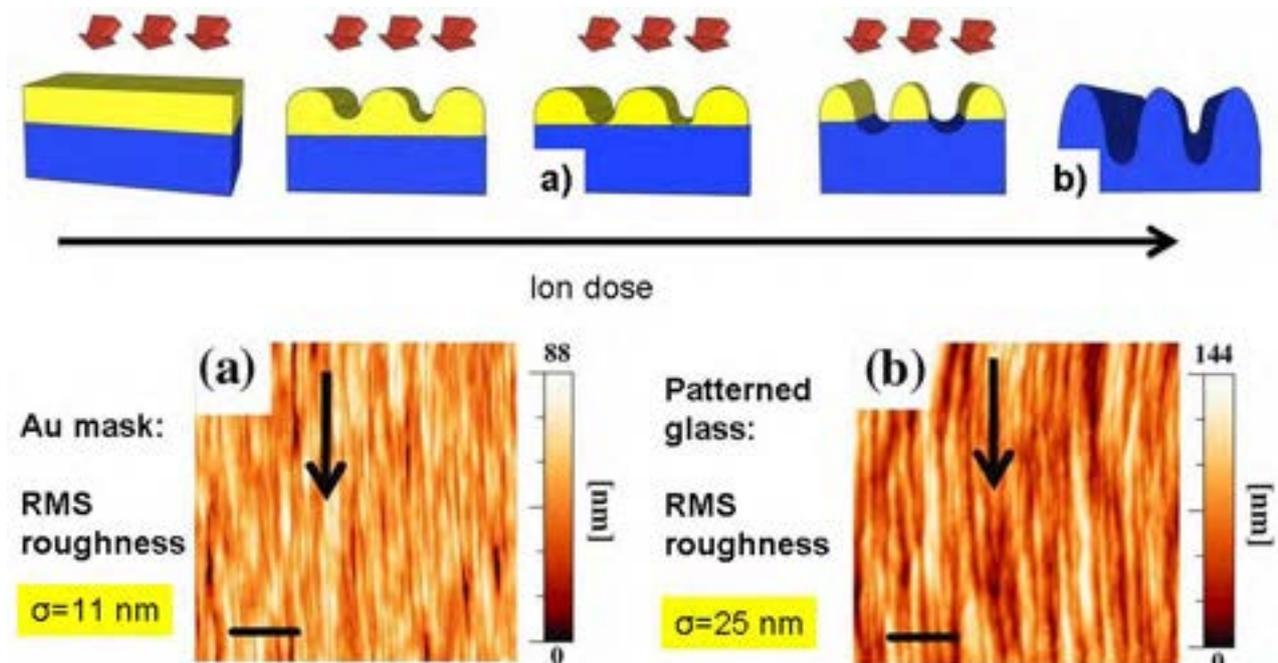


Figura 1 In alto, sketch del processo di Proiezione Ionica Litografica (IPL) in funzione della dose ionica. In basso (a) topografia AFM della maschera di oro, (b) topografia AFM del vetro nanostrutturato alla fine del processo.

Da questo punto in avanti, l'esposizione del sistema al fascio ionico avverrà non solo sul metallo di cui sono composti i nanofili ma anche sul substrato nelle regioni tra i nanofili stessi. Nel caso il materiale del substrato sia un dielettrico (vetro, ad esempio) [5] o un semiconduttore (Silicio, Arsenurio di Gallio, ecc..) [6,7], la resa di sputtering (numero di atomi rimossi per ogni ione incidente) è superiore a quella del

metallo, pertanto, il substrato verrà eroso più velocemente. Alla completa rimozione del metallo dalla superficie, pannelli (b) nel disegno e nell'immagine AFM, la superficie del substrato (vetro in questo caso) avrà subito una *proiezione* delle corrugazioni inizialmente presenti nell'oro, ma con una dinamica verticale amplificata dalla differenza delle velocità di erosione del vetro e della maschera metallica.

Questo può essere verificato facilmente osservando le immagini AFM di Figura 1, e quantitativamente paragonandone i valori delle scale laterali e della rugosità superficiale rms (σ). Si vede come la dinamica verticale passa dagli 88 nm del pannello (a) (maschera di oro) ai 144 nm del pannello (b) con corrispondente duplicazione del valore di rugosità rms che passa da circa 11 nm per l'oro a 25 nm per il vetro.

2.1.1 Proiezione Ionica Litografica (IPL) e Proiezione Ionica Litografica Assistita (A-IPL)

Al fine di ottenere funzionalità ottiche antiriflesso e light scattering, la dinamica verticale delle nanostrutture prodotte nel vetro deve essere aumentata fino ad una frazione significativa della lunghezza d'onda della luce [1,3,8].

Appare chiaro che, nel processo di nanostrutturazione IPL, il fattore di amplificazione della dinamica verticale delle nanostrutture è una funzione della dose ionica a cui è sottoposta la maschera stencil auto-organizzata. In altre parole, l'amplificazione dipende dal tempo in cui il sistema è fuori dall'equilibrio a causa della presenza della maschera metallica. Per tale motivo, abbiamo studiato la possibilità di prolungare la vita dell'array di nanofili metallici ricorrendo a diversi approcci.

Il primo approccio è stato aumentare il valore dello spessore del film sacrificale di oro da 150 a 300 nm.

In Figura 2 è riportata la topografia AFM della maschera di oro ottenuta a partire da un film di spessore iniziale pari a 300 nm. Come si può notare dal profilo topografico riportato a destra, il processo riesce ad amplificare le nanostrutture metalliche rispetto al processo IPL standard. Tuttavia misure di riflettività ottica integrata e di Haze (dati non riportati) sul substrato di vetro, dopo il processo IPL, non hanno mostrato significative variazioni delle proprietà ottiche rispetto ad un vetro ottenuto tramite IPL standard (usando una maschera di Au di spessore iniziale pari a 150 nm).

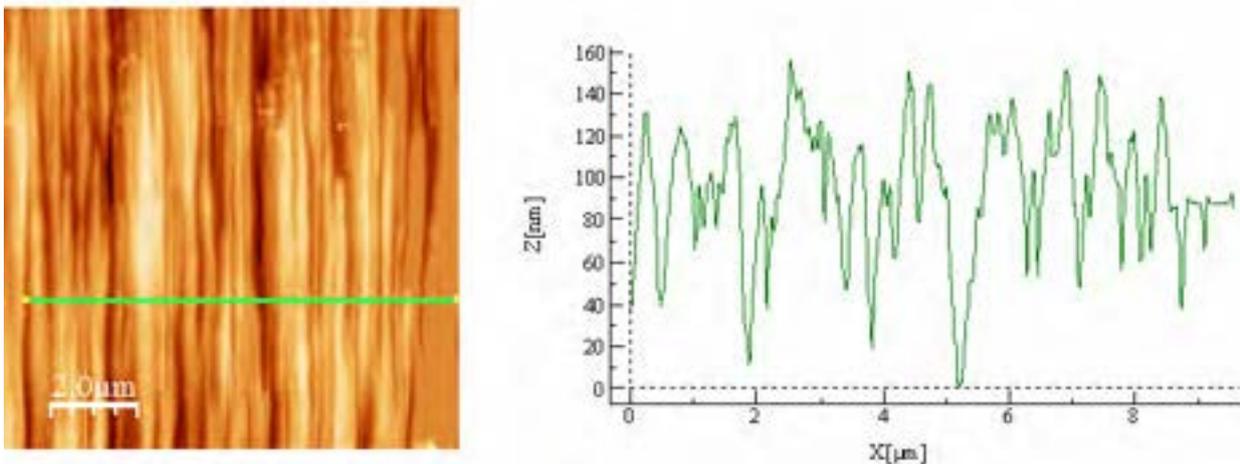


Figura 2 Topografia AFM e profilo di riga di un vetro nanostrutturato tramite IPL partendo da un film di oro di spessore di 300 nm.

Per questo motivo, abbiamo messo a punto una nuova versione del processo di IPL basata su una deposizione metallica contemporanea al bombardamento ionico della superficie di oro, abbiamo chiamato questo processo Proiezione Ionica Litografica Assistita (A-IPL) [8]. Più in dettaglio, la procedura prevede che una volta ottenuta la formazione della maschera auto-organizzata di nanofili di oro, alla dose ionica F_1 , la sorgente di atomi di oro venga riattivata fornendo un flusso metallico di deposizione pari a quello di

erosione (circa 1.3 nm/min) [8]. In questo processo, i nanofili metallici, che costituiscono la maschera auto-organizzata, si comportano come centri di nucleazione preferenziale per gli atomi di oro che raggiungono il substrato permettendo una maggiore erosione selettiva delle valli di vetro. Il processo di “co-deposizione” viene prolungato fino al raggiungimento di una dose ionica pari a 3.6×10^{18} ioni/cm², superata la quale il flusso metallico viene interrotto ed il campione continua ad essere sottoposto alla sola azione erosiva degli ioni fino alla completa rimozione dell’oro residuo, che avviene ad una dose ionica totale pari a $F_3 = 10^{19}$ ioni/cm². In Figura 3 sono riportate le immagini topografiche AFM di substrati di vetro nanostrutturati tramite il processo di IPL, Figura 3 (a), e A-IPL, Figura 3 (b). Dal confronto delle scale di colori laterali relative all’altezza delle nanostrutture, si riesce chiaramente a notare come il processo di A-IPL sia efficace nell’espandere la dinamica verticale delle strutture che arriva fino a 248 nm. La rugosità superficiale RMS passa dai 25 nm relativi all’immagine (a) ai 34 nm dell’immagine (b).

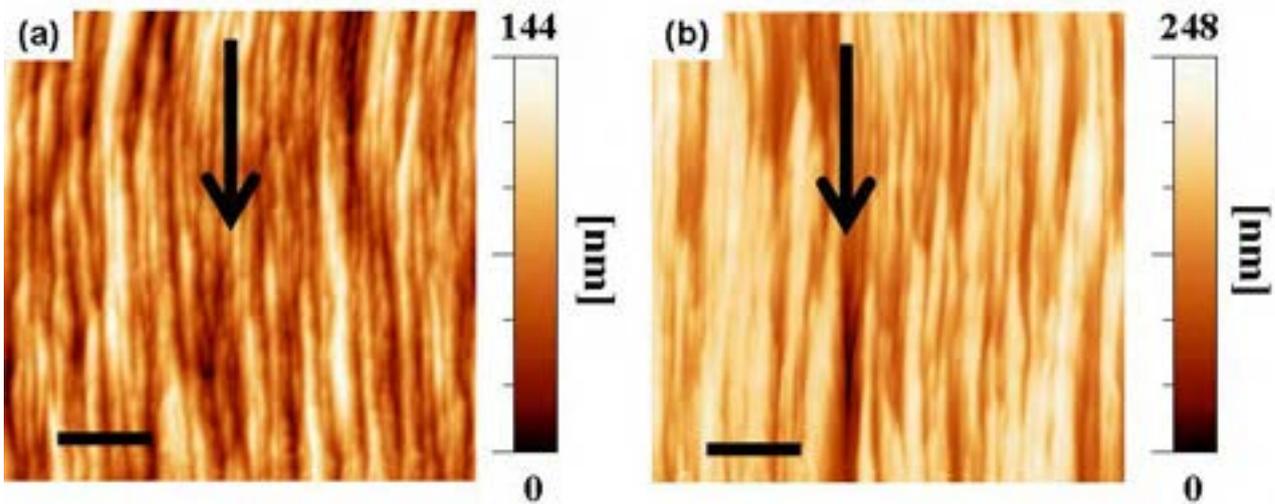


Figura 3 a) Vetro nanostrutturato tramite il processo di IPL standard. b) Vetro nanostrutturato tramite il processo di A-IPL ad una temperatura di 300 K. Le frecce nere indicano la direzione del fascio ionico, le barre laterali sono pari ad 1 micrometro.

Tuttavia, come precedentemente discusso per il campione nanostrutturato tramite IPL partendo da uno spessore del film di oro pari a 300 nm, tali valori di rugosità superficiale non sono sufficienti per indurre significative funzionalità anti-riflesso e light scattering.

Uno dei fattori principali che limita l’efficacia del processo di A-IPL è connesso al fatto che parte degli atomi metallici provenienti dal flusso di evaporazione vengono rimossi dagli ioni prima di essere incorporati nelle nanostrutture metalliche (in particolare modo questo avviene per quegli atomi che si trovano nelle valli di vetro). Per questo motivo, al fine di favorire il trasporto degli atomi di Au dalle regioni di vetro verso i nanofili, abbiamo attivato i processi di diffusione termica degli atomi di oro effettuando l’esperimento di A-IPL a temperatura di 700 K.

L’efficacia di questo approccio è dimostrata dalla indagine AFM riportata in Figura 4 (a), dove si evidenzia chiaramente l’amplificazione della dinamica verticale fino a 700 nm, che corrisponde ad un valore di rugosità rms pari a 140 nm. Tuttavia, quello che si può osservare paragonando le topografie riportate in Figura 3 e 4 (a) è che il processo di A-IPL ad alte temperature induce non solo una amplificazione verticale delle strutture, ma anche un aumento della taglia laterale delle corrugazioni (coarsening delle nanostrutture con taglia laterale più piccola). Questo comportamento è stato interpretato considerando il ruolo di fenomeni di de-wetting termico della maschera auto-organizzata che porta ad esporre porzioni più ampie del substrato in vetro alla azione

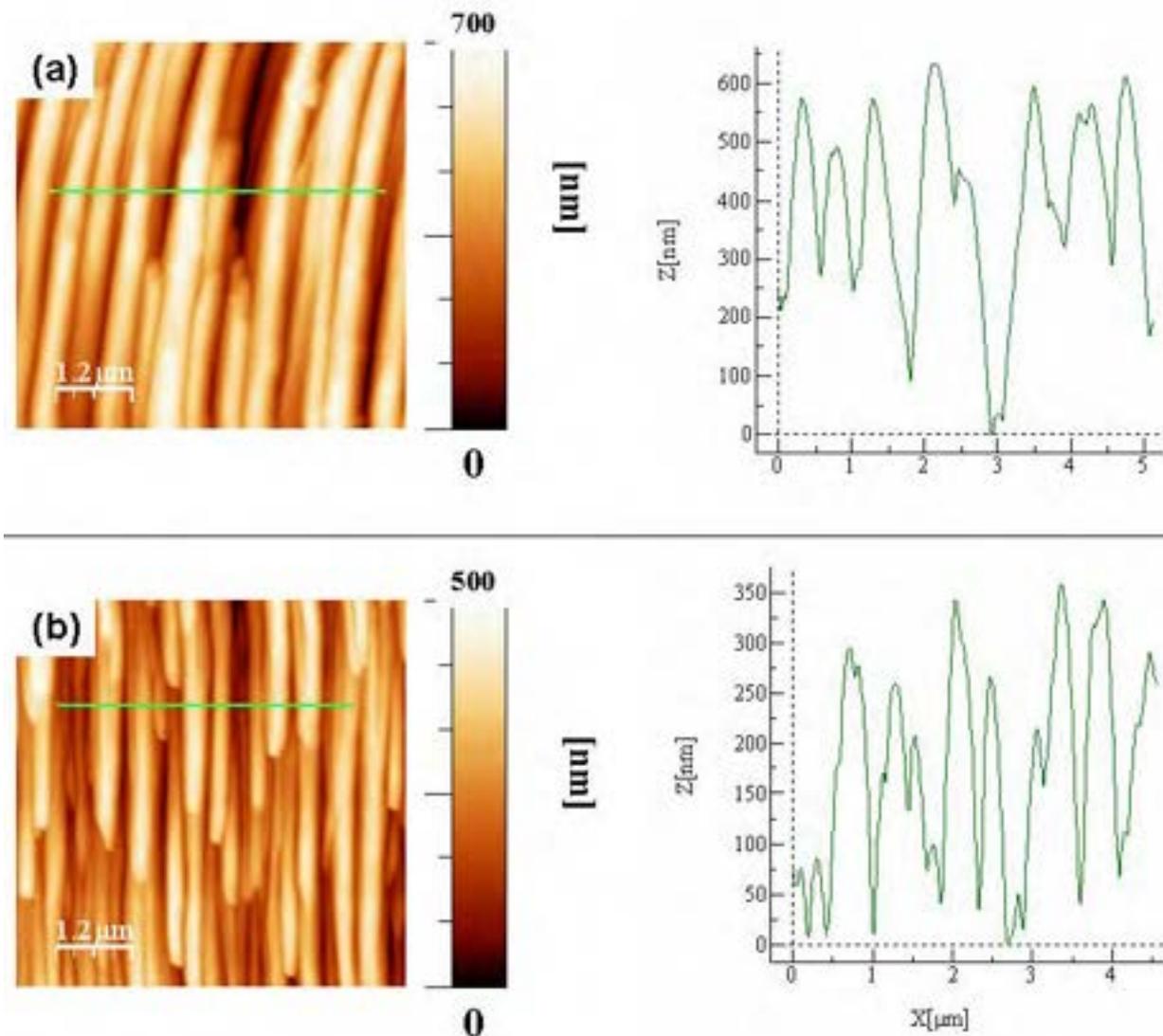


Figura 4 (a) Topografia AFM e profilo di riga di un vetro nanostrutturato tramite A-IPL ad alta temperatura (700 K). (b) Topografia AFM e profilo di riga di un vetro nanostrutturato tramite A-IPL ad alta temperatura (700 K) con l'introduzione di un layer di titanio tra il vetro e l'oro.

erosiva del fascio ionico. In conseguenza all'aumento della taglia laterale delle nanostrutture al di sopra del limite diffrattivo, l'effetto anti-riflesso "moth eye" diviene meno importante e si manifestano invece fenomeni di diffusione a largo angolo nel range della radiazione visibile e vicino infrarosso

Per contrastare il fenomeno di de-wetting indotto dalle alte temperature si è studiata la possibilità di introdurre un layer di titanio (spessore 1 nm) depositato tra il substrato di vetro ed il film di oro [9]. In Figura 4 (b) è riportata la topografia AFM di un vetro nanostrutturato in presenza del layer di adesione in Ti. Da un confronto visivo con la topografia 4 (a) si nota chiaramente che l'effetto di contrasto del de-wetting da parte del titanio è efficace. Le nanostrutture infatti presentano una taglia laterale inferiore a quella delle analoghe strutture prodotte in assenza di titanio, come quantitativamente confermato dall'analisi delle funzioni statistiche dell'immagine. La lunghezza di correlazione laterale, ricavata dalla funzione di autocorrelazione delle altezze (dati non riportati) [8], si riduce da valori intorno a 200 nm relativi alla Figura 4 (a) sino ai 150 nm della Figura 4 (b) in presenza di titanio. Parallelamente, si registra una significativa riduzione della dinamica verticale che scende a valori attorno a 500 nm a cui corrisponde una rugosità rms di circa 85 nm.

Al fine di valutare le potenzialità dei substrati nanostrutturati come supporti per dispositivi fotovoltaici prototipo, abbiamo caratterizzato i campioni dal punto di vista delle proprietà ottiche. In particolare misurando lo spettro di riflessione totale integrata e la efficienza di scattering (Haze) dell'interfaccia trattata.

In accordo con le osservazioni morfologiche, gli spettri ottici evidenziano che le superfici nanostrutturate riducono le perdite per riflessione all'interfaccia rispetto alla superficie di un vetro liscio. In Figura 5 (a) sono riportati gli spettri di riflettività totale integrata dei campioni ottenuti tramite A-IPL con l'uso del layer di titanio (traccia rossa) e senza (traccia verde). Al fine di evidenziare la riduzione di riflettività, gli spettri sono normalizzati alla riflettività di un vetro liscio. È interessante notare che la riduzione della taglia laterale indotta dall'uso di un layer di adesione di titanio, favorisce l'effetto anti-riflesso anche a lunghezze d'onda della luce più piccole (in quanto il limite sub-diffrattivo scala con la taglia delle strutture).

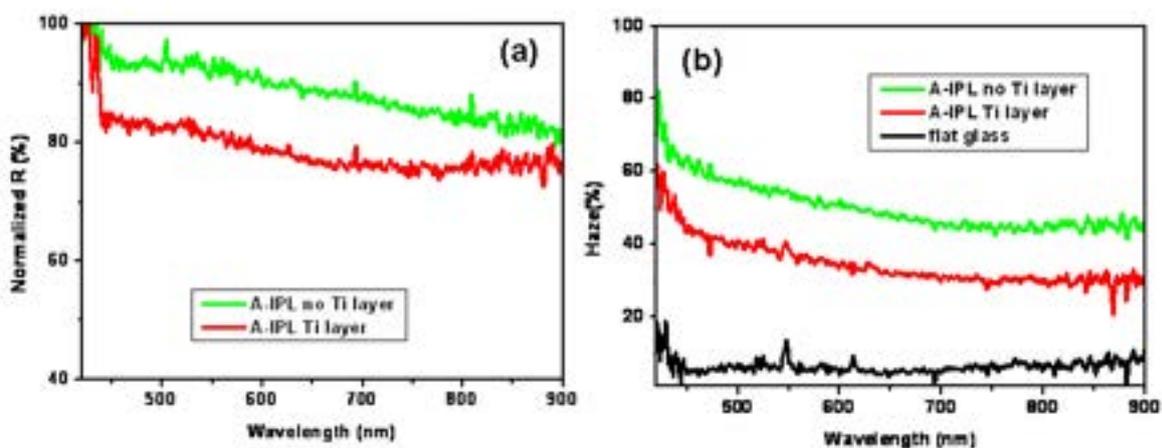


Figura 5 (a) Riflettività totale integrata normalizzata al valore del vetro liscio dei substrati nanostrutturati tramite A-IPL con (traccia rossa) e senza (traccia verde) l'introduzione di un layer di titanio tra vetro e oro. (b) Funzione di Haze dei campioni nanostrutturati e del vetro liscio (traccia nera), lo schema dei colori è lo stesso del pannello precedente.

Al contrario dell'effetto anti-riflesso, la funzione di Haze (riflettività diffusa) risulta amplificata per il campione ottenuto senza l'introduzione del layer di Titanio, in quanto l'efficienza di scattering aumenta quando la taglia laterale delle nanostrutture diventa paragonabile con la lunghezza d'onda della luce e la dinamica verticale cresce. Le funzioni di Haze sono riportate in Figura 5 (b): la traccia verde corrispondente al vetro nanostrutturato senza l'uso del titanio presenta un haze superiore al 50% su tutto l'intervallo spettrale, la traccia rossa riferita al campione con layer di adesione in titanio presenta un haze inferiore pari a circa 35-40%. La traccia nera infine è riferita al vetro liscio e presenta un Haze dell'ordine del 5% (da ritenersi come il valore di riferimento inferiore del setup di misura utilizzato).

2.1.2 Applicazione a celle solari a film sottile

I substrati funzionalizzati tramite il processo di A-IPL ad alta temperatura sono stati usati come supporto di celle solari prototipo realizzate dal Centro Ricerche ENEA di Portici [8]. Sui substrati è stato depositato mediante sputtering un film di circa 700 nm di ZnO drogato alluminio con la funzione di ossido trasparente e conduttivo. La parte attiva del dispositivo è costituito da una giunzione p-i-n di silicio amorfo. Il dispositivo è completato con un contatto metallico posteriore realizzato in Ag. Il processo di fabbricazione dei dispositivi è stato opportunamente adattato alle morfologie dei substrati sviluppati. Nel medesimo run di crescita sono state realizzate le giunzioni p-i-n in silicio amorfo supportate sui substrati nanostrutturati e su substrati non trattati al fine di paragonare le caratteristiche elettriche e la risposta spettrale dei diversi

dispositivi. Dal confronto delle efficienze quantiche esterne (EQE) riportate in Figura 6, si può facilmente notare come sull'intero range spettrale i dispositivi supportati dai substrati nanostrutturati (curva rossa e verde) siano più efficienti del dispositivo realizzato su vetro standard (curva nera). Questo è confermato anche in termini della densità di corrente di corto-circuito (J_{sc}) che, rispetto alla cella su liscio, ha un incremento di circa il 20% nel dispositivo con substrato ottenuto per A-IPL con l'introduzione dello strato di Titanio, e di circa il 35 % utilizzando il substrato nanostrutturato per A-IPL senza l'uso del titanio. Ricordando le funzionalità ottiche esibite dai due substrati e osservando che sia in termini di corrente di corto-circuito che in termini di EQE le caratteristiche del dispositivo cresciuto sul substrato nanostrutturato tramite A-IPL (senza l'uso del titanio) sono in assoluto le migliori, possiamo affermare che l'incremento delle prestazioni in tali dispositivi a film sottile è essenzialmente legato ad effetti di light trapping nel dispositivo dovuti all'alta efficienza di scattering dell'interfaccia nanostrutturata piuttosto che ad un incremento della raccolta fotonica dovuto agli effetti anti-riflesso. La correlazione delle caratteristiche elettriche dei dispositivi unita a quella microscopica della superficie dei substrati utilizzati ha inoltre permesso di individuare il possibile ruolo della morfologia delle nanostrutture in presenza di malfunzionamenti in alcuni dispositivi. Abbiamo per esempio riscontrato che nanostrutture con elevata curvatura locale (in corrispondenza dell'apice) presentano una probabilità più alta di manifestare basse resistenze di shunt. Queste osservazioni preliminari andranno validate nel corso dei prossimi esperimenti realizzando campioni che a parità di rugosità e lunghezza di correlazione, presentino una curvatura controllata.

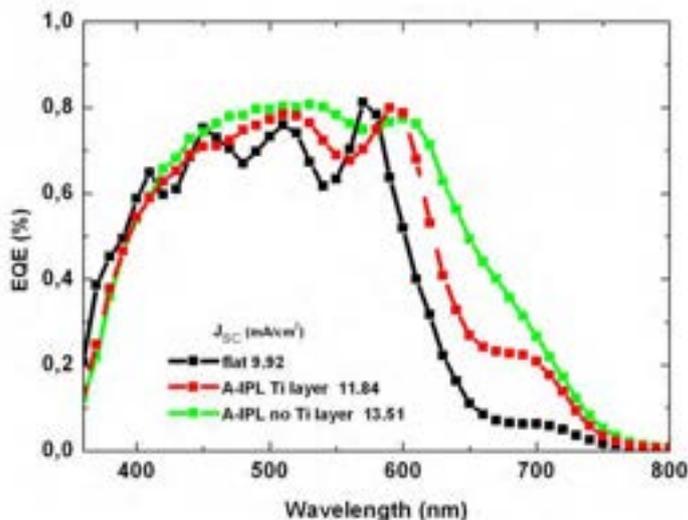


Figura 6 Confronto delle Efficienze Quantiche Esterne (EQE) tra i dispositivi prototipo e quelli standard.

2.2 Altri approcci

In questa sezione verranno analizzati alcuni dei risultati preliminari ottenuti nella parte di attività di ricerca dedicata alla messa a punto di approcci innovativi per la nanostrutturazione dei substrati.

I diversi approcci che verranno descritti hanno fornito indicazioni incoraggianti per sviluppi futuri dell'attività di ricerca.

2.2.1 Realizzazione della maschera stencil su metalli alternativi

E' stata studiata l'applicabilità del processo IPL con utilizzo di maschere stencil auto-organizzate ottenute a partire da film metallici a basso costo alternativi all'oro (e.g. Al, Cu, Mo). Film di Alluminio, Rame e Molibdeno sono stati depositati su substrati di vetro sodalime commerciale ricorrendo alle tecniche di sputter deposition e magnetron sputtering a Radio Frequenze (RF) presso i laboratori di Genova. L'Al ed il Cu sono risultati buoni candidati per la formazione di maschere per IPL, a differenza dei film in Mo che presentano una scarsa tendenza a formare nanostrutture quando irraggiati dal fascio ionico. In Figura 7 è riportata la topografia AFM della maschera stencil ottenuta sottoponendo un film di Al spesso 150 nm allo sputtering radente fino ad una dose ionica F_1 come nel caso dell'Au. In analogia al film di oro, l'alluminio mostra la tendenza ad auto-organizzarsi in nanostrutture orientate nella direzione del fascio ionico sulla scala del micron, la taglia laterale delle nanostrutture risulta in questo caso ridotta rispetto al caso dell'Au. Questo è dovuto alla differente tecnica di crescita del film metallico, il processo di deposizione mediante sputtering, infatti, porta alla formazione di un film composto da grani metallici di diametro tipicamente inferiore rispetto ai grani cresciuti tramite evaporazione termica. In vista del processo IPL, il risultato ottenuto è incoraggiante dal momento che la rugosità superficiale rms ($\sigma=19$ nm) e la dinamica verticale della maschera di alluminio risulta essere superiore a quella dell'oro (si confronti topografia in Figura 7 con quella in Figura 1 (a)).

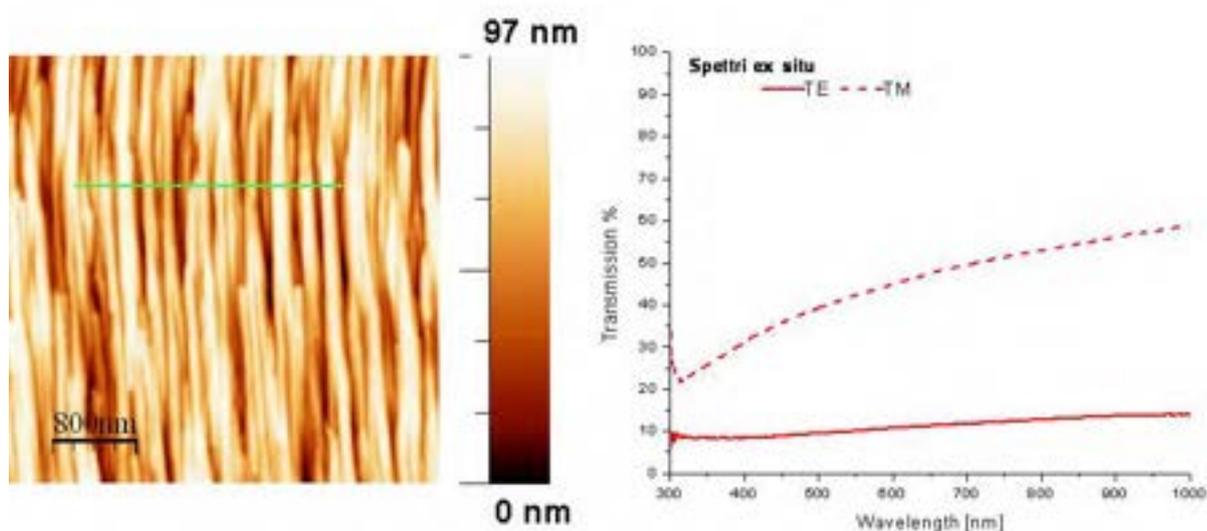


Figura 7 Topografia AFM della maschera auto-organizzata prodotta utilizzando un film di Al. A destra, spettri ottici in trasmissione per due polarizzazioni lineari TE (campo elettrico parallelo alle nanostrutture), TM (campo elettrico ortogonale alle nanostrutture).

In Figura 7 sono riportati gli spettri ottici in trasmissione ottenuti illuminando il campione con due polarizzazioni lineari ortogonali. Si può notare un forte dichroismo ottico su un ampio range spettrale per polarizzazione TE (radiazione con campo elettrico oscillante nella direzione dell'asse delle nanostrutture) e TM (radiazione con campo elettrico oscillante ortogonalmente alle nanostrutture). Tale risposta ottica è estremamente interessante in vista di applicazioni pratiche come, ad esempio, la realizzazione di filtri o specchi dichroici.

2.2.2 Array bidimensionali di cluster metallici formati tramite litografia da nanosfere

Allo scopo di incrementare la cattura fotonica (riduzione delle perdite per riflessione ed aumento dello scattering) per fotoni di polarizzazione isotropa, si propone l'utilizzo di interfacce nanostrutturate con reticoli 2D di nano-coni. A questo scopo si sono sfruttati approcci basati sull'utilizzo di maschere litografiche costituite da monostrati compatti di nanosfere polimeriche [10]. Monostrati di nanosfere commerciali di

polistirene sono stati formati sulla superficie di vetri standard (sodalime) sfruttando i processi di self-assembling che si instaurano all'interfaccia liquido/aria quando alcune gocce della soluzione contenente le nanosfere vengono disperse in un liquido (ad esempio acqua).

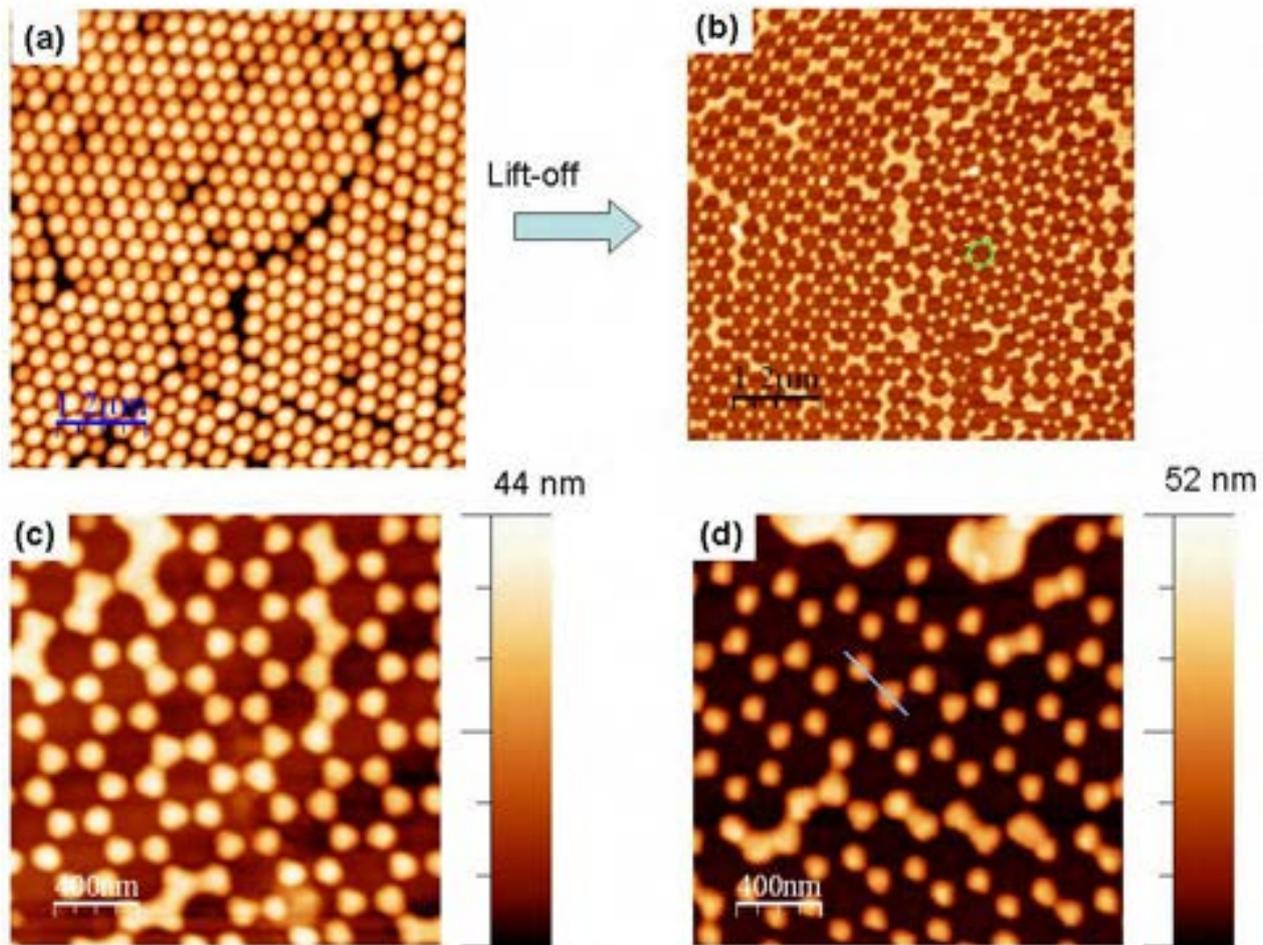


Figura 8 (a) Monostrato auto-assemblato di nanosfere di polistirene ricoperte da 30 nm di oro. (b) Rimozione delle nanosfere tramite tecnica di "lift-off". (c) Immagine AFM ad alta risoluzione dei cluster di oro in seguito alla rimozione delle nanosfere. (d) Immagine AFM ad alta risoluzione dei cluster di oro in seguito al processo di annealing termico.

Successivamente alla formazione del mono-strato sul substrato abbiamo sottoposto il campione ad una evaporazione termica ad incidenza normale di 30 nm di oro in condizioni di ultra alto vuoto, Figura 8 (a). Lo scopo di questa procedura è quello di utilizzare il pattern autoassemblato di nanosfere come una maschera per la formazione di cluster metallici spazialmente ordinati sulla superficie del vetro. Per tale motivo, una volta depositato il metallo abbiamo proceduto alla rimozione delle nanosfere polimeriche tramite la tecnica di lift-off utilizzando un nastro adesivo. Come si può osservare dall'immagine 8 (b) ed in maniera più particolareggiata in Figura 8 (c), le nanosfere ricoperte dall'oro sono state rimosse dai propri siti al contrario del metallo depositato negli spazi interstiziali del pattern che riproduce la disposizione spaziale a cella esagonale del monostrato originario seppure siano presenti zone difettive dovute a dislocazioni o difetti nello strato auto-assemblato di nanosfere. Gli interessi per questo tipo di strutture sono molteplici, a partire dalla presenza di risonanze plasmoniche localizzate nell'intervallo di frequenze del visibile e vicino infrarosso [10]. In vista degli sviluppi futuri, non ci soffermeremo oltre sulla caratterizzazione delle proprietà plasmoniche, sebbene siano di interesse anche in campo del fotovoltaico [11]. Obiettivo principale sarà invece quello di utilizzare i nanocluster metallici come una maschera sacrificale al fine di proiettare nanostrutture ad alto rapporto d'aspetto nel substrato attraverso ad esempio la tecnica del

Reactive Ion Etching (RIE) o dell’Ion Beam Sputtering (IBS). Per tale motivo gli sforzi maggiori sono stati dedicati allo studio di varianti della tecnica IPL che consentano di amplificare la dinamica verticale delle nanostrutture metalliche che formano la maschera. Una possibile strada da seguire è per esempio il ricorso a cicli di annealing termico del sistema. In Figura 8(d), ad esempio, si può notare come un lieve incremento della dinamica verticale (52 nm da confrontare con i 44 nm di Figura 8 (c)) sia stato ottenuto semplicemente portando il sistema ad una temperatura di 570 K rendendo possibile l’attivazione di fenomeni di de-wetting in grado di modificare (aumentare) il rapporto d’aspetto dei cluster metallici.

2.2.3 Crescita guidata di nanocluster di rame su vetro.

Come anticipato nel paragrafo 2.2.1 allo scopo di ottenere un efficiente intrappolamento della radiazione per tutte le polarizzazioni dei fotoni incidenti, si è studiata la realizzazione di nanostrutture del substrato in vetro con una periodicità isotropa. In questo paragrafo descriveremo un approccio alternativo a quello descritto nella sottosezione 2.2.1, per formare una maschera per litografia IPL costituita da una matrice 2-dimensionale di nanocluster metallici organizzati sulla superficie di un substrato di vetro.

In questo caso abbiamo formato la matrice di cluster ricorrendo ad agglomerazione termica di un film sottile di rame supportato da un vetro sodalime commerciale mantenuto alla temperatura di 700 K. Quindi abbiamo effettuato una serie di cicli in cui ad una evaporazione termica di atomi di rame abbiamo fatto seguire un bombardamento da fascio ionico del campione ad incidenza normale.

Come si può vedere dall’immagine topografica di Figura 9, la fase di bombardamento ionico impedisce la nucleazione omogenea del film metallico sull’intera area superficiale del campione. Sotto l’azione del fascio ionico e dell’alta temperatura, infatti, vengono attivati meccanismi di diffusione superficiale del metallo verso i cluster già formati con conseguente aumento della velocità di crescita dei cluster rispetto alle zone limitrofe. In queste condizioni si ha quindi l’erosione del substrato in vetro intorno al cluster di Cu, mentre al di sotto del cluster metallico il vetro non viene eroso formando una strutturazione del substrato a nanoconi. Per ottenere significativi effetti antiriflesso di tipo “moth-eye” sarebbe necessario proseguire con il processo sino a quando vengono raggiunte dinamiche verticali dell’ordine del centinaio di nm o oltre. Particolarmente significativo, per la scalabilità del processo, risulta il fatto che la formazione delle strutture si ottenga in corrispondenza di dosi ioniche di poche decine di secondi.

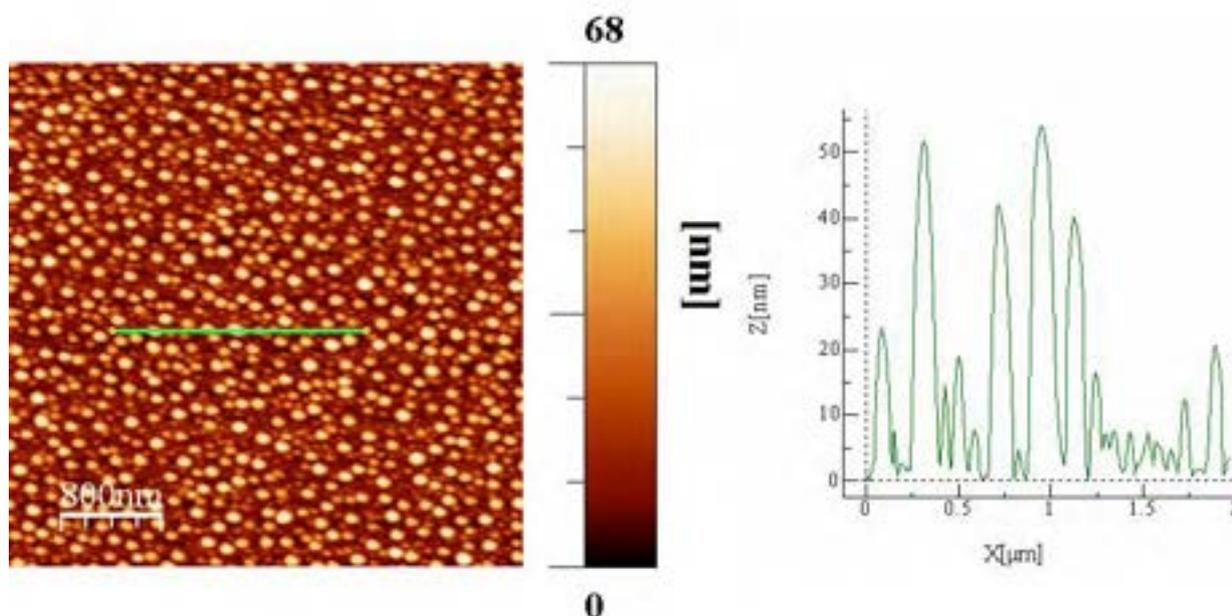


Figura 8 Formazione di nanoconi su substrato di vetro tramite litografia IPL guidata da maschere a nanocluster di rame su vetro.

2.2.4 Litografia interferenziale: Vetro e Silicio

All'interno dell'attività di ricerca, abbiamo inoltre condotto studi preliminari sulla possibilità di utilizzare la tecnica di Litografia ad Interferenza (IL) per la realizzazione di nanostrutture periodiche nei substrati di vetro. La tecnica IL richiede tipicamente l'utilizzo di strumenti ottici (laser ed ottiche) di costo elevato, nel nostro caso, invece, abbiamo utilizzato un nuovo setup ottico a basso costo basato su di un laser a diodo alla lunghezza d'onda di 405 nm. Il fascio laser, diffratto da un pinhole dell'apertura di 50 micron, interferisce dopo un percorso di circa 30 cm con la parte di fascio riflessa da uno specchio (configurazione litografica alla Lloyd - LIL), Figura 10 (a) [12]. Tale setup consente la realizzazione di aree nanostrutturate dell'ordine del cm² compatibile con le dimensioni caratteristiche delle celle fotovoltaiche.

Nello studio preliminare, ci siamo occupati di ottimizzare il processo di deposizione del film di foto-resist su di un substrato di vetro attraverso la tecnica di spin-coating. In tale fase è stato necessario stabilire i giusti parametri di velocità e tempo di rotazione dello spin-coater al fine di ottenere uno strato di resist omogeneo e dello spessore adeguato nonché di stabilire la giusta temperatura e durata della fase di indurimento a caldo (soft-baking).

Successivamente abbiamo svolto esperimenti di calibrazione necessari a stabilire l'adeguato tempo di esposizione luminosa del resist che dipende dal coefficiente di assorbimento del materiale alla lunghezza d'onda della radiazione laser e dall'intensità incidente. Questa fase di calibrazione risulta essere particolarmente delicata in quanto una esposizione troppo breve porta ad impressionare parzialmente il resist, al contrario una esposizione troppo lunga può generare scattering della luce all'interno dello strato di resist con conseguente perdita di risoluzione nella definizione delle nanostrutture. La Figura 10 (b) mostra alcuni dei risultati ottenuti in via preliminare in uno strato di resist supportato da un vetro sodalime commerciale, l'interferenza del fascio laser ha permesso di realizzare un reticolo unidimensionale di periodicità attorno ai 300 nm e altezza picco-valle delle nanostrutture nel range dei 50-70 nm. La Figura 11 dimostra come la formazione del pattern risulti omogenea su una scala di 20 μm x 20 μm, in questo caso lo strato di resist è supportato da un wafer di silicio cristallino. Le nanostrutture prodotte nello strato di resist saranno in seguito utilizzate come (i) una maschera sacrificale per trasferire il pattern nel substrato di interesse tramite Reactive Ion Etching (RIE) o Ion Beam Sputtering (IBS); (ii) per il confinamento di nanoparticelle metalliche con proprietà plasmoniche il cui interesse nel campo delle applicazioni fotovoltaiche è di stretta attualità.

Un altro aspetto interessante della tecnica LIL è la semplicità con cui si possono ottenere nanostrutture ordinate con periodicità bidimensionale (2D): sarà sufficiente sottoporre il campione ad esposizioni multiple variandone di volta in volta l'orientazione spaziale rispetto alle frange di interferenza. Come già evidenziato in precedenza reticoli 2D di nano-coni sono oggetto di studio sia sperimentale che teorico in quanto permettono di ottenere una elevata riduzione della riflettività dell'interfaccia in maniera indipendente dalla polarizzazione della luce incidente.

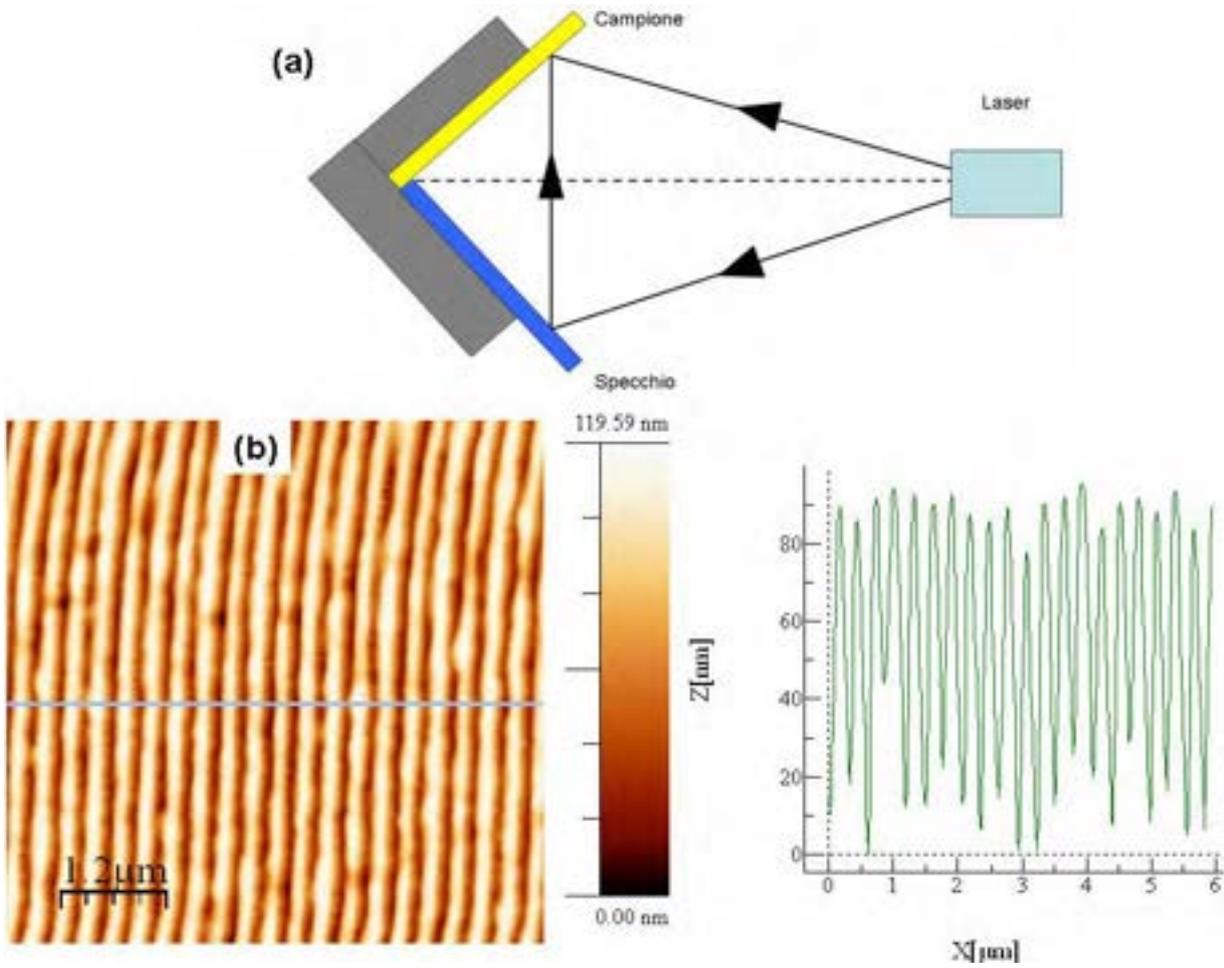


Figura 9 (a) Configurazione alla Lloyd del setup di litografia interferenziale; (b) reticolo unidimensionale ottenuto dall'esposizione di un film di foto-resist al pattern interferenziale.

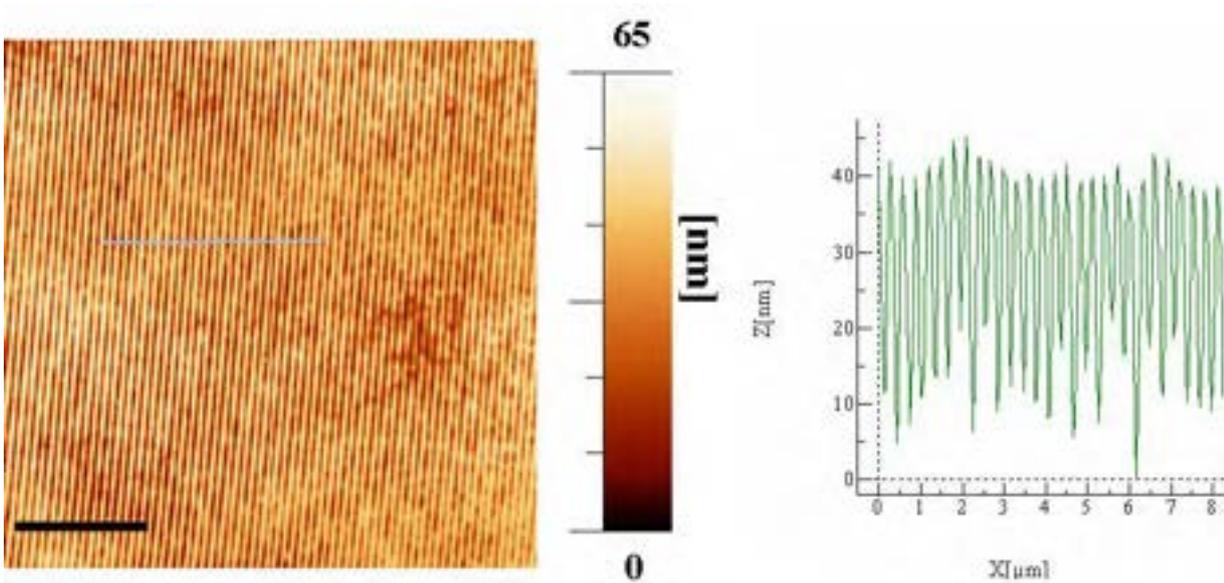


Figura 10 Topografia AFM del pattern ottenuto tramite litografia interferenziale in resist supportato da un substrato di silicio. La dimensione dell'immagine è $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, la barra laterale nera è di $5 \mu\text{m}$. A destra, scala di colori rappresentante la dinamica verticale. Profilo topografico ottenuto lungo la linea azzurra visibile nell'immagine AFM.

3 Conclusioni

In questo report sono stati sintetizzati i risultati ottenuti all'interno della collaborazione tra il Dipartimento di Fisica dell'Università di Genova ed il Centro Ricerche Enea di Portici nell'anno 2012-2013.

L'obiettivo prefisso dall'unità di ricerca di Genova prevedeva lo studio e l'ottimizzazione di alcuni processi di nanostrutturazione di substrati di interesse nel settore fotovoltaico, allo scopo di modificarne le funzionalità ottiche, dando luogo ad un fenomeno di intrappolamento della radiazione nel dispositivo. Queste caratteristiche suscitano infatti un grande interesse per la possibilità di incrementare le performance delle celle solari a film sottile (*photon harvesting e light trapping*). In questo contesto, l'unità di Genova ha messo a punto processi di nanostrutturazione (Ion Projection Lithography (IPL) e Assisted-Ion Projection Lithography (A-IPL)) basati sulla tecnica del bombardamento (o sputtering) radente da fascio ionico de-foccheggiato (Ion Beam Sputtering - IBS) di un film di oro. Tramite indagini di microscopia AFM e misure di riflettività totale integrata e light scattering, è stato dimostrato come tali processi sono efficaci nel nanostrutturare substrati di natura differente (vetro, semiconduttori, ossidi conduttori trasparenti) e consentono di indurre proprietà ottiche (antiriflesso e Haze). Le potenzialità dei substrati nanostrutturati in campo fotovoltaico sono state dimostrate procedendo alla realizzazione di celle solari a film sottile di silicio che hanno mostrato una migliore risposta spettrale rispetto ai dispositivi di riferimento.

Si evidenzia infine che la maschera stencil formata da nanofili d'oro che si ottiene durante le prime fasi dei processi IPL e A-IPL, possiede di per se caratteristiche fisiche estremamente attraenti. Essa è composta da un array di nanofili di oro la cui bassa resistenza elettrica longitudinale (1 Ohm/sq) e l'alta trasparenza ottica li rende competitivi con i migliori TCO per la realizzazione di nanoelettrodi trasparenti [13,14,15]. In aggiunta, tali nanostrutture supportano risonanze plasmoniche localizzate (LSP) che li rendono interessanti per applicazioni di photon harvesting nel campo fotovoltaico e nella bio-sensoristica [10].

Alcuni possibili miglioramenti sperimentali da attuare nei processi IPL e A-IPL sono allo stato attuale in fase di valutazione e allo stesso tempo esistono incoraggianti risultati preliminari in approcci alternativi che prevedono l'uso di metalli diversi dall'oro (ad esempio Al, Cu) o tecniche alternative (litografia ottica interferenziale, crescita di cluster mediata da ioni) per la realizzazione di nanostrutture ad alto rapporto d'aspetto.

4 Riferimenti bibliografici (in neretto lavori con acknowledgment al progetto)

- [1] P. Vukusic and J.R.Sambles "Photonic structures in biology" Nature 424, 852 (2003)
- [2] Boden, S.A. and Bagnall, D.M. (2008) "Tunable reflection minima of nanostructured antireflective surfaces." Appl. Phys. Lett. 93, 133108-133110 .
- [3] C.Battaglia et al. "Nanomoulding of transparent zinc oxide electrodes for efficient light trapping in solar cells " Nature 5, 535 (2011)
- [4] A.Naqavi et al. "Understanding of photocurrent enhancement in real thin film solar cells: towards optimal one-dimensional gratings" Optics Express 19, 128 (2010).
- [5] **D. Chiappe, A. Toma, Z. Zhang, C. Boragno, F. Buatier de Mongeot, "Amplified Nanopatterning by Self-Organised Shadow Mask Ion Lithography" Applied Physics Letters , 97, 053102 (2010)**
- [6] **Z. Q. Zhang, D. Chiappe, A. Toma, C. Boragno, J. D. Guo, E. G. Wang, F. Buatier de Mongeot , "GaAs nanostructuring by self-organized stencil mask ion lithography" Journal of Applied Physics, 110, 114321 (2011)**
- [7] **C.Martella, D.Chiappe, C.Mennucci, F. Buatier de Mongeot, "Enhanced broadband light scattering from Self-organised Si an GaAs gratings" in preparation (2013)**

- [8] C.Martella, D.Chiappe, F. Buatier de Mongeot, P. Delli Veneri, L.V.Mercaldo, I.Usatii, "Self-organised broadband light trapping in thin film a:Si solar cells" *Nanotechnology*, **24**, 225201 (2013)
- [9] C. Martella, M. Giordano, C. Mennucci, D. Chiappe, F. Buatier de Mongeot, P. Delli Veneri, L.V. Mercaldo, I. Usatii, "Broad-Band Photon Harvesting in Nanostructured a:Si Thin Film Solar Cells", *Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 3DV.2.49, 2706 - 2709,(2012)
- [10] V. Robbiano, M.C. Giordano, C. Martella, F.D. Stasio, D. Chiappe, F.B. de Mongeot, and D. Comoretto, "Hybrid Plasmonic–Photonic Nanostructures: Gold Nanocrescents Over Opals. *Advanced Optical Materials*" **1**, 389–396, (2013).
- [11] H.A. Atwater and A. Polman "Plasmonics for improved photovoltaic devices" *Nature Materials* **9** , 213 (2010).
- [12] C. P. Fucetola, H. Korre, and K. K. Berggren, "Low-cost interference lithography" *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**, 2958 (2009)
- [13] Daniele Chiappe, Andrea Toma, and Francesco Buatier de Mongeot "Tailoring resistivity anisotropy of nanorippled metal films: Electrons surfing on gold waves" *Phys. Rev. B* **86**, 045414 (2012)
- [14] Daniele Chiappe, Andrea Toma, and Francesco Buatier de Mongeot "Transparent plasmonic nanowire electrodes via self-organised ion beam nanopatterning" *Small*, **9**, 913–919 (2013)
- [15] European Patent n. EP2274779 (04.01.2012) "Method for the synthesis of an array of metal nanowires supporting localized Plasmon resonances , and photonic device comprising said array" F.Buatier de Mongeot, C.Boragno, U.Valbusa, D.Chiappe, A.Toma.

4.1 Presentazioni a Conferenze

- [1] "Transparent Plasmonic Nanowire Electrodes via Self-Organised Ion Beam Nanopatterning" F. Buatier de Mongeot, D. Chiappe , M. Giordano, C. Martella, A. Toma, FisMat2013, Italian National Conference on Condensed Matter Physics Milano, 11.09.2013
- [2] "Self-organised nanopatterning of thin film amorphous Silicon solar cells Featuring Broadband light trapping" C.Martella, C. Mennucci, M.C.Giordano, D.Chiappe, P. Delli Veneri, L.V.Mercaldo, I.Usatii, F. Buatier de Mongeot, FisMat2013, Italian National Conference on Condensed Matter Physics Milano, 12.09.2013
- [3] "Hybrid plasmonic - photonic nanostructures: gold nanocrescent over opals" V.Robbiano, M.C. Giordano, C. Martella, F. Buatier de Mongeot, D. Comoretto, FisMat2013, Italian National Conference on Condensed Matter Physics Milano, 13.09.2013
- [4] "Self-organized plasmonic nanowires and nanocrescents on prepatterned Templates" Maria Caterina Giordano, Davide Comoretto, Francesco Buatier de Mongeot, Christian Martella, Angelica Carrara, Valentina Robbiano, Nanoscale Pattern Formation at Surfaces, Copenhagen May 26-30 2013
- [5] "Self-organised Nanopatterning of Thin Film a:Si solar cells featuring Broadband Light Trapping" Christian Martella, Maria Caterina Giordano, Daniele Chiappe , Carlo Mennucci, Paola Delli Veneri, Lucia Vittoria Mercaldo, Iurie Usatii, Francesco Buatier de Mongeot, Nanoscale Pattern Formation at Surfaces, Copenhagen May 26-30 2013
- [6] "Broad-Band Photon Harvesting for Nanostructured a:Si Thin Film Solar Cells" C. Martella, M. C. Giordano, C. Mennucci, D. Chiappe, F. Buatier de Mongeot, P. Delli Veneri, L.V. Mercaldo, I. Usatii, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, sept. 24-28, 2012

5 Description of the Host Laboratory and CV of the principal Investigator.

The Laboratory of Nanostructures is active at the Department of Physics of the University of Genova, Italy. The research activity mainly deals with the development of self-organised nano-patterning processes of surfaces and films, in particular recurring to defocused Ion Beam Sputtering. Beyond promoting morphological and structural modification of extended sample areas in a single maskless step, the nanopatterning process allows to tailor important functional properties which range e.g. from photonics, to nanomagnetism, tribology, catalysis, plasmonics and electrical transport.

Principal Investigator, prof. Francesco Buatier de Mongeot, was born in Genova (Italy) July 11th, 1965. He is Associate Professor in Condensed Matter Physics at the Physics Department of the University of Genova since 2010.

Here follows a brief CV of the principal investigator

#Studies:

1991 Master in Physical Sciences (Laurea in Fisica) University of Genova, Italy

1994 Ph.D. in Physics at the University of Genova

#Post-Doctoral Activity:

1994-1995 Grantee of the Italian National Research Council (CNR).

1995-1997 Visiting Researcher (Alexander von Humboldt fellowship) at the Department of Surface Chemistry and Catalysis, University of Ulm (Germany)

1997-1998 Post doctoral fellow of the University of Genova

1998-2000 Reserarcher at INFM - Unit of Genova

2000-2009 Staff Researcher in Condensed Matter Physics at the Physics Department of the University of Genova

2005- Guest professor at the Institute of Experimental Physics, Jagiellonian University, Krakow, Poland

-Fellow of the Alexander Von Humboldt Stiftung

-Winner of a selection of Functionner of the EU Commission-Directorate of Research (COM/A/3/02).

Member of the Reserve list od European functionners.

#Teaching activity:

-professor in charge the following undergraduate and graduate courses: Solid State Physics, Structure of Matter, General Physics, Nanostructures, Introduction to Solar Cells, Laboratory of Experimental Physics.

-Supervision of Theses: He has been the supervisor of more than 20 Master or Bachelor Thesis projects, of 6 PhD students, of 5 post-docs.

#Summary of research activity:

#Scientific management:

- (2001-2004): Scientific Manager (INFM research unit in Genova) of a National project PRA-NanoRub (National research collaboration on Nanofriction)

- (2002-2005): Scientific Manager (INFM research unit of Genova) within a FIRB national project dealing with self- and nano-scale organisation of molecules for magnetic and optical applications.

-(2006) : National coordinator and scientific manager of a high relevance bilateral project Italy-Slovenia financed by the Ministry of Foreign Affairs "Nanofabrication of functional materials by ion beams "

-(2006-2008) : National coordinator of a research program financed by the National Consortium of Condensed Matter Research (CNISM). "Metal nanowires for bio&nano photonics".

-(2006-2009) : National coordinator and Scientific manager for of a high relevance bilateral project Italy-China financed by the Ministry of Foreign Affairs "Guided self-organisation of Nanostructures" (budget for mobility).

- (2007) : National coordinator and scientific manager of a high relevance Italy-Slovenia bilateral project financed by the Ministry of Foreign Affairs “Nanofabrication of functional materials by ion beams “
 - (2008) : National coordinator and Scientific manager for of a high relevance Italy-Poland bilateral project financed by the Ministry of Foreign Affairs “Self-organised synthesis of supported metal nanostructures”.
 - (2009-2010) : Coordinator of a project in collaboration with ENEA on “Plasmon enhanced Photon Harvesting for Photovoltaic Applications”. Funded by ENEA-Ministero Sviluppo Economico
 - (2009) : National coordinator and Scientific manager for of a high relevance Italy-Poland bilateral project financed by the Ministry of Foreign Affairs “Self-organised synthesis of supported metal nanostructures”.
 - (2010) : National coordinator and Scientific manager for of a high relevance Italy-Poland bilateral project financed by the Ministry of Foreign Affairs “Self-organised synthesis of supported metal nanostructures”.
 - (2010-2013): Competitive Grant funded by Liguria Region (European Funds P.O. C.R.O. FSE 2007-2013). Progetto “Materiali Funzionali Nanostrutturati per applicazioni Fotovoltaiche Avanzate”
 - (2010-2011) : Local coordinator and scientific manager of PRIN national project financed by the Ministry of University “Plasmonics in metallic self-organized nanoparticles “
 - (2010-2011): Coordinator of a research project financed by the CARIGE Foundation “Materiali Funzionali Nanostrutturati per applicazioni Fotovoltaiche Avanzate”
 - (2010-2011) : Coordinator of a project in collaboration with ENEA on “Plasmon enhanced Photon Harvesting for Photovoltaic Applications”. Funded by ENEA-Ministero Sviluppo Economico.
 - (2011-2012) : Coordinator of a project in collaboration with ENEA on “Photon harvesting from nanostructured metallo-dielectric substrates”. Funded by ENEA-Ministero Sviluppo Economico
 - (2012) : Marie Curie Initial Training Networks (ITN) “Novel Transparent Conductor Concepts for photovoltaic applications” Submitted
 - (2012-2014): Competitive Grant funded by Liguria Region (European Funds P.O. C.R.O. FSE 2007-2013). Progetto “Substrati Nanostrutturati Funzionalizzati per applicazioni fotovoltaiche e fotoniche”
 - (2012-2014): Competitive Grant funded by Liguria Region (European Funds P.O. C.R.O. FSE 2007-2013). Progetto “Crescita e caratterizzazione dei difetti in Film micro- e nano-strutturati”
-
- He is Referee for the international Journals Nature Nanotechnology, Physical Review Letters, Physical Review B, Physical Review E, Applied Physics Letters, Applied Surface Science, Applied Physics A, Nanoscale, Semiconductor Science and Technology, Thin Solid Films, Materials Letters.
 - Evaluator and Project Reviewer: National Scientific Research Council of Romania, US Dept. of Energy (DOE), Foundation for the Fundamental Research on Matter (FOM) Netherlands, National Research Foundation (NRF) of South Africa.
 - He is author of almost 100 scientific publications on international refereed journals, among which Nature Materials, Physical Review Letters, Advanced Materials, Small, ACS Nano, JACS, Optics Express.
 - Invited speaker at more than 35 international conferences and seminars, among which American Physical Society March meeting Montreal, 2004), American Association of Crystal Growth (Lake Tahoe, USA 2005, European Conference On Surface Science ECOSS (Berlin, 2005), MRS fall meeting (Boston, 2006), SPIE meeting "Microelectronics, MEMS, and Nanotechnology" , Canberra, Australia (2007).