



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

# Dispositivi fotovoltaici a film sottile potenziati da plasmoni su substrati metallo-dielettrici nanostrutturati

*F. Buatier de Mongeot, C. Martella, C. Boragno, D. Chiappe*



Report RdS/2010/154

DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI A FILM SOTTILE POTENZIATI DA PLASMONI SU SUBSTRATI  
METALLO-DIELETTICI NANOSTRUTTURATI

F. Buatier de Mongeot, C. Martella, C. Boragno, D. Chiappe  
(Università degli Studi di Genova, Dipartimento di Fisica)

Settembre 2010

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie avanzate per componenti fotovoltaici innovativi

Responsabile Tema: Paola Delli Veneri, ENEA

# Sommario

1 Introduzione	4
1.1 Premessa	4
1.2 Obiettivi generali dell'attività	4
1.3 Referenze	9
2 Descrizione dei risultati conseguiti	10
2.1 Stato dell'arte sintesi IBS di nanofili metallici (Ag o Au) con funzionalità plasmonica su substrati dielettrici (vetri)	
2.2 Crescita di film sottili di ZnO drogato con Al come TCO	13
2.3 Texturing del supporto dielettrico trasparente (vetro e TCO): effetti anti-riflesso	
2.3.1 Texturing del vetro	15
2.3.2 TCO nanostrutturato	18
2.4 Funzionalizzazione plasmonica di ossidi conduttori trasparenti (TCO) mediante drogaggio con nanoparticelle metalliche.	20
3 Riassunto e Sviluppi	25
REFERENZE	26

# 1 Introduzione

## 1.1 Premessa

Il programma generale di questa attività prevede di esplorare le potenzialità e la compatibilità di substrati nanostrutturati metallo-dielettrici realizzati da DIFI come supporti per prototipi di dispositivi fotovoltaici a film sottile realizzati presso ENEA ENE-FOTO.

L'attività è basata sui recenti sviluppi della tecnica di sintesi fisica di array di nanofili metallici supportati su substrati dielettrici recentemente messa a punto a Genova [1-3]. La sintesi auto-organizzata di nanostrutture periodiche su larga area (scala del  $\text{cm}^2$ ) viene ottenuta tramite irraggiamento ionico defoccheggiato (IBS-Ion Beam Sputtering) di un substrato dielettrico o di un film di metallo nobile supportato. Sfruttando la competizione tra le instabilità erosive indotte dal fascio ionico ed i processi di rilassamento diffusivo in superficie si ottengono nanostrutture periodiche con taglie e periodicità caratteristiche nella scala dei 100 nm [4,5]. Alternativamente alla crescita diretta di nanostrutture metalliche tramite IBS, si studierà la crescita delle nanostrutture metalliche ottenute tramite agglomerazione controllata e deposizione radente su substrati dielettrici pre-strutturati [6].

Il lavoro svolto a Genova ha permesso di dimostrare che le nanostrutture metalliche cresciute tramite IBS presentano effetti plasmonici nella regione visibile dello spettro, rendendole interessanti come candidati per applicazioni fotovoltaiche di terza generazione basate sul "photon harvesting" [7].

## 1.2 Obiettivi generali dell'attività

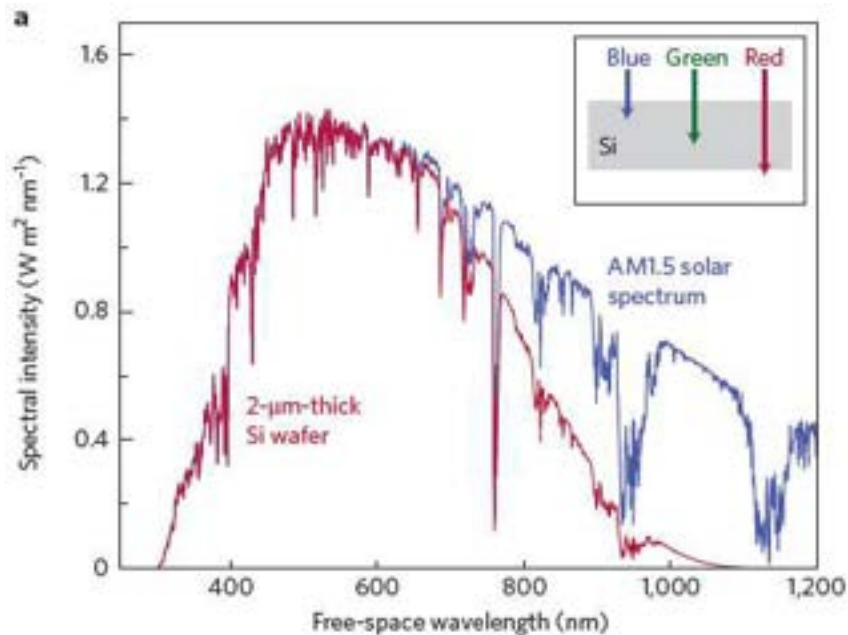
La maggior parte delle celle solari oggi prodotte è costruita in Si (1a generazione). La massima efficienza ottenuta in laboratorio è intorno al 25% , cioè il 75% della radiazione incidente non è convertita in energia elettrica. Nelle celle commerciali l'efficienza è ridotta a valori intorno al 16-18%. Se si vuole che l'energia PV divenga competitiva, occorre abbattere il costo unitario per watt prodotto. Questo può essere ottenuto o aumentando l'efficienza (a parità di costo di produzione) o diminuendo il costo di produzione (a parità di efficienza).

Una parte significativa del costo delle celle di 1a generazione, realizzate ricorrendo a wafer di Silicio dello spessore di alcune centinaia di micron, è legata al costo e alla lavorazione del materiale. Ricorrendo a celle a film sottile (2a generazione) lo spessore del materiale semiconduttore attivo si riduce ad un micron circa ed i processi di deposizione risultano più economici. In questo modo si riescono ad abbattere i costi di produzione per Watt, tuttavia la minore qualità del materiale depositato porta ad una riduzione dell'efficienza delle celle a valori intorno al 10% (nel caso di celle in Si amorfo).

Nella prospettiva dello sviluppo di una 3° generazione di dispositivi PV, si stanno ora valutando le possibilità offerte dai materiali nanostrutturati e più in generale dalle nanotecnologie. Il principale obiettivo è quello di aumentare l'efficienza della conversione fotoni incidenti in fotoelettroni, recuperando quella parte di fotoni che attualmente vengono trasformati in calore o riflessi dalla superficie del dispositivo.

Il problema si può comprendere mediante la Figura 1 in cui viene riportata l'irradianza spettrale incidente (lo spettro AM1.5 - curva blu) confrontata con la frazione di fotoni

assorbiti da una cella in silicio di spessore pari a 2 micron (curva rossa). Nel conto viene ipotizzato che la cella sia stata trattata con un trattamento antiriflesso ideale (ossia che nessun fotone venga riflesso dalla cella). Mentre tutti i fotoni a lunghezze d'onda inferiore a 600 nm (blu e verde) vengono assorbiti in modo efficiente nella regione frontale della cella, una frazione non trascurabile dei fotoni nella regione rossa ed infrarossa dello spettro attraversano la cella senza venire assorbiti, a causa del minore coefficiente di assorbimento ottico del Si in questa regione spettrale. Ne consegue che in un dispositivo a film sottile si ha una indesiderata riduzione della corrente foto generata .



**Figura 1**  
**Confronto tra l'irradianza spettrale corrispondente allo spettro solare standard AM1.5 e lo spettro ottico assorbito da parte di un wafer di silicio dello spessore di due micron. Si trascurano le perdite per riflessione alla superficie del silicio**

Si cerca pertanto di mettere a punto nuovi processi e materiali che consentano di assorbire in modo efficace tutti i fotoni che vengono persi a causa dei processi di riflessione (il silicio non trattato presenta un coefficiente di riflessione elevato intorno al 30%), o per via dell'insufficiente assorbimento ottico da parte del sottile strato di materiale semiconduttore.

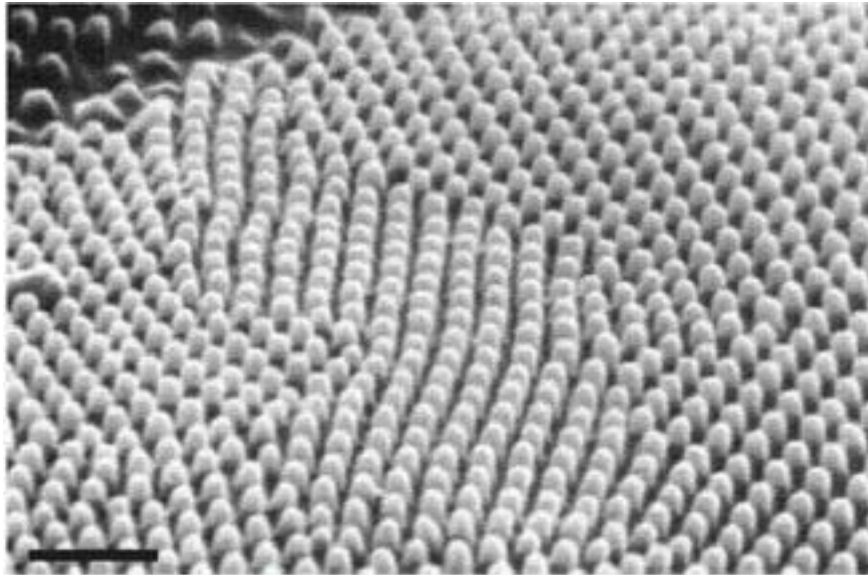
E' verso questi due ambiti che abbiamo concentrato la nostra attività, sfruttando le competenze chiave del nostro gruppo nel campo delle nanotecnologie. L'attività è stata quindi finalizzata allo scopo di implementare "photon harvesting" mettendo a punto la sintesi di nanostrutture funzionali basata su processi di auto-organizzazione ad alta resa, potenzialmente scalabili in campo applicativo.

Le direzioni lungo cui abbiamo diretto l'attività sono duplici:

**(1) Trattamenti bio-mimetici antiriflesso.** Da un lato si intende ridurre la perdita per riflessione all'interfaccia aria-vetro (aumentare la frazione dei fotoni che entrano nel materiale attivo) tenendo presente che in una cella a film sottile con uno spessore intorno al micron non è possibile applicare le tipiche strutturazioni (texturing

piramidale sulla scala dei 5 micron) comunemente impiegate nelle celle commerciali in Si cristallino.

Per ottenere questo risultato abbiamo studiato la possibilità di replicare il comportamento anti-riflesso di strutture bio-mimetiche (effetto moth-eye [P. Vukusic and J.R.Sambles "Photonic structures in biology" Nature 424, 852 (2003)]). Lo scopo quindi è quello di realizzare mediante processi auto-organizzati una strutturazione superficiale che si comporti come un metamateriale ottico.



**Figura 2**

**Immagine al microscopio elettronico SEM della cornea di un Falena notturna. La superficie bio-mimetica presenta eccellenti proprietà antiriflesso (barra di scala 1 micrometro).[P. Vukusic and J.R.Sambles "Photonic structures in biology" Nature 424, 852 (2003)]**

In Figura 2 si può osservare un immagine al microscopio elettronico della superficie della cornea di un insetto notturno. La morfologia presenta una nanostrutturazione a forma di coni, separati tra loro per circa 200 nanometri, e con alto rapporto di aspetto. Questo a tutti gli effetti può essere considerato come un meta-materiale naturale (la barra di scala è pari ad un micron). La strutturazione bio-mimetica conferisce all'occhio una elevatissima efficienza anti-riflesso (una soluzione simile è impiegata in natura anche per sintetizzare il colore nero nelle ali di alcune farfalle). Le proprietà antiriflesso dipendono dal fatto che l'indice di rifrazione passa in modo graduale da quello dell'aria a quello della cheratina. Una soluzione di questo tipo si può ottenere in modo più costoso e complicato nei cosiddetti "index graded materials" in cui viene depositata una sequenza di strati di materiale di indice di rifrazione via via decrescente dal substrato all'aria.

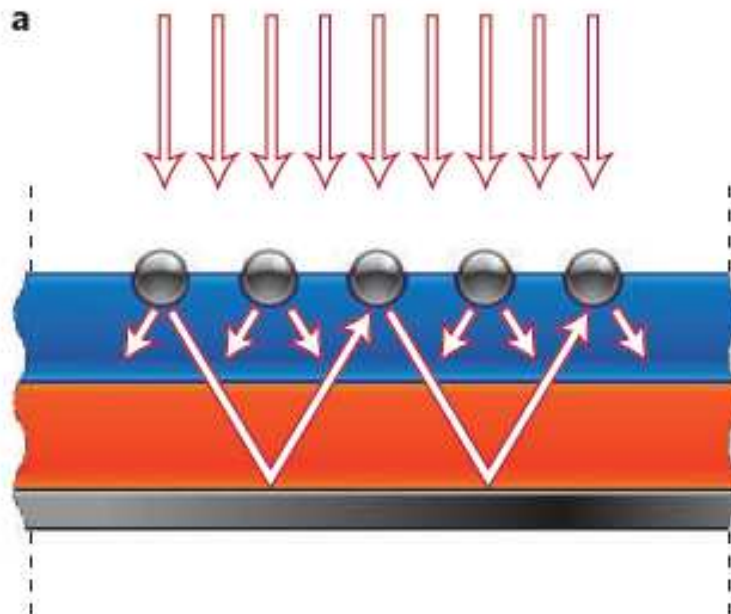
Nell'approccio che abbiamo deciso di esplorare a Genova, la nano strutturazione della superficie di vetro su cui viene successivamente realizzata la cella a film sottile viene ottenuta facendo ricorso alla nano-strutturazione indotta da un fascio ionico sfruttando una maschera metallica auto-organizzata.

**(2) Plasmon enhanced Photon Harvesting.** Un altro aspetto a cui abbiamo deciso di dedicarci è la possibilità di sfruttare le proprietà plasmoniche di nanoparticelle

metalliche di taglia e forma controllata, in modo da aumentare l'intrappolamento della radiazione entro lo strato attivo del materiale semiconduttore.

La plasmonica rappresenta attualmente uno dei campi di ricerca emergenti con prospettive applicative molto promettenti ["Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions" E.Ozby, Science, 311, 189 (2006)]. Quando strutture metalliche ridotte a dimensioni nanometriche vengono illuminate, il campo elettrico del fotone induce l'eccitazione collettiva degli elettroni di conduzione rispetto alle cariche positive degli ioni (Localised Surface Plasmon Resonance-LSPR). A lunghezze d'onda opportune (generalmente nella regione visibile dello spettro per nano particelle di Au e Ag) questa oscillazione può essere eccitata in modo risonante e con una elevata efficienza.

Per le applicazioni plasmoniche in campo fotovoltaico è interessante sfruttare l'elevata sezione d'urto di scattering della nanoparticelle metalliche (quando queste hanno dimensioni intorno al centinaio di nanometri) poiché in queste condizioni le nano particelle vengono a comportarsi come delle nano-antenne in grado di rimettere il fotone assorbito entro un ampio lobo dipolare. In queste condizioni il cammino ottico efficace dei fotoni rimessi entro il materiale attivo della cella risulta più lungo (aumentando quindi la probabilità di assorbimento) [8].



**Figura 3**

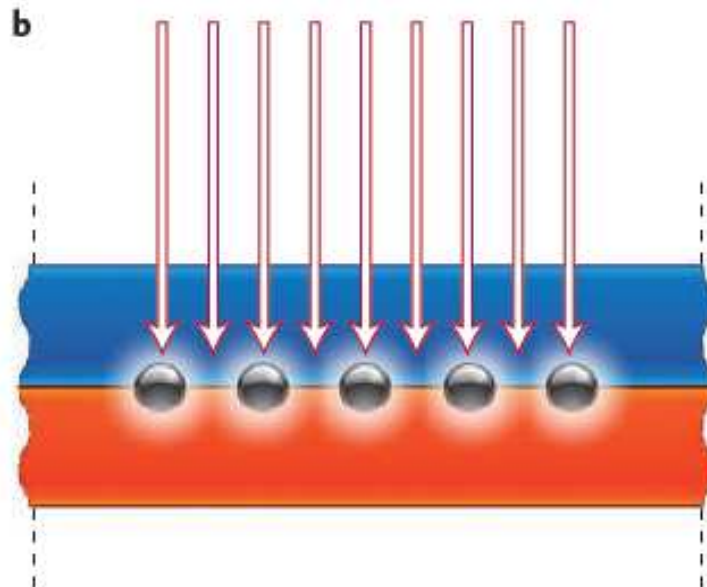
**Schema del cammino ottico efficace della luce diffusa entro una cella a film sottile da un array di nano particelle metalliche. Le regione blu rappresenta il vetro, lo strato rosso rappresenta il film assorbente semiconduttore, lo strato inferiore nero rappresenta lo specchio metallico inferiore (backreflector).**

L'idea si può comprendere meglio facendo ricorso allo schema riportato in Figura 3. In assenza di nano particelle plasmoniche, i fotoni incidenti lungo la direzione normale alla cella che non vengono assorbiti dal semiconduttore effettuano un cammino efficace pari al doppio dello spessore del materiale attivo (alla superficie inferiore è situato uno specchio metallico che riflette i fotoni). La possibilità di inserire nano-particelle in grado di diffondere la luce a grandi angoli entro il materiale attivo fa sì che il cammino ottico efficace venga aumentato per un fattore significativo, sino ad

arrivare al caso più favorevole (diffusione ad angoli elevati, superiori a circa  $25^\circ$ ) in cui la radiazione rimane intrappolata per riflessione totale interna. Alternativamente, le nanoparticelle metalliche possono essere inserite in prossimità del backreflector, in modo da ridurre le perdite per assorbimento da parte del metallo.

L'ulteriore interesse ad incorporare nano particelle plasmoniche nasce dal fatto che le risonanze plasmoniche provocano un forte aumento del campo elettromagnetico in una regione di qualche decina di nanometri rispetto alla superficie delle nanoparticelle metalliche.

Per le applicazioni nel campo PV, l'effetto di amplificazione plasmonica del campo locale può essere sfruttato per ottenere in sistemi compositi un significativo incremento dell'assorbimento ottico nelle vicinanze delle nano-particelle. In Figura 4 viene schematicamente rappresentata la situazione in cui le nano particelle vengono incorporate in prossimità dal materiale attivo: nelle vicinanze delle nano particelle il campo locale amplificato (rappresentato dalle regioni chiare) porta ad un aumento della probabilità di assorbimento del fotone.



**Figura 4**  
**Amplificazione del campo locale nelle vicinanze delle nano particelle plasmoniche porta ad un aumento della'assorbimento ottico e della foto generazione**

Alla luce di quanto sopra descritto, abbiamo deciso di orientare lo sforzo verso la messa a punto di metodologie ad alta resa (processi auto-organizzati di tipo bottom-up) in grado di ottenere la crescita controllata di nanostrutture funzionalizzate (superfici nano strutturate antiriflesso) o array di nanoparticelle plasmoniche su superfici e materiali di interesse fotovoltaico. Il lavoro sfrutta le conoscenze pregresse da noi messe a punto durante lo studio dei processi auto-organizzati su substrati modello, risultati confluiti nel deposito dei brevetti citati [1-3].



### 1.3 Referenze

- [1] Italian Patent (n. TO2008A000175 - 07.03.2008), "Procedimento per la sintesi di un array di nanofili metallici in grado di supportare risonanze plasmoniche localizzate" F.Buatier de Mongeot, C.Boragno, U.Valbusa, D.Chiappe, A.Toma (Titularity Università di Genova)
- [2] Italian Patent, (n. TO2008A000986 - 24.12.2008) "Procedimento per la produzione di un dispositivo fotonico comprendente un array di nanofili metallici con resistività anisotropa" F.Buatier de Mongeot, D.Chiappe, A.Toma (Titularity Università di Genova)
- [3] International Patent PCT Pub. No.:WO/2009/109939, "A method for the synthesis of an array of metal nanowires supporting localized Plasmon resonances , and a photonic device comprising said array" F. Buatier de Mongeot, C. Boragno, U. Valbusa, D. Chiappe and A. Toma, (Titularity Università di Genova)
- [4] A. Toma, D. Chiappe, B. Šetina Batic, M. Godec, M. Jenko, F. Buatier de Mongeot Physical Review B 78, 153406 (2008)
- [5]A. Toma, D. Chiappe, B. Šetina Batic, M. Godec, C.Boragno, U.Valbusa, M. Jenko, F. Buatier de Mongeot Journal of Applied Physics, 104, 104313 (2008)
- [6] A. Toma, D. Chiappe, D. Massabò, C. Boragno, and F. Buatier de Mongeot Applied Physics Letters 93, 163104 (2008)
- [7] J.R. Cole N.J. Halas, Appl. Phys. Lett. **89**, 153120 (2006).
- [8] H.A. Atwater and A. Polman "Plasmonics for improved photovoltaic devices" Nature Materials 9 , 213 (2010)]

## 2 Descrizione dei risultati conseguiti

### 2.1 Stato dell'arte sintesi IBS di nanofili metallici (Ag o Au) con funzionalità plasmonica su substrati dielettrici (vetri).

Nell'ambito del progetto di collaborazione con ENEA ENE-FOTO, per la realizzazione di substrati di vetro funzionalizzati come supporti di dispositivi fotovoltaici, abbiamo sfruttato le competenze pregresse messe a punto relativamente alla sintesi di array di nanofili metallici supportati su substrati dielettrici. Nanostrutture di metallo nobile, con forma e dimensione controllate, hanno suscitato negli ultimi anni grande interesse a causa delle proprietà ottiche legate all'eccitazione di risonanze plasmoniche localizzate. Come noto, inoltre, la frequenza di risonanza dipende fortemente dalla forma e dimensione delle nanoparticelle metalliche; avere quindi la possibilità di controllare questi parametri significa avere la capacità di ottimizzare le proprietà ottiche. Nell'ambito del settore fotovoltaico si guarda a tali proprietà con crescente interesse per la possibilità di aumentare l'efficienza di conversione dei dispositivi (specie nel caso di dispositivi a film sottile) sfruttando gli effetti plasmonici indicati.

Per tale motivo sono perseguite numerose strade di sintesi di nanoparticelle metalliche su substrati dielettrici, il vantaggio della nostra tecnica è che con l'utilizzo di un fascio ionico defoccheggiato (IBS) possiamo ottenere la definizione *diretta* di un pattern auto-organizzato di nanofili metallici senza il ricorso a maschere o substrati pre-patternati per il confinamento laterale delle nanoparticelle [1].

Vantaggiosamente, la definizione del pattern di nanofili avviene direttamente sulla superficie di un film metallico indipendentemente dal substrato che lo sostiene; pertanto essa si dimostra versatile per diversi processi di fabbricazione tra cui quello dei dispositivi fotovoltaici.

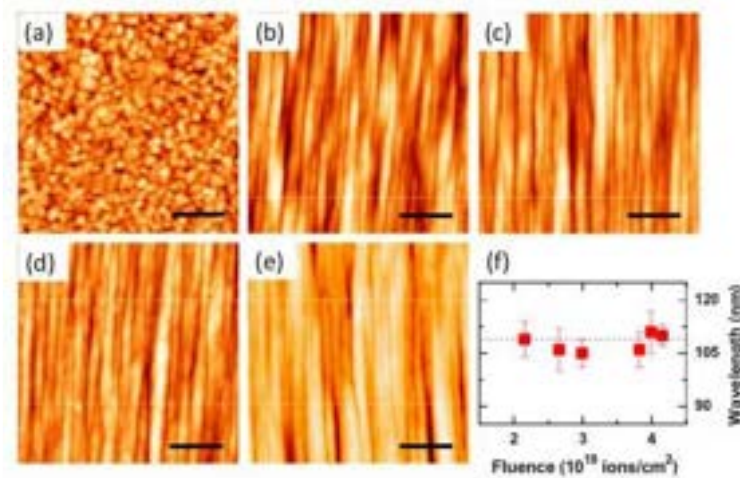
Dal punto di vista sperimentale la nostra tecnica inizia dalla deposizione di un film policristallino di Au termicamente evaporato su di un substrato che può essere, come detto, di diversa natura (per l'evaporazione utilizziamo un crogiolo di tungsteno/allumina ed un rate di evaporazione di 6 nm/min). Il controllo dello spessore del film è affidato ad una microbilancia al quarzo per raggiungere lo spessore desiderato di 150 nm. L'intero processo avviene a temperatura ambiente in un sistema da vuoto con una pressione base di  $10^{-7}$  mbar. Nello stesso sistema da vuoto avviene il bombardamento attraverso un fascio ionico defoccheggiato (Ar+) ad un angolo di  $82^\circ$  rispetto alla normale alla superficie del substrato. L'energia degli ioni è fissata a 800 eV e la dose varia da  $2.2 \times 10^{18}$  ioni  $\text{cm}^{-2}$  a  $4.2 \times 10^{18}$  ioni  $\text{cm}^{-2}$  che corrisponde alla completa disconnessione dell'array di nanofili.

Durante il processo il campione è stabilizzato ad una temperatura di  $T=300$  K attraverso un sistema di raffreddamento del porta-campione; gli effetti di cariche sulla superficie del campione causati dal bombardamento ionico si compensano con un filamento di tungsteno, che emette elettroni per effetto termoionico.

La camera da vuoto utilizzata per il processo è inoltre dotata di due sistemi di controllo in tempo reale dell'evoluzione del pattern: uno spettrometro di massa che analizza il materiale rimosso dal substrato durante il bombardamento (e attraverso cui si determina la fine del processo) e uno spettrometro ottico in campo lontano (attraverso cui si registra lo spettro ottico in trasmissione per polarizzazione parallela e ortogonale alla direzione dei nanofili).

La topografia dei campioni è stata investigata *ex situ* attraverso un microscopio a forza atomica AFM. In Figura A1 sono riportate le immagini topografiche del pattern definito sul metallo in funzione della dose; come si vede, la superficie del metallo è inizialmente caratterizzata da grani di diametro di circa 80 nm per poi sviluppare un

pattern a ripple, diretti nella direzione del fascio ionico, con una periodicità che resta pressoché costante e pari a 110 nm (figura 1 f)).

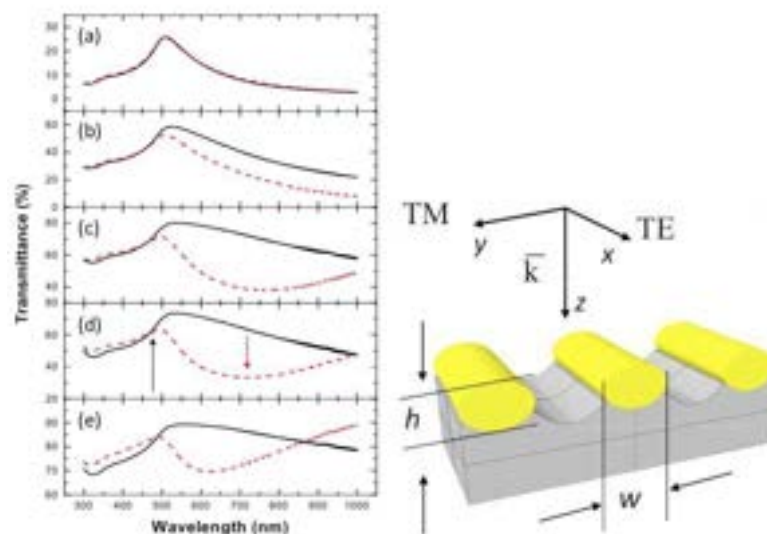


**Figura A1**

**a) Morfologia AFM del campione cresciuto attraverso evaporazione termica. La barra laterale è di 250 nm, il range verticale è di 12.5 nm. Morfologia dopo il bombardamento ionico con una dose b) 2.2 x 10<sup>(18)</sup> ioni cm<sup>(-2)</sup> c) 2.7x 10<sup>(18)</sup> ioni cm<sup>(-2)</sup> d) 3.8 x 10<sup>(18)</sup> ioni cm<sup>(-2)</sup> e) 4.0 x 10<sup>(18)</sup> ioni cm<sup>(-2)</sup>. f) periodicità del pattern definito in base alla dose.**

Quello che si determina dall'indagine AFM è che per basse dosi la superficie del metallo presenta una topografica a ripple ma ancora connessa; successivamente si osserva l'evoluzione verso la formazione di veri e propri nanofili disconnessi. Questo avviene con l'aumentare della dose a seguito della progressiva erosione delle valli di oro che raggiungono il substrato dielettrico.

Le proprietà ottiche e plasmoniche dei nanofili di Au sono state investigate *in situ* ricorrendo ad uno spettrometro ottico in campo lontano variando la polarizzazione della luce incidente da TM a TE (ortogonale e parallela alla direzione dei nanofili).



**Figura A2**

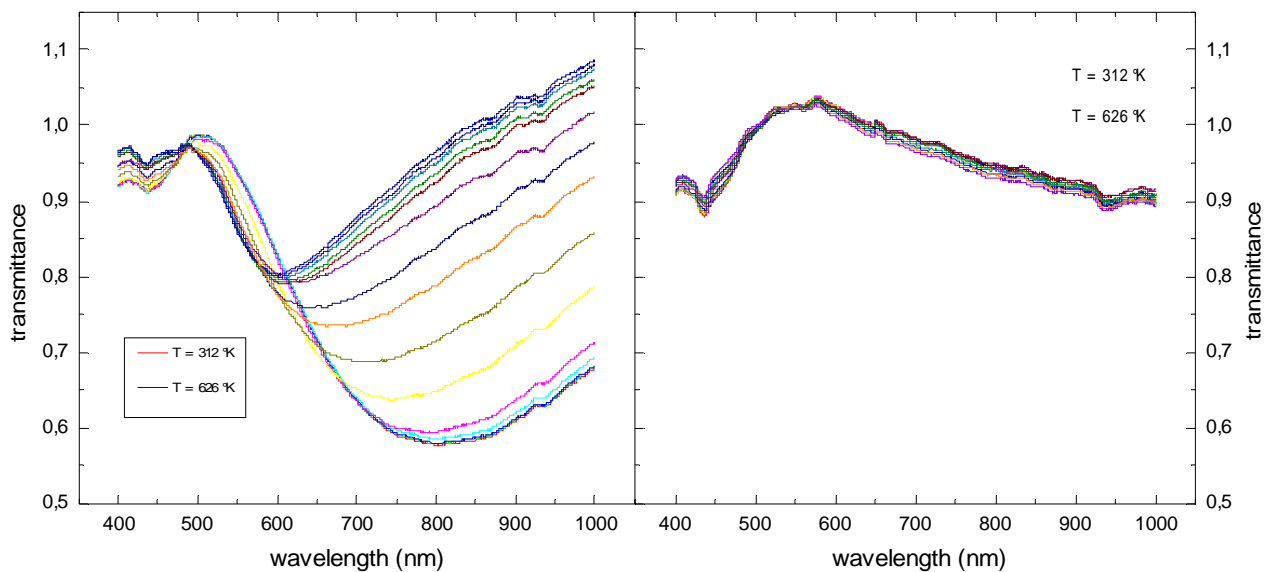
**Spettri ottici in trasmissione per polarizzazioni TM (linea rossa tratteggiata) e TE (linea continua nera) dei campioni di figura 1 e parametri geometrici dei nanofili definiti**

Come si vede dallo spettro ottico a) in figura A2 per basse dosi (quando cioè i ripple sono ancora connessi) il comportamento ottico è quello tipico di un film continuo, la trasmittività decresce verso l'infrarosso come atteso basandosi su di un semplice modello di Drude mentre la trasparenza nell'UV, tipica di un modello del metallo a elettroni liberi, viene influenzata dalle transizioni interbanda dell'oro. All'aumentare della dose si nota come, di pari passo con la progressiva disconnessione delle strutture, si introduce una anisotropia nella risposta ottica per le due polarizzazioni TM e TE (dicroismo) dovuta all'eccitazione delle risonanze plasmoniche localizzate nelle nanostrutture. La risposta ottica per polarizzazione TE resta sostanzialmente simile a quella di un film continuo nei vari casi (b) c) d)e)), si nota esclusivamente un aumento della trasmittività dovuto al progressivo assottigliamento dello strato di oro. Per la polarizzazione TM, invece, si può notare che l'instaurarsi della risonanza plasmonica si manifesta nella presenza di un minimo localizzato che si sposta da 770 nm (nel caso c)) a 620 nm (nel caso e)). La posizione della risonanza, come detto, dipende fortemente dalla forma e taglia delle nanostrutture ed in particolare dal cosiddetto *rapporto d'aspetto* ( $w/h$ ) (si veda figura A2), che viene a modificarsi durante il processo di auto-organizzazione delle nanostrutture indotto dal bombardamento ionico.

Questo dimostra che, con la nostra tecnica, siamo in grado di definire *direttamente* un pattern auto-organizzato di strutture metalliche, confinate lateralmente, le cui proprietà plasmoniche possono essere facilmente tunate su di un ampio intervallo di lunghezze d'onda, indipendentemente dal substrato che sostiene il film. Un esposizione più dettagliata di questi risultati si può trovare nelle referenze [1,14].

Oltre alla realizzazione del pattern abbiamo condotto degli studi sulla stabilità termica degli array di nanofili realizzati tramite IBS.

Abbiamo sottoposto alcuni campioni ad un processo di annealing monitorando la trasmittività ottica delle due polarizzazioni al variare della temperatura, come riportato in Figura A3.



**Figura A3**  
**Trasmittività TM (sinistra) e TE (destra) al variare della temperatura.**

Durante l'annealing, la trasmissività longitudinale non presenta variazioni degne di nota, questo in sostanza dice che, nel range di temperature studiato (295 K- 600 K), il sistema si comporta come un film continuo nella direzione longitudinale (i nanofili non si disconnettono). Nell'andamento della trasmissività trasversale, invece, si nota che il plasmone è soggetto ad un *blue shift* e contemporaneamente si registra un aumento generale della trasmissività sull'intervallo di lunghezze d'onda considerato. Questo è l'espressione di un'evoluzione morfologica dei nanofili nella direzione perpendicolare all'asse, i processi di agglomerazione e di de-wetting, che si instaurano a seguito dell'annealing, portano l'oro a contatto con il vetro a ritirarsi, esponendo una parte maggiore di substrato. Quello che succede è che la periodicità dei fili rimane invariata, essendo imposta dall'erosione del substrato, ma la larghezza dei fili si riduce a scapito della dimensione fuori dal piano (altezza) che risulta in media essere maggiore.

L'evoluzione termica degli spettri ottici dei campioni di nanofili ha dimostrato che, nel range termico considerato, l'anisotropia ottica e morfologica rimane preservata pertanto substrati con nanofili possono essere utilizzati come supporto dei dispositivi fotovoltaici durante il processo di crescita, che avviene a circa 500 K, senza particolari precauzioni come, ad esempio, il cappaggio dei nanofili con strati sottili di ZnO.

## 2.2 Crescita di film sottili di ZnO drogato con Al come TCO

Un'importante fase del progetto di collaborazione con ENEA verte sulla possibilità di estendere le nostre capacità nella sintesi di nanoparticelle metalliche, dotate di proprietà plasmoniche, su substrati di interesse nel campo fotovoltaico come i cosiddetti Ossidi Conduttori Trasparenti (TCO). Sfortunatamente, durante lo svolgimento del progetto, sono state incontrate delle difficoltà di tipo tecnico nella crescita di tali substrati a causa di un guasto all'impianto situato a Portici. Per far fronte a tale inconveniente abbiamo dedicato una parte non secondaria del nostro tempo alla messa a punto di un sistema per la crescita di TCO, in particolare di film sottili di ZnO drogato con Al (AZO film). Tali film sono di interesse applicativo perché utilizzati come elettrodi trasparenti in numerosi dispositivi, tra cui le celle fotovoltaiche. Tra le caratteristiche più importanti di tali film vi sono l'alta trasparenza ottica nel visibile, la bassa resistività e la capacità di controllare il bandgap ottico tramite il grado di drogaggio con Al.

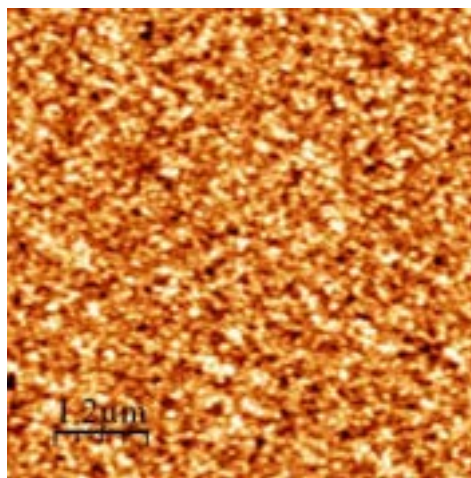
I film sottili di TCO sono stati depositati su substrati dielettrici (vetro) utilizzando la tecnica dell'RF magnetron sputtering. Il sistema sperimentale in cui sono stati preparati i campioni consiste in una camera UHV, in cui il vuoto è realizzato in due stadi: quello preliminare attraverso una pompa rotativa (basso vuoto,  $10^{-3}$  mbar), quello finale attraverso una pompa turbomolecolare (alto vuoto,  $10^{-6}$  mbar).

Per l'apparato di sputtering è stata usata una sorgente MAK per UHV con targhetta da 2" prodotta dalla MeiVac Inc. È stata utilizzata una targhetta di sputtering ceramica con una miscela di ZnO (puro al 99.99%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (puro al 99.99%). Il contenuto di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è di 2 wt%. Accoppiato alla sorgente è stato usato un generatore di RF, con un output di 13.56 MHz a 300 watts, ed un Auto Tuner prodotti dalla RF VII Inc. Durante il processo di sputtering è immesso Ar in camera fino ad una pressione di  $2\div 4 \cdot 10^{-3}$  mbar.

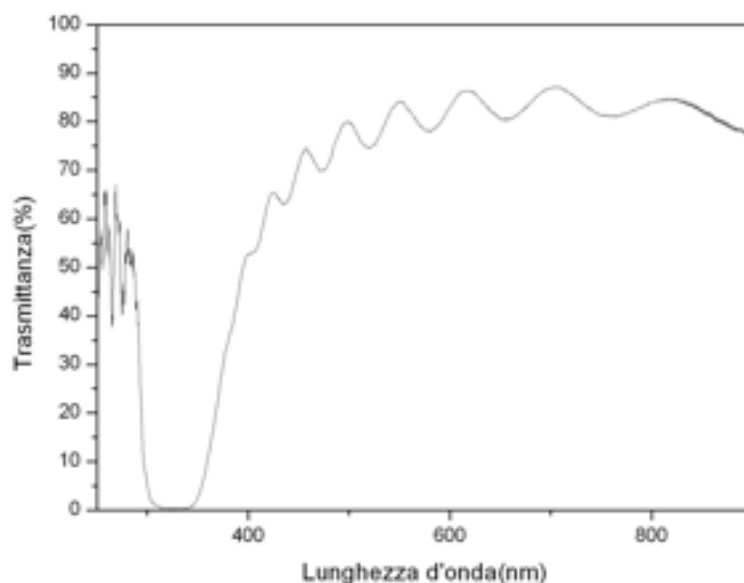
Come si evince dalla letteratura, le proprietà elettriche e ottiche di tali film sono fortemente influenzate dai parametri di deposizione come la distanza tra la targhetta ed il substrato e la potenza della sorgente RF. Per tale motivo abbiamo depositato film sottili su vetro fissando la potenza della sorgente RF ed i restanti parametri ai valori tipici presenti in letteratura e variando la distanza targhetta-campione sulle due a disposizione nel nostro setup sperimentale: 4.5 cm e 10 cm.

Dallo studio dei campioni prodotti abbiamo evidenziato che la resistività aumenta con la distanza di deposizione. Per quanto riguarda la dipendenza dalla potenza della sorgente RF, abbiamo usato, fissata la distanza a 4.5 cm, l'intervallo 60-200 Watt per produrre dei campioni di test. Tali campioni hanno presentato caratteristiche elettriche leggermente differenti: la resistività è più alta nei campioni prodotti a 60 Watt, ed in generale a potenze inferiori ai 100 Watt. Pertanto abbiamo fissato come parametro delle nostre deposizioni una potenza di output di 150 Watt.

Lo spessore dei campioni è stato determinato tramite una microbilancia al quarzo ed una indagine microscopica attraverso AFM con cui abbiamo condotto anche un'indagine morfologica. La caratterizzazione ottica dei film prodotti è stata effettuata *ex situ* tramite misure di trasmissione ottica in campo lontano. In figura B4 e B5 sono riportati rispettivamente l'immagine topografica, acquisita tramite AFM, e lo spettro di assorbimento di un film di ZnO drogato con Al dello spessore di circa 300 nm.



**Figura B4**  
**Immagine topografica AFM di un campione di ZnO:Al depositato per RF magnetron Sputtering, spessore 300 nm.**



**Figura B5**  
**Trasmissività ottica in funzione della lunghezza d'onda per un film di ZnO:Al depositato per RF sputtering. Spessore circa 300 nm.**

Come si vede dall'immagine topografica la morfologia dei grani di ZnO risulta essere continua e densa con una rugosità superficiale rms attorno ai 4 nm, dallo spettro ottico in trasmissione si nota che il campione ha una trasmissività ottica nel visibile che supera l'80 % ed un netto profilo in corrispondenza del gap di assorbimento dello ZnO (375 nm).

Tramite misure a quattro punte abbiamo stimato la resistività dei campioni nel range  $0.8 \div 1.2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ , i valori di tale intervallo risultano essere di poco superiori a quelli reperibili in letteratura [2-4]. Il grado di drogaggio di alluminio che, come detto, influenza le proprietà elettriche dei film risulta essere da analisi XPS piuttosto basso; la concentrazione del drogante nei film è, infatti, inferiore all'1%.

Allo scopo di creare delle celle di riferimento per successivi esperimenti, ENEA ENE-FOTO ci ha inviato un dispositivo fotovoltaico con la giunzione p-i-n depositata su di un supporto di SnO<sub>2</sub> commerciale testurizzato. Su questo dispositivo abbiamo proceduto a definire tre celle depositando 100 nm di ZnO:Al e successivamente 250 nm di Ag per il back contact tramite RF magnetron sputtering. I primi test effettuati ad ENEA indicano che il procedimento di deposizione del film di ZnO:Al effettuato a Genova sulle celle di test, porta ad un aumento della perdite resistive e ad un conseguente peggioramento del fill factor. L'origine di questo comportamento andrà investigata in esperimenti ulteriori per comprendere se la deposizione del ZnO a potenze di 150 W porta a danneggiare il sottile strato n della cella.

## **2.3 Texturing del supporto dielettrico trasparente (vetro e TCO): effetti anti-riflesso.**

### **2.3.1 Texturing del vetro**

Produrre su una superficie dielettrica un pattern testurizzato con periodicità sub-diffrattiva e con un alto *aspect ratio* (rapporto tra le dimensioni nel e fuori dal piano delle nanostrutture) è interessante per conseguire "photon harvesting" in dispositivi fotovoltaici che sfruttano le proprietà antiriflesso di tali superfici, consentendo di ridurre le perdite legate alla riflessione e di aumentare la capacità dei dispositivi di "catturare" la luce [5][6]. In tale scenario rientra l'obiettivo di definire un pattern testurato su superfici dielettriche e su film sottili di TCO [7].

In questa parte del progetto abbiamo studiato la possibilità di applicare la tecnica di nanostrutturazione attraverso bombardamento ionico per realizzare nanostrutture ad alto aspect-ratio su substrati dielettrici di interesse fotovoltaico, quali vetri e film di TCO.

I processi dinamici che regolano l'evoluzione morfologica della superficie durante il patterning tramite irraggiamento ionico defoccheggiato (IBS-Ion Beam Sputtering) sono fortemente correlati con le caratteristiche del substrato e con i parametri sperimentali del fascio ionico. In alcuni casi, per materiali amorfi o semiconduttori, il processo di patterning tramite IBS non consente la formazione di pattern con una elevata dinamica verticale e processi di smoothing della superficie possono essere dominanti rispetto a quelli di roughening.

Tuttavia esiste un'altra strada per guidare ed amplificare la formazione di un pattern su di un substrato dielettrico: essa prevede l'uso di una maschera metallica auto-organizzata sacrificale [8].

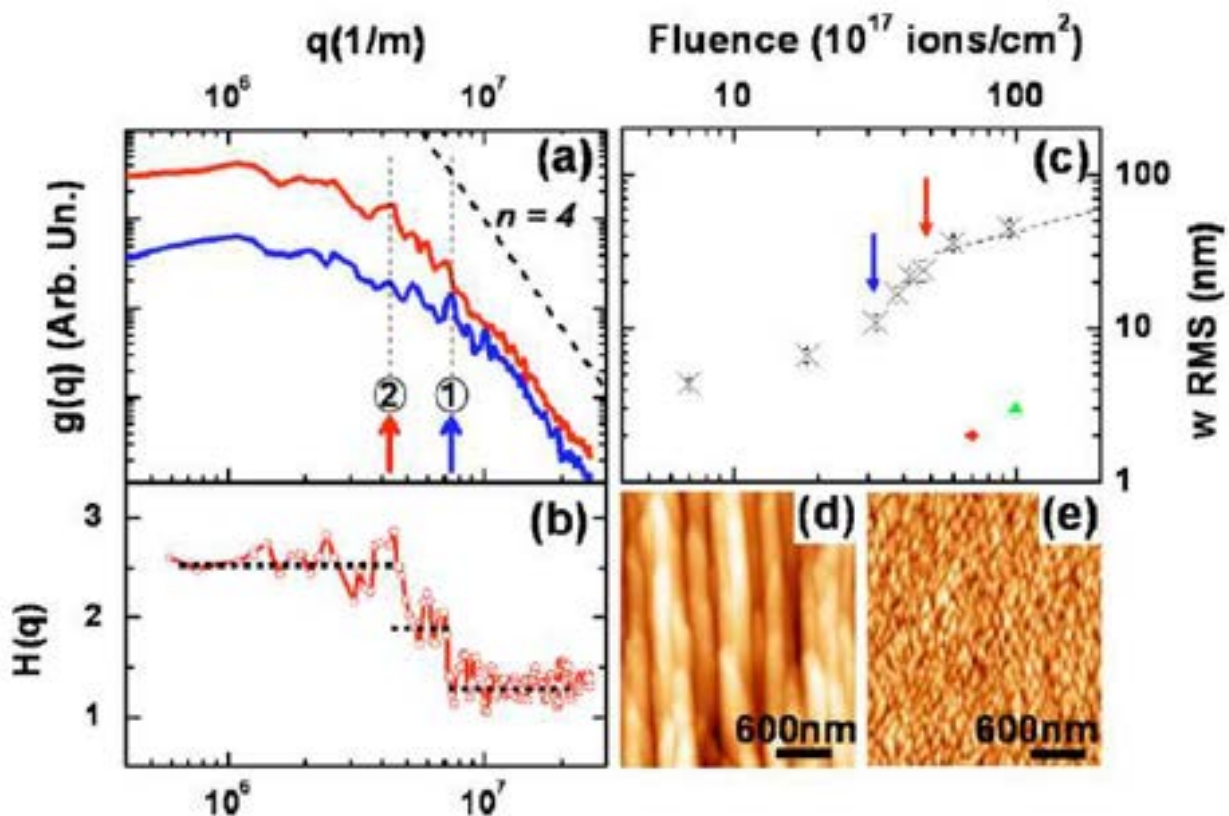
Per uno studio quantitativo del processo di trasferimento pattern abbiamo utilizzato un film di oro policristallino depositato sul substrato tramite evaporazione termica da un crogiolo di allumina. Il flusso di evaporazione è stato mantenuto costante a 6 nm/min

per garantire la crescita di un film di oro policristallino con una distribuzione del diametro dei grani centrata attorno ai 100 nm.

I substrati utilizzati per sostenere la maschera sacrificiale di oro sono stati vetri lisci e film di TCO (AZO film) cresciuti da noi mediante RF magnetron sputtering.

La sorgente di ioni ( $\text{Ar}^+$ ) della Tectra Instruments genera un fascio defoccheggiato ad un flusso costante di  $4.0 \cdot 10^{15}$  ioni/ $\text{cm}^2$  sec (misurato in un piano ortogonale al fascio) ad una energia di 800 eV, l'angolo di incidenza sul substrato è di  $82^\circ$  rispetto alla normale del campione.

L'instabilità indotta sulla superficie del metallo dall'irraggiamento porta all'evoluzione di un'onda ondulazione (ripple pattern) con periodicità sulla scala dei 100nm, orientato lungo la proiezione del fascio ionico [9,10]. L'ampiezza del pattern metallico evolve sino a quando le valli del metallo raggiungono il substrato di vetro sottostante. Da qui in avanti l'erosione della maschera d'oro avviene in parallelo all'erosione del substrato di vetro in corrispondenza delle valli. Essendo la velocità di erosione del vetro maggiore di quella del film metallico, si osserva quindi una amplificazione verticale del pattern di vetro, sino a quando la maschera di oro auto-organizzata viene completamente rimossa. La competizione tra meccanismi di smoothing e instabilità erosive, correlate alla differente natura dei due materiali, determina un'amplificazione della dinamica verticale delle strutture durante il trasferimento pattern dal metallo al substrato. Una ulteriore peculiarità del metodo è che il trasferimento risulta anche essere selettivo nella lunghezza d'onda del pattern definito.



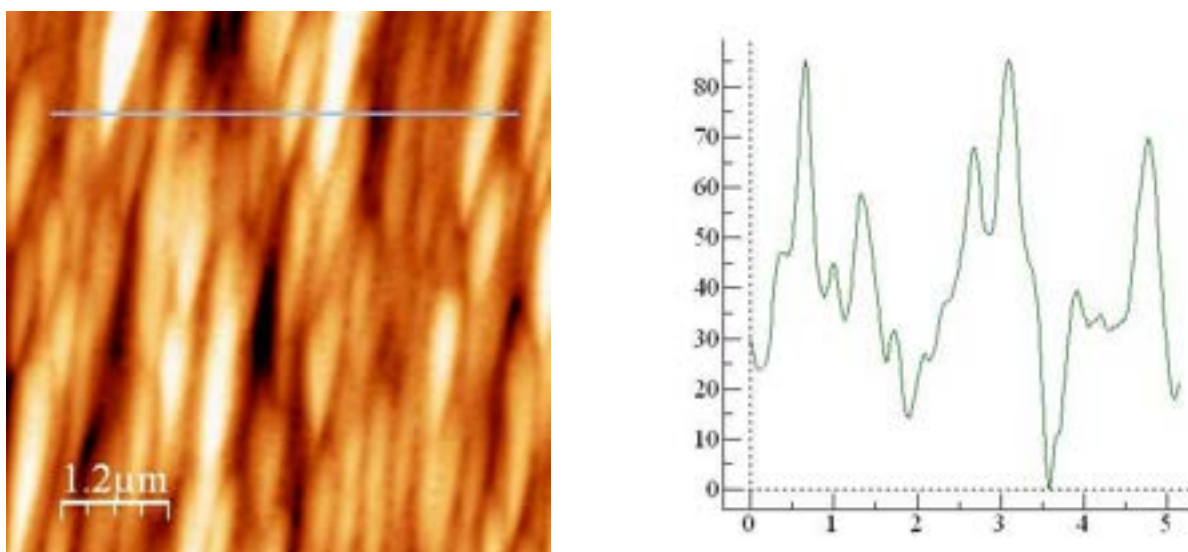
**Figura C6**

(a) Plot in scala log-log della densità spettrale di potenza  $g(q)$  per la maschera di Au (blu) e per il vetro (rosso). (b) Funzione di trasferimento  $H(q)$  che descrive l'amplificazione verticale alle varie frequenze spaziali. (c) Evoluzione della rugosità RMS in funzione della dose ionica per il substrato di vetro con maschera (croci nere) e per il substrato di vetro irraggiato senza maschera (triangolo verde e quadrato rosso). (d) topografia del vetro quando l'irraggiamento ionico prosegue dopo l'esaurimento della maschera di Au (dose  $F=6.0_{1018}$  ions/ $\text{cm}^2$ ), (e) topografia del vetro quando non viene utilizzata la maschera d'oro (corrispondente al triangolo verde)



In Figura C6 (a) si può osservare il confronto tra la densità spettrale di potenza  $g(q)$  ricavata dalla topografia della maschera d'oro (curva blu) e dalla superficie di vetro dopo l'esaurimento della maschera (curva rossa). È evidente (si noti la scala logaritmica) che a tutte le lunghezze d'onda superiori all'incirca ai 300 nm si determina una amplificazione verticale della ampiezza delle strutture. Per frequenze spaziali inferiori si osserva invece una graduale diminuzione della amplificazione. Questa analisi è resa quantitativa in figura C6(b) dove viene graficata la funzione di trasferimento  $H(q)$  ottenuta dal rapporto delle densità spettrali di potenza della maschera d'oro e del substrato di vetro dopo l'esaurimento. L'amplificazione verticale risulta compresa in un intervallo intorno ad un fattore 2.5-3 per le strutture più grandi, mentre scende a valori intorno ad 1,2 per le strutture più piccole di taglia laterale inferiore ai 100 nm. L'amplificazione in altezza delle strutture è evidenziata in modo diretto nel grafico di Figura C6(c) dove viene riportata la corrugazione RMS delle nanostrutture. La freccia blu identifica la dose alla quale la maschera d'oro incomincia a disconnettersi, mentre la freccia rossa la dose di ioni per cui la maschera d'oro si esaurisce. Il vantaggio conseguito con l'utilizzo della maschera di oro auto-organizzata risulta chiaro confrontando in Figura C6(c) la corrugazione delle nanostrutture di vetro ottenute mediante irraggiamento ionico diretto (senza l'utilizzo della maschera - triangolo verde e rosso corrispondente alla Figura C6(e) ) con la corrugazione delle strutture ottenute con la maschera (croci). L'amplificazione verticale risulta ben maggiore di un ordine di grandezza e consente di ampliare la dinamica verticale delle nanoasperità fino ad 70-100nm. Una descrizione più estesa di questi risultati si trova in referenza [8].

Abbiamo quindi deciso di verificare se questo processo era applicabile direttamente alla superficie di un vetro di supporto ad una cella solare a film sottile fornita da ENEA ENE-FOTO. Il risultato è riportato in Figura C7(a) e C7(b) dove vengono rispettivamente riportate la topografia superficiale AFM ed un profilo di riga dopo che la maschera di Au è stata completamente erosa. Anche in questo caso si osserva che la dinamica verticale delle nanostrutture sale fino a circa 80 nm.



**Figura C7**

**(a) Immagine topografica AFM 6 μm x 6μm del substrato di vetro che funge da supporto del front contact di un dispositivo fotovoltaico dopo l'esaurimento della maschera di Au.**

**(b) Profilo topografico lungo la direzione indicata dalla linea blu in Figura (a). Le unità di misura dell'asse orizzontale sono μm, dell'asse verticale sono nm.**

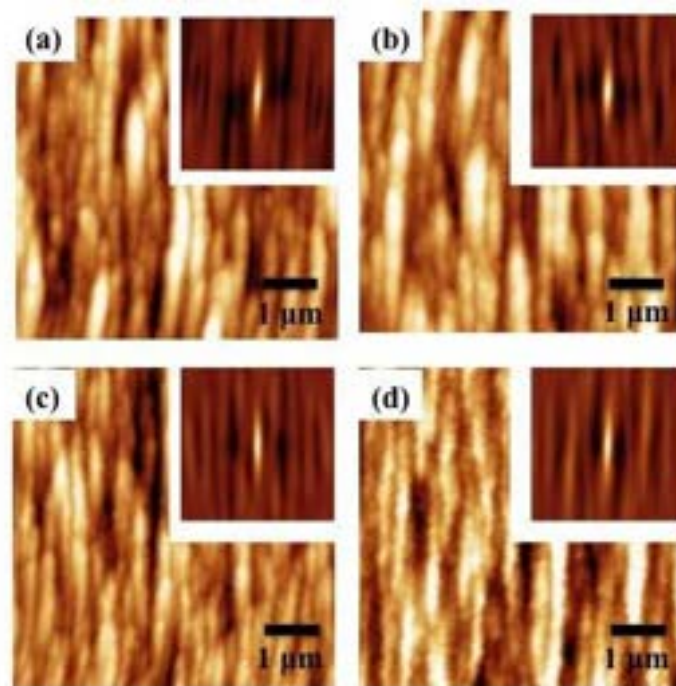
Le misure effettuate da ENEA sulla cella con testurizzazione antiriflesso sul vetro frontale, hanno indicato che l'aumento di efficienza non è significativo. Questo è dovuto fatto che diminuzioni significative della riflettività si attendono quando l'ampiezza delle nanostrutture crescere fino a valori comparabili con una frazione non trascurabile della lunghezza d'onda della radiazione incidente. Sotto questa condizioni (ampiezze intorno ai 200 nm) si ha una variazione graduale dell'indice di rifrazione efficace dell'interfaccia nanostrutturata (index grading) e una significativa riduzione della riflettività. Nelle condizioni esplorate in questo esperimento (corrugazioni inferiori agli 80 nm), la riduzione significativa della riflettività si attende nella region ultravioletta dello spettro. Questo non porta vantaggi dal punto di vista delle prestazioni fotovoltaiche in quanto il vetro assorbe in modo efficiente tali lunghezze d'onda.

Nei prossimi esperimenti, si dovrà quindi procedere a determinare parametri sperimentali che consentano di amplificare ulteriormente (per un fattore circa 2) l'ampiezza delle nanostrutture.

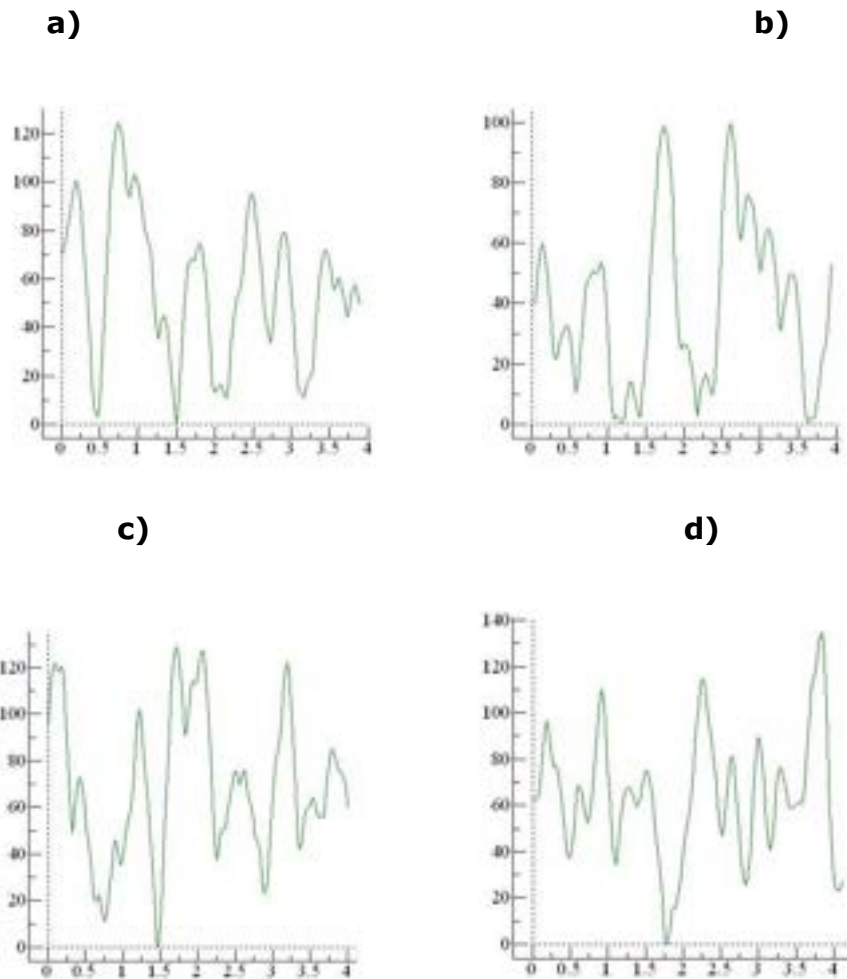
### 2.3.2 TCO nanostrutturato

Parallelamente a quanto realizzato fino ad ora sul substrato di vetro, abbiamo studiato la possibilità di realizzare un film di TCO testurizzato sul quale successivamente procedere ad effettuare la crescita della cella solare. Lo scopo in questo caso è di confinare la luce entro lo strato assorbitore in analogia a quanto realizzato nel lavoro [Karin Söderström et al. Appl. Phys. Lett. 96, 213508 (2010)].

Abbiamo quindi proceduto a depositare direttamente, tramite RF magnetron sputtering, il film di ZnO:Al su di un substrato di vetro (fornito da ENEA ENE-FOTO) su cui precedentemente è stato effettuato un trasferimento di patterning. La topografia del vetro nanostrutturato di partenza è presentata in Figura C8(a-b). Tale esperimento è stato eseguito facendo crescere per incrementi successivi lo spessore del film di TCO, alla fine di ogni step è stata condotta un'indagine AFM per stabilire se la crescita dello ZnO:Al avveniva in maniera conforme con il pattern definito sul substrato.



**Figura C8**  
**Immagine topografica AFM 6 μm x 6μm deposito di 25 nm (a), 75 nm (b), 150 nm (c), 300 nm (d) di ZnO:Al su vetro patternato tramite trasferimento pattern.**



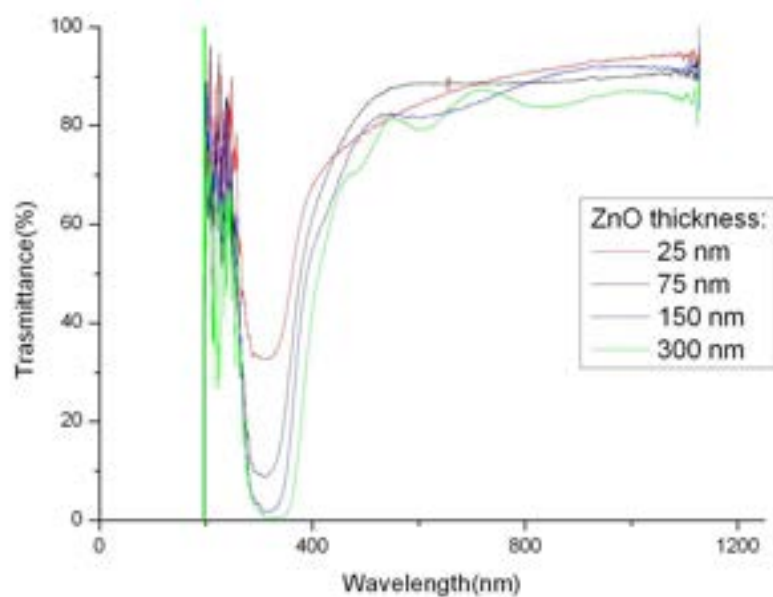
**Figura C9**

**Profilo topografico lungo una linea AFM corrispondenti alle immagini (a)-(d). Le unità di misura dell'asse orizzontale sono  $\mu\text{m}$ , dell'asse verticale sono nm.**

Come si vede dalle figure C8 e C9 in cui sono riportate delle immagini topografiche dei campioni, la crescita del film di ZnO:Al avviene in modo conforme al substrato di vetro, replicando il pattern precedentemente definito sul substrato; la dinamica verticale delle strutture resta sempre molto ampia superando nei punti più alti i 100 nm,. In tutti gli stadi la superficie presenta una rugosità rms di circa 30 nm (contro i 32 nm del substrato di vetro) e strutture con dimensioni laterali attorno ai 300-400 nm. Parametri morfologici di questo tipo si avvicinano ai valori indicati come ottimali nel lavoro [Karin Söderström et al. Appl. Phys. Lett. 96, 213508 (2010)]. Una descrizione più estesa di questi risultati si trova in referenza [14].

In figura C10 sono riportati gli spettri ottici in trasmissione per diverso spessore del film di ZnO:Al, come si vede, la trasmittività dei film nel visibile e nell'infrarosso resta superiore all'80% anche allo spessore di 300 nm. Per opera dello scattering introdotto dal *texturing* superficiale si ha, inoltre, una riduzione delle frange di interferenza rispetto al caso dei film lisci.

Prima di procedere ad effettuare un test su celle solari ENEA, intendiamo sviluppare ulteriormente il processo di nano-strutturazione del vetro in modo da ampliare ulteriormente l'ampiezza delle nanostrutture fino a raggiungere altezze di circa 180-200 nm.



**Figura C10**  
**Spettri ottici in trasmissione al variare dello spessore di ZnO:Al depositato su vetro nanostrutturato mediante un procedimento di trasferimento pattern.**

## **2.4 Funzionalizzazione plasmonica di ossidi conduttori trasparenti (TCO) mediante drogaggio con nanoparticelle metalliche.**

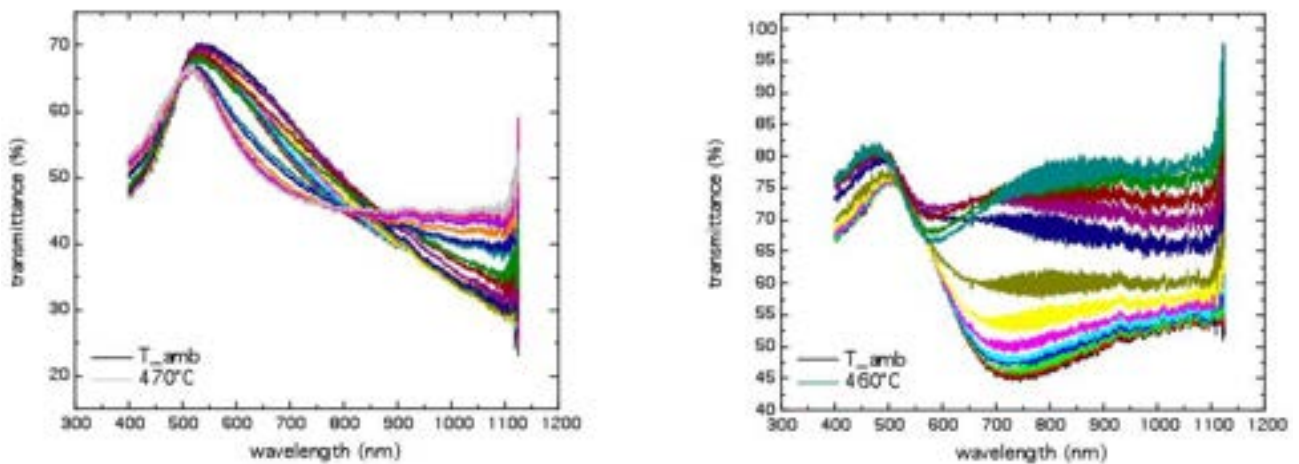
Recentemente, numerosi studi hanno evidenziato la possibilità di incorporare nanoparticelle metalliche con funzionalità plasmonica in celle solari a film sottile allo scopo di favorire l'intrappolamento della luce ("plasmon enhanced photon harvesting"). Applicazioni di questo tipo sfruttano l'elevata sezione d'urto di scattering di queste nanostrutture per ottenere un aumento del cammino ottico efficace entro il materiale attivo e conseguentemente un aumento della corrente. Le soluzioni cercate prevedono di incorporare le nanoparticelle metalliche sia sul *front contact* della cella che sul *back contact* [11,12].

Nel primo caso si punta ad aumentare il cammino ottico della luce sfruttando lo scattering delle nanoparticelle su di un angolo più ampio e diretto in maniera preferenziale verso il semiconduttore (che ha indice di rifrazione maggiore rispetto al vetro). Nel secondo caso, si ha l'ulteriore vantaggio di aumentare l'assorbimento della radiazione nella regione del rosso, evitando le perdite per assorbimento nel metallo alla lunghezza d'onda nella regione del blu (radiazione che viene assorbita preferenzialmente nella regione frontale della cella).

In questa prima fase del progetto, l'obiettivo è stato quello di mettere a punto procedure che consentano la crescita di nanoparticelle metalliche (Au, Ag) senza ricorrere all'utilizzo dei fasci ionici sinora impiegati nella tecnica IBS. La tecnica IBS è infatti ottimizzata per realizzare nanostrutture su substrati planari, mentre i tipici substrati di TCO (SnO<sub>2</sub> o ZnO) impiegati come supporto di celle a film sottile presentano una testurizzazione sulla scala del centinaio di nm.

La tecnica di crescita alternative all'IBS che abbiamo deciso di adottare sono (i) la agglomerazione termica di un film oppure (ii) la agglomerazione mediante evaporazione ad angoli radenti.

In una prima serie di esperimenti abbiamo cresciuto i film di oro da 5 e 10 nm di spessore a temperatura ambiente su substrati di ZnO liscio, successivamente abbiamo provveduto all'annealing dei campioni rispettivamente fino a 780 K e 840 K. Durante la fase di riscaldamento abbiamo acquisito gli spettri ottici in trasmissione per monitorare l'evoluzione delle proprietà ottiche a seguito dei cambiamenti morfologici del campione, figura D11.

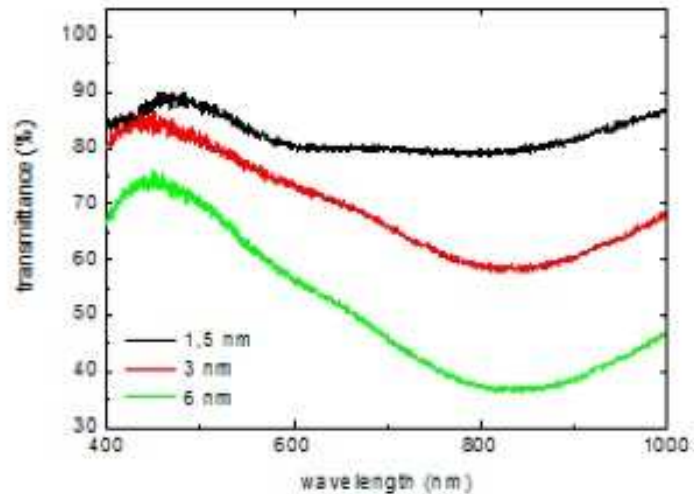


**Figura D11**  
**Trasmissività ottica a varie temperature di annealing del film di 10 nm (sinistra) e 5 nm (destra)**

Per il film da 10 nm si osserva che la trasmissività a temperatura ambiente è comparabile a quella di un film connesso. A partire dai 470 K compare un plasmon e intorno ai 750 nm che con l'aumentare della temperatura diventa sempre più marcato e si stabilizza attorno ai 600 nm una volta raggiunti gli 840 K. La trasmissività media è superiore al 50%, per temperature superiori ai 600 K; tale valore è più alto di quello registrato utilizzando il vetro come substrato. Questo è probabilmente dovuto alla maggiore corrugazione superficiale del substrato di ZnO che facilita la disconnessione dell'oro e la sua agglomerazione durante l'annealing.

Per il film da 5 nm, già a temperatura ambiente si osserva un minimo di natura plasmonica centrato attorno agli 850 nm. Tale minimo, di intensità molto minore di quella registrata per il film da 10 nm, si stabilizza a 600 nm una volta raggiunti i 600 K. La trasmissività media del campione si stabilizza attorno al 75 % per temperature superiori ai 550 K.

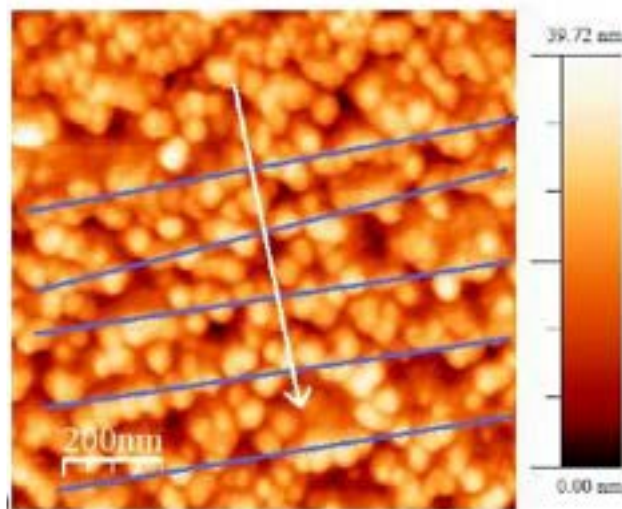
Il secondo approccio seguito per la crescita di nanoparticelle metalliche è stato la deposizione a caldo (mantenendo il substrato a 770 K) di film da 1.5, 3, 6 nm su substrati di ZnO (di ENEA ENE-FOTO). In figura D12 sono riportati gli andamenti della trasmissività ottica dei tre campioni; si vede chiaramente che aumentando lo spessore del film il picco di estinzione plasmonica centrato a 800 nm diviene predominante rispetto a quello di cluster isolati (600 nm) ed in più risulta esteso su di un ampio range di lunghezze d'onda.



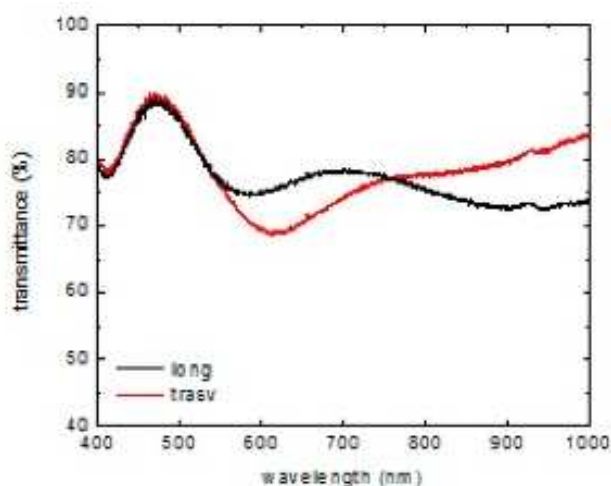
**Figura D12**  
**Spettro ottico in trasmissione per il film di Au di spessore 1,5 nm (linea nera), 3 nm (linea rossa), 6 nm (linea verde) su ZnO a 770 K**

La terza via seguita per la crescita di nanoparticelle metalliche coinvolge l'evaporazione di oro ad angoli superiori agli  $82^\circ$  (evaporazioni radenti) sfruttando effetti di ombreggiatura indotti dal profilo topografico del substrato e dal cluster metallico stesso. In questo modo si riesce ad indurre la nucleazione di cluster a distanze legate all'angolo di evaporazione (che influenza direttamente la distanza su cui estende l'ombreggiamento) ed alla direzione del fascio di evaporazione.

In Figura D13 è riportata l'immagine topografica AFM di un substrato di ZnO su cui sono stati evaporati 5 nm di Au ad angolo radente ( $85^\circ$ ) e a  $T = 295$  K. Nell'immagine è anche indicata con una freccia la direzione del fascio di evaporazione e con delle linee blu i cluster generati dall'effetto di ombra. Come detto in precedenza, essi sono distanziati nella direzione del fascio e generalmente connessi nella direzione ortogonale.



**Figura D13**  
**Topografia 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  del film da 4.5 nm di Au ottenuto tramite evaporazione radente su ZnO. La freccia bianca indica la direzione del fascio di evaporazione, le linee blu indicano le catene di oro formate a seguito dell'effetto di ombreggiatura**



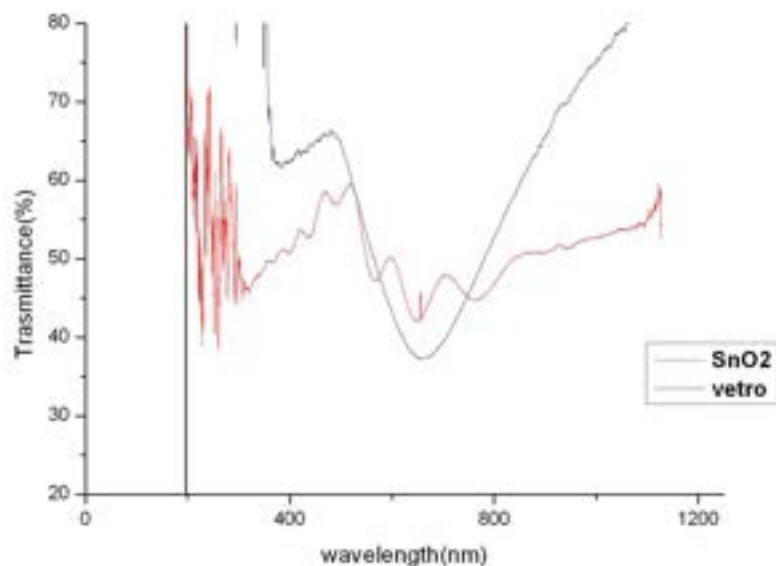
**Figura D14**  
**Spettro ottico in trasmissione per le due polarizzazioni TE (nero) e TM (rosso) relativo al film di fig. D13**

In Figura D14 è riportato lo spettro ottico in trasmissione per le due polarizzazioni parallela e ortogonale alle catene prodotte nell'evaporazione. Come si vede, le due polarizzazioni presentano uno spettro differente; nella polarizzazione trasversale alle catene vi è la presenza di un plasmon localizzato attorno ai 600 nm e la trasmissività nell'infrarosso è superiore all'80%, mentre nella polarizzazione longitudinale si osserva lo spettro caratteristico di un film connesso a formare catene.

Alla luce di questi risultati abbiamo deciso di applicare su un dispositivo fotovoltaico di ENEA la procedura di evaporazione ad angoli radenti in quanto non richiede trattamenti termici ad alta temperatura (la performance delle celle a film sottile si degrada quando vengono scaldate sopra i 200 °C). Il primo test che abbiamo effettuato era diretto a valutare il procedimento quando le nanoparticelle plasmoniche vengono localizzate sul front contact. Per questo motivo è stato applicato il medesimo procedimento sul front contact di un dispositivo fotovoltaico fornito da ENEA ENE-FOTO e successivamente rispedito per misure di efficienza. I test effettuati sulla cella (MA55/2/B/07042010) hanno indicato che la localizzazione delle particelle sul front contact porta ad una diminuzione della efficienza quantica, probabilmente a causa di assorbimento nel metallo. Test ulteriori sono necessari per stabilire se aumentando la taglia delle particelle è possibile ridurre la sezione d'urto per assorbimento relativamente a quella di scattering, aumentando al contempo la dispersione spaziale delle nanoparticelle per aumentare la trasparenza.

Prima di procedere a questi test, abbiamo deciso di valutare una configurazione del dispositivo più promettente, in cui le nanoparticelle plasmoniche vengono localizzate in corrispondenza del back-contact. A questo scopo ENEA ENE-FOTO ci ha fornito un dispositivo fotovoltaico con la giunzione di semiconduttrice p-i-n cresciuta su un film SnO<sub>2</sub> testurizzato e dei film di SnO<sub>2</sub> senza cella, come riferimento.

Abbiamo inizialmente provveduto a studiare gli effetti plasmonici che si ottengono sui substrati SnO<sub>2</sub> di riferimento in seguito ad evaporazione ad angoli radenti, confrontandoli con quelli ottenuti utilizzando il vetro.



**Figura D15**  
**Evaporazione radente su vetro ed SnO2 rugoso usato come supporto per una giunzione p-i-n da ENEA ENE-FOTO**

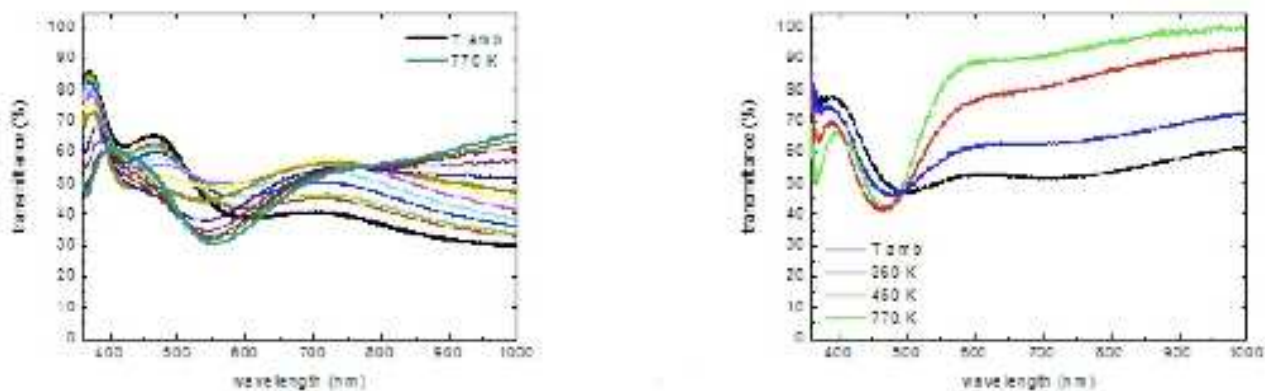
Come si può notare dalla figura D15, lo spettro ottico in trasmissione del substrato di vetro indica la comparsa di un marcato minimo di estinzione dovuto al plasmone centrato attorno a 650 nm; per quanto riguarda il substrato di SnO2 non è possibile identificare la posizione esatta del minimo plasmonico a seguito delle oscillazioni dovute all'interferenza nel film di ossido. Tuttavia è ben evidente una diminuzione della trasmissività, per lunghezze d'onda comprese tra i 500 nm ed i 700 nm, corrispondente alle eccitazioni delle risonanze plasmoniche di nanoparticelle di taglia analoga a quelle del vetro.

Questo esperimento ha consentito di calibrare la procedura di crescita delle nanoparticelle che abbiamo realizzato sul *back contact* della giunzione p-i-n fornita da ENEA. Abbiamo quindi proceduto a depositare tramite RF magnetron sputtering un film sottile di ZnO:Al (circa 20 nm) sullo strato n della cella pin cresciuta da ENEA e successivamente abbiamo cresciuto le nanoparticelle di oro mediante evaporazione radente. Infine abbiamo proceduto a cappare le nanoparticelle d'oro con altri 80 nm di ZnO:Al e abbiamo realizzato il contatto di Ag (film di circa 250 nm) utilizzando la medesima tecnica di RF magnetron sputtering.

L'efficienza quantica di questa cella è risultata leggermente incrementata rispetto a quella di una cella di riferimento, in corrispondenza delle lunghezze d'onda della risonanza plasmonica. Il risultato conferma che la scelta di localizzare le nanoparticelle in corrispondenza del back-contact risulta più promettente, come evidenziato da altri gruppi di ricerca. Le prossime attività saranno quindi volte ad ottimizzare questo risultato incoraggiante.

Una delle strade che abbiamo incominciato ad esplorare è quella di spostare la risonanza del plasmone localizzato verso lunghezze d'onda inferiori ricorrendo all'uso di un diverso metallo nobile: l'Ag. Abbiamo quindi proceduto a depositare due film di 5 nm e 10 nm di Ag, come già fatto con l'Au, su di un substrato di ZnO prodotto da ENEA ENE-FOTO e successivamente abbiamo attuato un processo di annealing fino a 770 K.





**Figura D16**  
**Spettri ottici in trasmissione al variare della temperatura per il film da 10 nm (sinistra) e 5 nm (destra) di Ag su ZnO**

Abbiamo quindi proceduto ad acquisire gli spettri ottici in trasmissione per i due campioni in tempo reale durante il processo di riscaldamento. Gli effetti plasmonici sono ben evidenti in entrambi i casi: per il film da 10 nm si vede che si instaura un minimo attorno ai 550 nm ad una temperatura di 520 K, mentre per il film da 5 nm il plasmone appare già a 295 K e centrato sui 500 nm per poi spostarsi sui 480 nm alla temperatura finale. È, quindi, evidente lo spostamento atteso della risonanza plasmonica verso lunghezze d'onda inferiori nell'uso dell'Ag.

### 3 Riassunto e Sviluppi

Questa attività ha consentito di mettere a punto processi di nanostrutturazione auto-organizzata precedentemente studiati su sistemi modello, nel caso di superfici di interesse in campo fotovoltaico (vetri e TCO). Si sono inoltre sviluppati approcci originali per la sintesi di nanoparticelle metalliche con funzionalità plasmonica per ottenere photon harvesting in dispositivi fotovoltaici a film sottile.

I risultati ottenuti dalla collaborazione con l'ENEA hanno fornito le prime indicazioni positive riguardo l'aumento di efficienza quantica dei dispositivi fotovoltaici a film sottile drogati con nanoparticelle plasmoniche. L'aumento di efficienza si osserva nella regione rossa/vicino IR dello spettro, quando le nanoparticelle d'oro vengono localizzate in corrispondenza del back contact.

Alla luce di questo risultato, l'impegno futuro primario sarà orientato a migliorare il processo di funzionalizzazione plasmonica del back-contact dei dispositivi fotovoltaici. Verrà in particolare sistematizzato il risultato conseguito per studiare come l'efficienza quantica dipenda dalla taglia delle nanoparticelle, dalla frequenza di risonanza plasmonica e dalla morfologia del TCO impiegato nel back contact.

Grazie ad un finanziamento conseguito recentemente saremo in grado nei prossimi mesi di procedere alla sintesi delle nanoparticelle plasmoniche ricorrendo ad una tecnica alternativa basata su Laser Annealing. In prospettiva questo sviluppo si presenta interessante dal punto di vista applicativo in quanto il processo di nanostrutturazione non richiede condizioni di vuoto. Contiamo con questa tecnica di poter ottimizzare il processo di crescita delle nanoparticelle metalliche, che presentano una trasparenza ottica piuttosto bassa dopo l'evaporazione radente (elevata densità di particelle).

Occorre inoltre migliorare il processo di deposizione dei film di ZnO drogato con Al. L'obiettivo è ottenere film con resistività più bassa mantenendo la trasparenza ottica, già abbastanza buona. Per questo motivo si stanno studiando diversi accorgimenti di carattere sperimentale, come l'ottimizzazione delle geometrie nella camera di sputtering, della distanza sorgente-campione, dei parametri operativi di lavoro (potenza di output della sorgente a RF, pressione di sputtering, rotazione del substrato durante l'evaporazione). In questo modo contiamo di superare le limitazioni osservate nei primi dispositivi che presentano un peggioramento del fill factor dovuto all'aumento della resistenza serie.

Infine, per quanto riguarda i procedimenti di *texturing antiriflesso* del front contact e della superficie esterna del vetro, con le morfologie sin qui ottenute gli effetti antiriflesso più rilevanti si hanno per lunghezze d'onda inferiori ai 400 nm, che contribuiscono poco all'efficienza complessiva del dispositivo. Per estendere la funzionalità antiriflesso alla porzione rossa dello spettro è necessario migliorare ulteriormente le caratteristiche del *texturing* aumentando la rugosità superficiale del pattern di circa un fattore 2 fino a raggiungere altezze picco-valle di circa 200 nm.

## REFERENZE

- [1] A. Toma, D. Chiappe, C. Boragno, and F. Buatier de Mongeot, Phys. Rev. B **81**, 165436 (2010).
- [2] K.C. Park, D.Y. Ma, K.H. Kim, Thin Solid Films **305**, 201-209(1997).
- [3] R. Cebulla, R. Wendt, and K. Ellmer, J. Appl. Phys. **83**, 2 (1998).
- [4] W. Yang, Z. Liu, D.-L. Peng et al. Applied Surface Science **255** 5669-5673 (2009).
- [5] R.H. Franken and R.L. Stolk et al. J. Appl. Phys. **102**, 014503 (2007).
- [6] P. Vukusic, J.R. Sambles, Nature **424**, 852 (2003).
- [7] M. Berginski, J. Hupkes, M. Schulte, G. Schope, H. Stiebig, B. Rech, and M. Wuttig, J. Appl. Phys. **101**, 074903 (2007).
- [8] D. Chiappe, A. Toma, Z. Zhang, C. Boragno, F. Buatier de Mongeot Applied Physics Letters , 97, 053102 (2010)
- [9] A. Toma, D. Chiappe, B. Šetina Batič, M. Godec, M. Jenko, and F. Buatier de Mongeot, Phys. Rev. B. **78**, 153406 (2008).
- [10] A. Toma, B. Šetina Batič, D. Chiappe, C. Boragno, U. Valbusa, M. Godec, M. Jenko, F. Buatier de Mongeot, J. Appl. Phys. **104**, 104313 (2008).
- [11] V.E. Ferry, M.A. Verschuuren, H.B.T. Li, et al. Opt. Express **18**(102), A237-A245 (2010).
- [12] H.A. Atwater, and A. Polman, Nat. Mater. **9**(3), 205-213 (2010).
- [13] "Plasmon enhanced Thin film PV devices on Nanostructured metallo-dielectric substrates ", F. Buatier de Mongeot, C. Boragno, A. Toma, D. Chiappe, P. Delli Veneri,

L.V. Mercaldo, I. Usatii, Proceedings 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2009) ISBN:3-936338-25.

[14] "Photon Harvesting in Nanostructured Dielectric Substrates for Thin Film Solar Cells", F. Buatier de Mongeot, C. Boragno, L.Imperatore, A.Toma, D. Chiappe, P. Delli Veneri, L.V. Mercaldo, I. Usatii, Proceedings 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2010) in press.