



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Analisi numerica di cristalli fotonici ibridi metallo-dielettrici come
strati riflettori posteriori di celle fotovoltaiche a film sottile

A. Ricciardi, M. Pisco, A. Cusano



ANALISI NUMERICA DI CRISTALLI FOTONICI IBRIDI METALLO-DIELETTRICI COME STRATI
RIFLETTORI POSTERIORI DI CELLE FOTOVOLTAICHE A FILM SOTTILE

A. Ricciardi. M. Pisco A.Cusano (Divisione Optoelettronica, Dipartimento di Ingegneria,
Università del Sannio (Benevento))

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Responsabile Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Introduzione

L'innovazione tecnologica nel settore del fotovoltaico ha portato alla realizzazione di celle a film sottile, ossia celle di spessore di pochi di micron. La riduzione dello spessore determina la riduzione del volume della regione attiva della cella, ossia una minore capacità nell'assorbire i fotoni incidenti, e conseguentemente un'efficienza più bassa.

Ad esempio il silicio ha un gap indiretto che dà origine ad un debole assorbimento di luce nel vicino infrarosso, con una lunghezza di assorbimento che passa da poco più di 10 micron per $\lambda = 800$ nm a più di 1 mm per $\lambda = 1108$ nm. Si comprende, quindi, quanto sia estremamente difficile catturare la luce incidente se la regione attiva ha uno spessore inferiore ai 500 nm.

Una delle tecniche maggiormente utilizzate per migliorare l'efficienza nelle celle solari a film sottile consiste nel realizzare un *back reflector*, ossia uno specchio sul fondo della cella con la funzione di riflettere le luce, così da indurre un ulteriore passaggio della stessa nel semiconduttore (in modo tale da aumentare la probabilità di catturare i fotoni).

I primi materiali utilizzati per la realizzazione di questi specchi sono stati i metalli come argento o alluminio che, oltre ad avere buone capacità di riflessione, si prestavano bene ad essere facilmente realizzati con tecniche di deposizione standard. Gli specchi metallici tuttavia soffrono di perdite intrinseche dovute a plasmoni di superficie, ossia onde elettromagnetiche che si propagano in direzione parallela all'interfaccia metallo/dielettrico (o metallo/vuoto) [s. A.Maier, *'Plasmonics: Fundamentals and applications'*; Springer: Berlin, 2007]. La richiesta di prestazioni sempre più elevate e di soluzioni efficienti ha portato alla definizione di un nuovo approccio per intrappolare la luce secondo cui si realizzano back reflectors mediante cristalli fotonici (Photonic Crystals, PCs) tipicamente monodimensionali o bidimensionali [J. D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J. N. Winn and R. D. Meade *"Photonic crystals: molding the flow of light – Second edition"*, Princeton University Press, 2007].

In tale contesto scientifico tecnologico, la nostra attività di ricerca ha riguardato essenzialmente la progettazione di strati riflettori posteriori, costituiti da cristalli fotonici ibridi metallici e dielettrici in configurazione sia periodica che quasi periodica, finalizzati alla definizione di nuove architetture di celle solari che massimizzino l'intrappolamento della radiazione solare nelle celle solari a film sottile.

Cristalli fotonici: backreflectors nelle celle solari a film sottile

I PC rappresentano uno dei temi chiave della ricerca nel campo della fotonica contemporanea. Il forte interesse della comunità scientifica è essenzialmente dovuto alle loro intriganti proprietà di confinamento e di localizzazione della luce, con possibili applicazioni alle frequenze ottiche che riguardano la realizzazione di cavità risonanti, guide d'onda, amplificatori, LED e laser con un'ottima efficienza.

Ciò che caratterizza un cristallo fotonico è essenzialmente la modulazione periodica di indice di rifrazione che permette alle onde elettromagnetiche di diffrangersi e creare interferenze che danno luogo alla formazione di bandgap fotonico. Infatti la periodicità dell'indice di rifrazione impedisce alle frequenze all'interno del bandgap di propagarsi all'interno del cristallo stesso. Il cristallo fotonico può essere considerato l'ideale per la realizzazione di back reflector in quanto la luce incidendo sulla superficie del cristallo viene completamente riflessa (fig. 1).

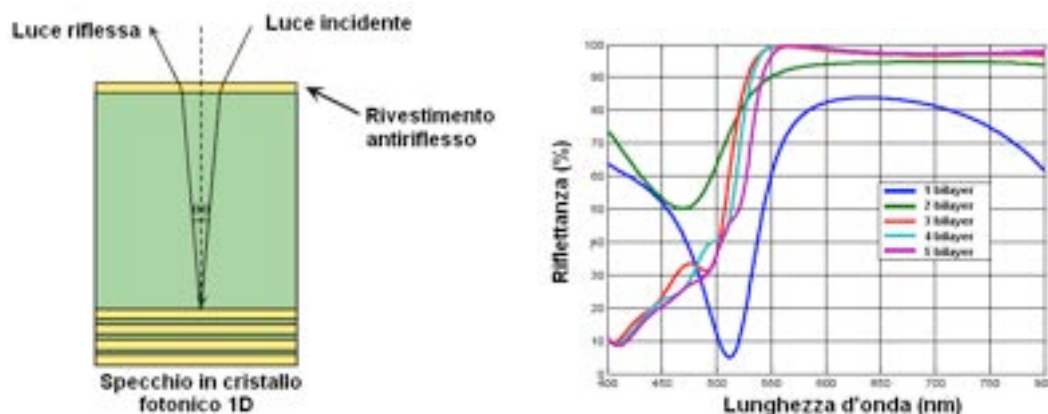


Figura 1 – (a) Schematizzazione di una cella solare a film sottile con back reflector a PC 1D; (b) Riflettanza del PC 1D in funzione del numero di strati.

Consideriamo a titolo di esempio esplicativo un back reflector [P. Bermel et al, "Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals", *Opt. Express*, 15, 25, 2007] realizzato con un cristallo fotonico 1D come mostrato in figura 1: tale specchio deve riflettere fortemente le frequenze nel vicino infrarosso in modo tale da ottimizzare l'assorbimento della cella. Naturalmente maggiore è il numero di bilayer che compone lo specchio, maggiore è la riflettanza dello specchio. Per le applicazioni pratiche le soluzioni non devono far lievitare troppo i costi. Un back reflector in cristallo 1D composto da un gran numero di bilayer può rappresentare una soluzione inadatta in termini economici per cui gli studi si sono orientati verso una categoria di riflettori a PC in cui non viene sfruttato l'effetto bandgap del cristallo ma i fenomeni risonanti per propagazione fuori dal piano/asse di periodicità.

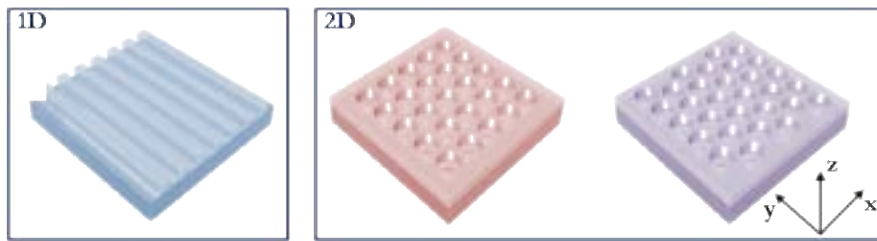


Figura 2 – Schematizzazione di slab a PC 1D e 2D

In particolare le slab a cristallo fotonico sono caratterizzate da uno strato di dielettrico sul quale viene imposta una distribuzione spazialmente periodica di linee (1D) o fori (2D) d'aria come mostrato in figura 2. Tali strutture supportano modi guidati che sono completamente confinati nella slab e non possono essere accoppiati alle radiazioni esterne a causa della riflessione interna totale, consentendo il controllo della luce all'interno dello strato su scala della lunghezza d'onda. D'altra parte, oltre ai modi guidati, esse supportano anche alcuni "modi leaky" (con perdite), di durata finita all'interno della slab, che possono accoppiarsi al continuum di modi dello spazio libero o dei mezzi circostanti, noti come "risonanze guidate" (guided resonances, GRs), che oltre ad avere la potenza elettromagnetica fortemente confinata all'interno della slab, possono accoppiarsi anche alle radiazioni esterne fornendo dunque un modo efficiente per incanalare la luce dall'interno della slab all'ambiente esterno [Fan, S.; Joannopoulos, J. D. *Analysis of guided resonances in photonic crystal slabs*. *Phys. Rev. B* 2002, 65, 235112].

Nelle slab a cristallo fotonico, le GRs possono essere eccitate sotto l'illuminazione di un'onda piana che incide normalmente rispetto al piano di periodicità del cristallo. In questa situazione, lo spettro di trasmissione/riflessione della slab presenta delle caratteristiche spettrali in forma di strette risonanze di Fano sovrapposte ad un inviluppo uniformemente variabile che deriva dall'effetto Fabry-Perot associato all'interazione della luce con una slab dielettrica effettivamente omogenea. Le frequenze e la larghezza di banda delle GRs dipendono dai parametri geometrici e fisici della struttura del PC, così come dalla direzione e dalla polarizzazione dell'onda incidente.

Nel caso specifico di cella solare, la diffrazione introdotta dal cristallo serve a creare quelle condizioni di *phase-matching* per poter eccitare dei modi fotonici propagativi nel mezzo attivo. In pratica si converte la direzione di propagazione della luce incidente, da normale al piano di periodicità del cristallo a parallela allo stesso, evitando i problemi legati alla dimensione ridotta dello spessore della regione attiva [R. Biswas et al., 'Simulation and modelling of photonic and plasmonic crystal back reflectors for efficient light trapping', *Phys. Status Solidi A*, 207, 3, 667–670 (2010)].

Cristalli fotonici metallici: effetti plasmonici

L'uso di cristalli fotonici dielettrici come riflettori migliora l'efficienza delle celle ma introduce ulteriori problemi, soprattutto tecnologici. Infatti, oltre al PC, rimane comunque l'esigenza di

inserire un contatto metallico alla base della cella. Per questo motivo si è pensato nuovamente di concentrare l'attenzione su strutture metalliche patternate che oltre a fungere da riflettori sono anche i contatti della cella solare.

Come già descritto in precedenza, uno degli effetti indesiderati, favorito dalla presenza del reticolo di diffrazione è l'eccitazione di modi plasmonici di superficie i quali interferiscono con la riflessione dei fotoni verso la regione attiva. In generale è difficile sfruttare i reticoli per diffrangere la luce e contemporaneamente evitare questo fenomeno che causa perdite di riflessione. Tuttavia creando un reticolo metallico questi fenomeni possono essere impiegati per migliorare l'efficienza di una cella solare [H. A. Atwater and A. Polman "Plasmonics for improved photovoltaic devices", *Nature materials*, 9, 2010]. Infatti tali nanostrutture metalliche favoriscono l'eccitazione dei plasmoni di superficie all'interfaccia metallo-dielettrico. Con il giusto impiego di questa struttura la radiazione incidente può essere intrappolata in un layer di sottile semiconduttore (regione attiva), in modo tale da aumentare l'assorbimento.

Le strutture plasmoniche possono offrire almeno tre modi per ridurre lo spessore fisico del layer assorbente mantenendo costante le prestazioni:

- le nanoparticelle metalliche possono essere usate come elementi di diffrazione per intrappolare la luce nel sottile layer assorbente;
- le nanoparticelle metalliche poste nel semiconduttore possono essere usate come antenne che eccitano i plasmoni di superficie col fine di aumentare l'effettivo assorbimento alla sezione trasversale. Le particelle eccitate vicino al campo di giunzione determinano la formazione di coppie elettrone-lacuna;
- un film metallico patternato posto su una superficie di sottile layer assorbente può accoppiare modi plasmonici di superficie all'interfaccia metallo-semiconduttore facendoli propagare nel piano del layer di semiconduttore anziché nello specchio metallico;

In particolare questa terza soluzione, dunque, consiste nel convertire la luce in modi plasmonici di superficie, ossia in onde elettromagnetiche che si propagano lungo l'interfaccia tra il contatto posteriore metallico e il layer di semiconduttore assorbente e tali modi possono efficientemente intrappolare e guidare la luce nel layer di semiconduttore. Poiché i contatti metallici sono sempre presenti nelle celle solari questo fenomeno può essere sfruttato senza realizzare strutture aggiuntive.

Strutture periodiche ibride metallo-dielettriche

Nel 2009 è stato pubblicato dalla prestigiosa rivista americana *Nanoletters* un lavoro interessante [W. Wang et al, "Broadband light absorption enhancement in thin-film silicon solar cells", *Nanoletters*, 10, 6, 2009] in cui è stato considerato un nuovo progetto di cella solare a film sottile, avente un

nano-grating metallico in argento sul fondo del layer attivo, che garantisce un miglioramento dell'assorbimento a larga banda sfruttando i modi guidati planari propaganti nella regione attiva di silicio amorfo, le risonanze di Fabry-Perot e i fenomeni plasmonici (SPPs). La struttura base proposta nell'articolo è mostrata in figura 3:

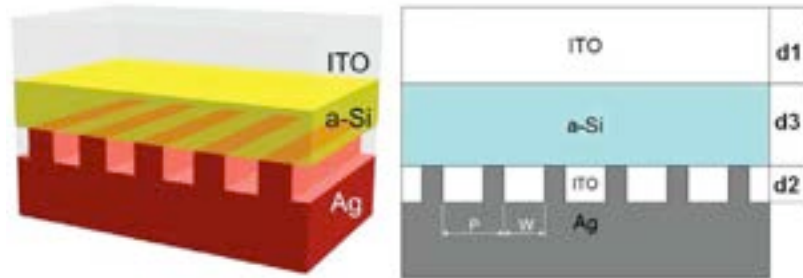


Figura 3 – schematizzazione di cella solare con back reflector ibrido metallo-dielettrico

La parte superiore della cella è composta da un sottile layer di ossido di conduzione trasparente (ITO) avente spessore $d1$ e che agisce come elettrodo trasparente; l'elettrodo inferiore invece è rappresentato da una nanogriglia metallica di periodo P , spessore $d2$ e larghezza w ; le fessure del reticolo possono essere riempite con un appropriato materiale conduttivo trasparente (ITO). La regione di silicio che assorbe la luce è disposta tra questi due elettrodi ed ha uno spessore $d3$.

La presenza del reticolo migliora molto l'assorbimento: quando un'onda incide sul reticolo e la lunghezza d'onda è paragonabile alle dimensioni del reticolo stessa, si crea una rosa di raggi diffratti di ordine diverso. Queste componenti diffratte sono in grado dunque di eccitare (se verificata la condizione di *phase-matching*) sia modi plasmonici di superficie sia modi guidati all'interno della regione attiva che funge da guida d'onda. Cambiando i parametri geometrici del reticolo è possibile l'accoppiamento dei modi plasmonici e fotonici (modi guidati).

L'assorbimento nella regione di silicio è definito come:

$$\text{Assorbimento} = \oint_s \vec{S}(\vec{r}, \omega) \cdot d\vec{a}$$

dove $\vec{S}(\vec{r}, \omega)$ è il vettore di Poynting mentre s è la superficie della regione attiva. L'analisi è stata condotta nell'intervallo di lunghezze d'onda [270 - 970nm]. Ad una lunghezza d'onda di 270nm l'energia dei fotoni incidenti è completamente assorbita prima di raggiungere l'elettrodo inferiore mentre nel caso di illuminazione nel vicino infrarosso, ossia per lunghezze d'onda di 960nm, la luce raggiunge tale elettrodo per poi essere riflessa nuovamente verso il layer attivo. Per capire meglio questo concetto si riporta il rapporto tra l'assorbimento di una cella base composta da silicio e elettrodi di ITO con spessore $d3 = 100\text{nm}$ normalizzato rispetto ad un layer di silicio (spessore di 2-3 μm); l'incidenza è assunta normale.

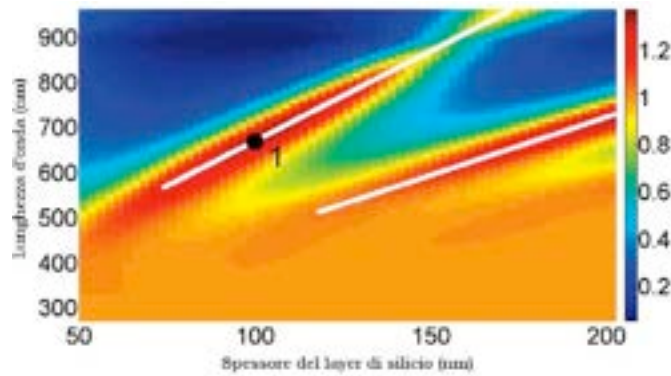


Figura 4 – rapporto tra l’assorbimento di una cella base composta da silicio e elettrodi di ITO con spessore $d_3 = 100\text{nm}$ normalizzato rispetto ad un layer di silicio (spessore di 2-3 μm)

La figura 4 mostra che per basse lunghezze d’onda il rapporto è prossimo all’unità (l’assorbimento nel film sottile è paragonabile a quello nel layer semi-infinito) mentre per alte lunghezze d’onda questo rapporto cade al di sotto dell’unità, assumendo anche valori inferiori al 20%. È interessante notare che per alte lunghezze d’onda c’è una regione molto stretta, marcata da linee continue bianche, in cui si identifica un forte aumento dell’assorbimento. Questo aumento è dovuto a fenomeni di risonanza nel layer di silicio che si verificano quando sia gli spessori dei layer che la lunghezza d’onda della radiazione incidente soddisfano specifiche condizioni. Per confrontare le due strutture si introduce una funzione “*enhancement*” (Λ) così definita:

$$\Lambda = \frac{\text{energia assorbita nel layer attivo della cella con nanogriglia}}{\text{energia assorbita nel layer attivo della cella senza nanogriglia}}$$

Λ è funzione dei parametri geometrici della cella (periodo P e altezza d_2 del grating, spessore del layer di silicio d_3 , larghezza w , ecc), delle condizioni di illuminazione (lunghezza d’onda d’incidenza e polarizzazione) e dei materiali usati per realizzare la struttura a film sottile.

I risultati delle simulazioni, ottenute mediante la mappatura della funzione Λ al variare di diversi parametri strutturali e condizioni di incidenza sono riportati nella figura 5. Si possono notare differenze significative dell’*enhancement* ad alcune lunghezze d’onda: nella figura 5(c) si osserva un aumento dell’assorbimento di 14 volte a determinate lunghezze d’onda. I meccanismi che permettono l’*enhancement* dell’assorbimento è dovuto a tre effetti distinti: fenomeni plasmonici, fenomeni risonanti e modi guidati. I fenomeni risonanti si verificano per particolari valori di spessore e a determinate lunghezze d’onda; sono sensibili ai cambiamenti dello spessore di silicio e i picchi di risonanza associati a questi fenomeni subiscono un red-shift all’aumentare di d_2 .

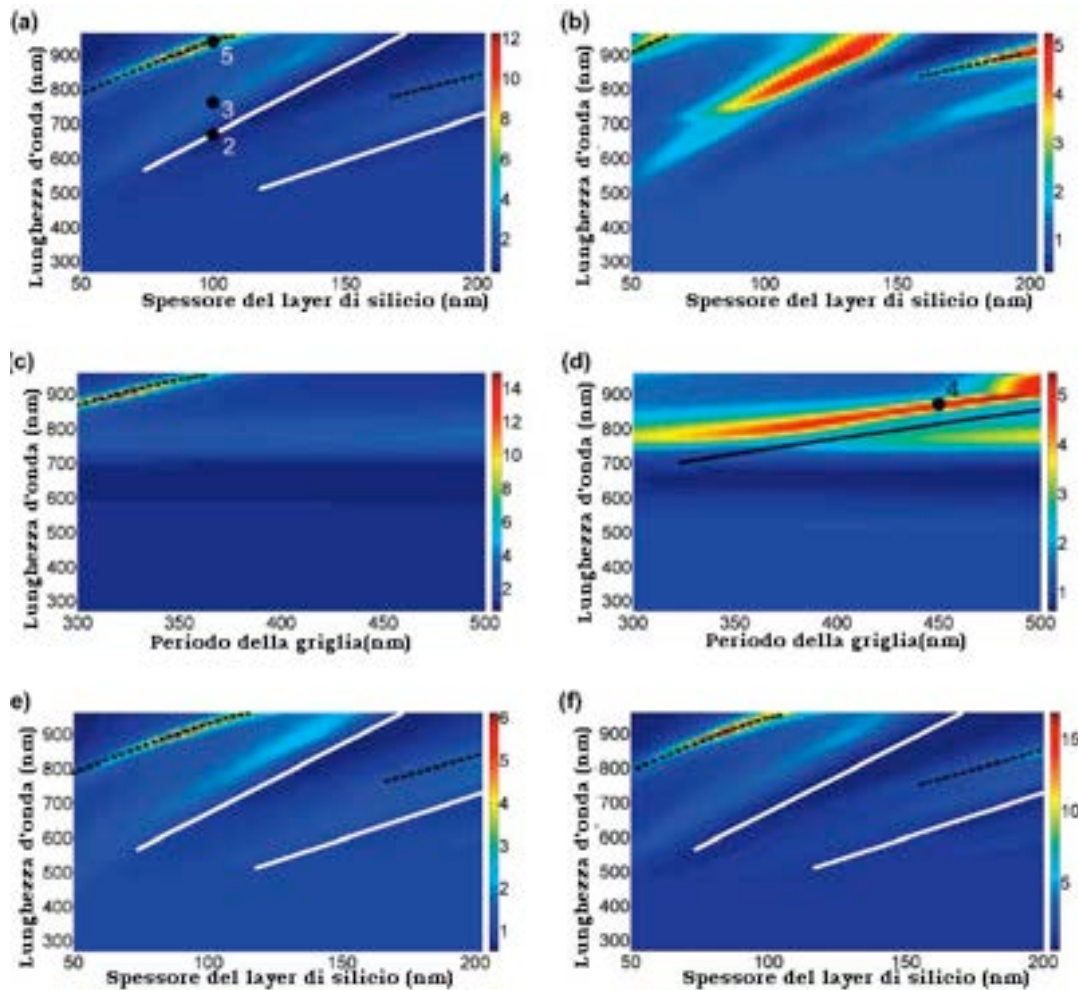


Figura 5 – Mappatura della funzione di enhancement in diversi casi: (a) polarizzazione TE con $d_2=50\text{nm}$ (b) polarizzazione TM con $d_2=50\text{nm}$ (c) polarizzazione TE con $d_2=50\text{nm}$ (d) polarizzazione TM con $d_2=50\text{nm}$ (e) polarizzazione TE con $d_2=25\text{nm}$ (f) polarizzazione TE con $d_2=100\text{nm}$. In tutti i casi il periodo è $P=300\text{nm}$

Come visto in precedenza, i modi plasmonici sono onde che si propagano all'interfaccia metallo-dielettrico e sono eccitati soltanto dalle polarizzazioni TM (campo elettrico polarizzato nella direzione perpendicolare alle linee del reticolo). Inoltre essi dipendono poco dallo spessore di silicio mentre i picchi di enhancement associati a questi fenomeni subiscono un red-shift all'aumentare del periodo del reticolo. I modi guidati invece si propagano nella regione di silicio come se questa fosse una guida d'onda: l'eccitazione di tali modi è sensibile allo spessore di silicio, alla polarizzazione incidente e al periodo, ma molto meno dallo spessore del grating. Le linee bianche continue identificano le risonanze di Fabry-Perot, le nere continue gli SPPs mentre quelle tratteggiate i modi guidati. Per meglio comprendere cosa accade al variare dei parametri geometrici è stato rappresentato l'enhancement in funzione della lunghezza d'onda con valori di $d_3=100\text{ nm}$, $d_2=50\text{ nm}$, sia per polarizzazioni TM (linea

continua) che per polarizzazioni TE (linea tratteggiata) e per valori di periodo $P=300\text{nm}$ (linee blu) e $P=400\text{nm}$ (linee verdi).

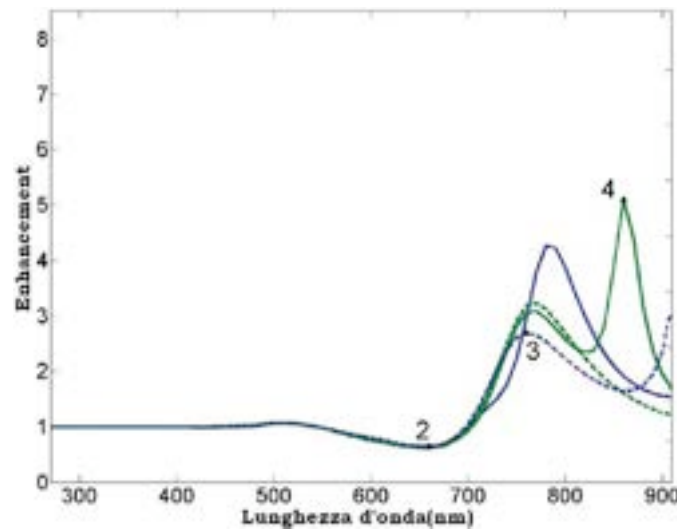


Figura 6 - Enhancement per polarizzazioni TM (linee continue) e TE (linee tratteggiate) per valori di periodo $P=300\text{nm}$ (linee blu) e $P=400\text{nm}$ (linee verdi)

Si osserva che aumentando il periodo, il punto 3 (dovuto a fenomeni di risonanza di Fabry-Perot) non subisce un forte spostamento mentre il punto 4 (dovuto a fenomeni plasmonici) è frutto dello spostamento verso destra del picco dei modi TM in seguito all'incremento di P (a conferma del fatto che gli SPPs subiscono un red-shift all'aumentare del periodo). La relazione che lega i fenomeni plasmonici al periodo del reticolo è la seguente:

$$2\pi/P = k_0 \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2}$$

dove ϵ_1 e ϵ_2 sono le costanti dielettriche dei materiali che si interfacciano, $\mathbf{k}_0$ è il vettore d'onda nel vuoto mentre P è il periodo del reticolo. Questa relazione determina le lunghezze d'onda degli SPPs permettendo di tracciare la linea continua nera nella figura 5(d).

Sono state anche determinate le mappe di campo magnetico normalizzato riferite al punto 4 della figura 5(d) e quelle del campo elettrico normalizzato riferite al punto 5 della figura 5(a). Nella figura 7 a sinistra si distinguono chiaramente i fenomeni plasmonici, caratteristici per la loro eccitazione all'interfaccia metallo-dielettrico, mentre a destra è rappresentato un modo guidato che ha la particolarità di "seguire" l'andamento del reticolo.

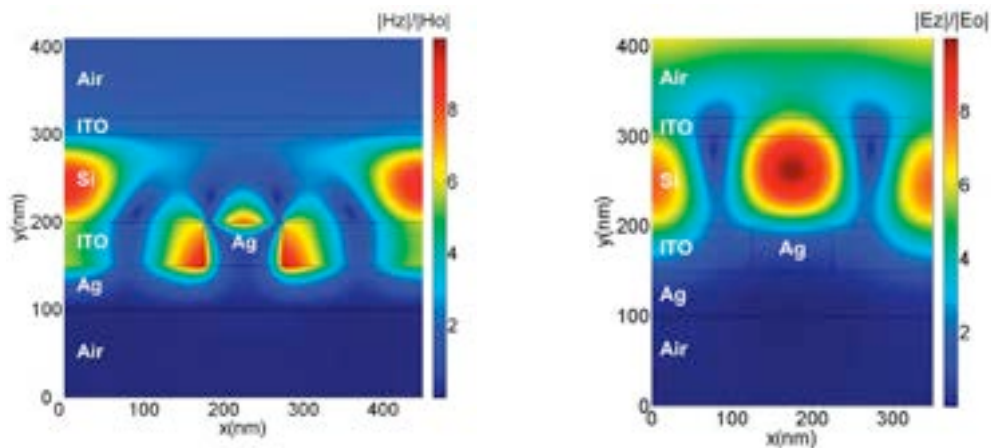


Figura 7 – Mappe del modulo del campo magnetico (nella cella unitaria) normalizzato riferite al punto 4 della figura (d) e quelle del modulo del campo elettrico normalizzato riferite al punto 5 della figura (a).

Analisi numerica di un back-reflector metallo-dielettrico a cristallo fotonico

Gli studi realizzati sono stati valutati in relazione al *know-how* del centro di ricerche ENEA di Portici (NA) che da tempo si occupa di sviluppo di tecnologie e metodologie per il monitoraggio e la conservazione dell'ambiente in relazione alle caratteristiche territoriali locali e alle strategie internazionali sui cambiamenti globali. Date le potenzialità dell'ossido di zinco rispetto all'ITO, si è deciso di riprogettare la struttura sostituendo lo ZnO all'ITO. La nostra analisi si è concentrata sugli spettri di assorbimento effettuando una chiara distinzione dei fenomeni associati ai diversi picchi: ci siamo occupati così di effettuare in prima battuta una discriminazione dei modi per capire a quale fenomeno corrisponde ognuno di essi.

Le nostre simulazioni sono state realizzate usando un software commerciale 2D chiamato Comsol Multiphysics versione 3.5 [<http://www.comsol.com/>], basato sul metodo agli elementi finiti. Il software opera nel dominio della frequenza e prevede una discretizzazione del dominio computazionale in un insieme di regioni finite, dette elementi, all'interno delle quali l'indice di rifrazione è considerato costante. Il campo elettromagnetico all'interno della struttura presa in esame viene espresso in forma analitica in ciascun elemento mediante funzioni che soddisfano localmente le equazioni di Maxwell e dipendono da un certo numero di parametri incogniti. Imponendo le condizioni di continuità delle componenti tangenziali di campo sulle superfici di separazione tra elementi distinti nonché le condizioni al contorno globali del sistema, si ottiene un sistema algebrico la cui soluzione permette di determinare tutti i parametri incogniti del problema.

Nel grafico seguente sono riportati, sovrapposti, gli spettri di assorbimento per le due polarizzazioni. La curva rossa è lo spettro di assorbimento per polarizzazioni TM, quella blu invece è riferita al caso TE.

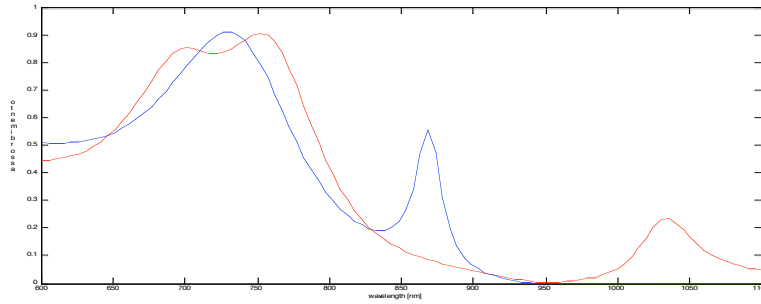


Figura 8 - Spettro di assorbimento per una struttura con elettrodi in ZnO, nanogriglia in argento e regione attiva in silicio amorfo. Le linee rosse sono riferite alla polarizzazione TM e quelle blu alla polarizzazione TE. Le dimensioni della struttura sono: $d_1=20\text{nm}$, $d_2=50\text{nm}$, $d_3=100\text{nm}$ e $P=300\text{nm}$

Nella discriminazione dei modi TE bisogna semplicemente distinguere le risonanze FP dai modi guidati dato che l'eccitazione dei polaritoni plasmonici di superficie è un fenomeno strettamente legato alle polarizzazioni TM. È utile tenere conto che le risonanze Fabry_Perot subiscono un red-shift all'aumentare dello spessore di silicio mentre non subiscono variazioni se si sostituisce il grating metallico con uno strato con indice di rifrazione equivalente e si fa variare lo spessore di questo strato; l'eccitazione dei modi guidati invece è influenzata dallo spessore del silicio, dal periodo e in maniera lieve dallo spessore del reticolo e naturalmente si riducono quando si rimuove il grating di argento. Sulla base di questa ultima osservazione è stata sostituita il grating di argento con uno strato omogeneo con indice di rifrazione equivalente dato dalla formula:

$$n_{eq} = \sqrt{(1 - DC)(n_L)^2 + DC(n_H)^2}$$

dove n_L ed n_H sono gli indici di rifrazione dei materiali a basso e alto indice che nel nostro caso sono rispettivamente argento e ZnO mentre DC è il duty cycle che nel nostro caso è dato dal rapporto $w/P=1/3.5$. Sostituendo il reticolo di spessore $d_2=10\text{nm}$ con questo strato omogeneo dello stesso spessore si nota subito che il picco di risonanza più a destra scompare completamente.

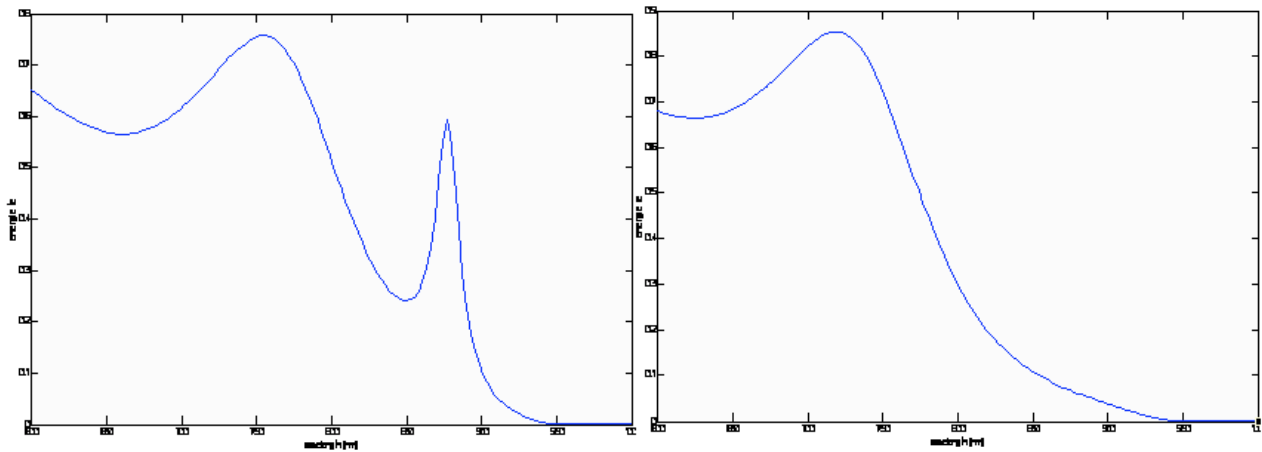


Figura 9 - Spettri di assorbimento per polarizzazioni TE nel caso in cui la struttura presenta la nanogriglia e nel caso in cui alla nanogriglia è sostituita uno strato omogeneo con opportuno indice di rifrazione

Per un'ulteriore verifica è stato cambiato lo spessore d_2 . In tal caso i fenomeni dovuti a risonanze FP non devono subire forti traslazioni. Aumentando d_2 da 50 a 80 nm non si osserva nessuno spostamento sostanziale del picco.

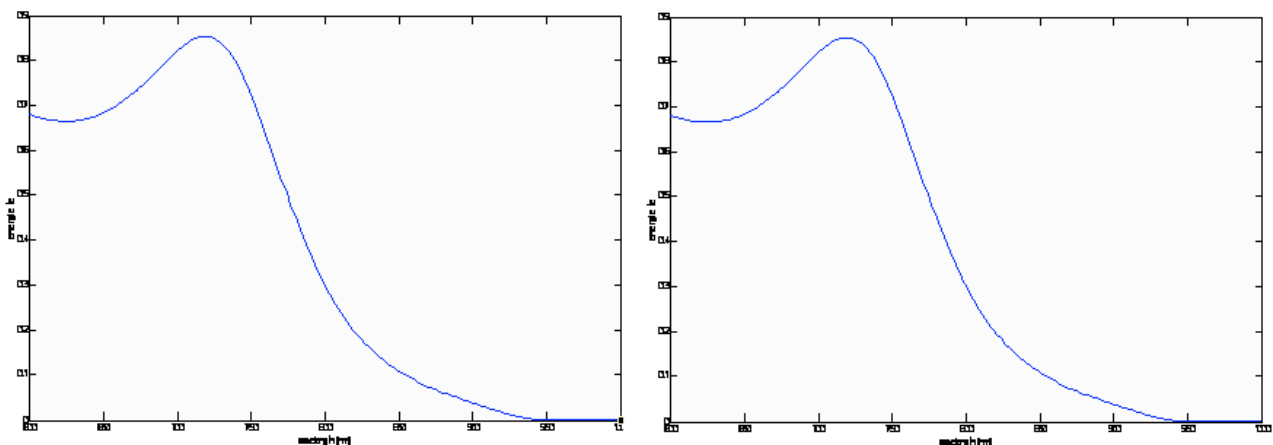


Figura 10 - Spettri di assorbimento per polarizzazioni TE nel caso in cui la struttura non presenta la nanogriglia per valori di $d_2=50\text{nm}$ e $d_2=80\text{nm}$

Infine è stato aumentato lo spessore di silicio da 100nm a 130nm con uno step di 10nm: in tal caso le risonanze FP subiscono un red-shift. In figura 11 sono riportati soltanto i casi in cui $d_3=100\text{nm}$ e $d_3=120\text{nm}$ e si può constatare un chiaro spostamento verso destra del picco a basse lunghezze d'onda.

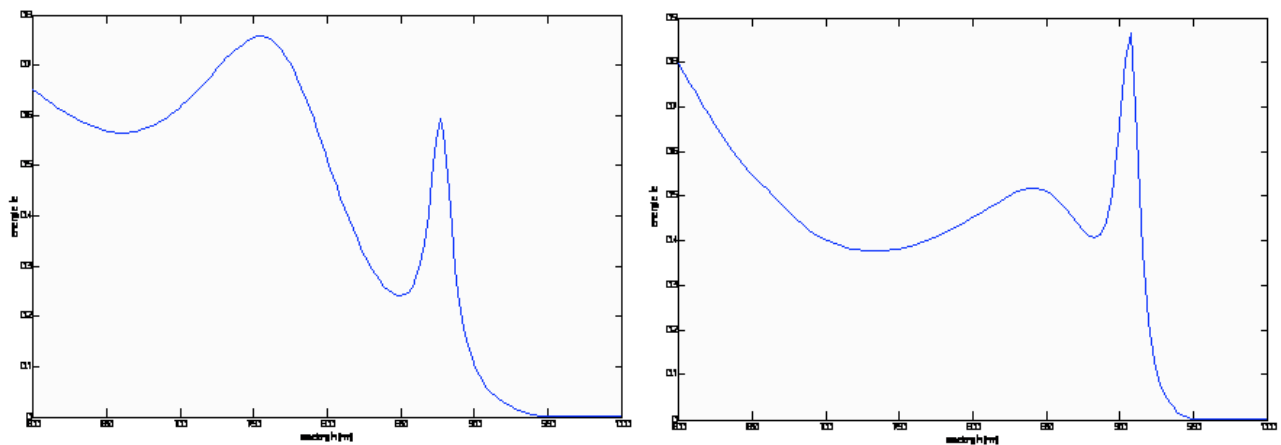


Figura 11 - Spettri di assorbimento per polarizzazioni TE nel caso in cui $d_3=100\text{nm}$ e $d_3=130\text{nm}$

All'aumentare del volume della regione attiva, oltre allo spostamento del picco di 80 nm si osserva anche l'aumento dell'assorbimento.

L'ultima analisi realizzata ha previsto la variazione del periodo della struttura a valori di 325 e 275nm. Questo cambiamento influenza l'eccitazione dei modi guidati ma non delle risonanze FP. Nelle figure 12 e 13 sono riportati i casi in cui $d_3=10\text{nm}$ e il periodo P viene prima incrementato di 25nm:

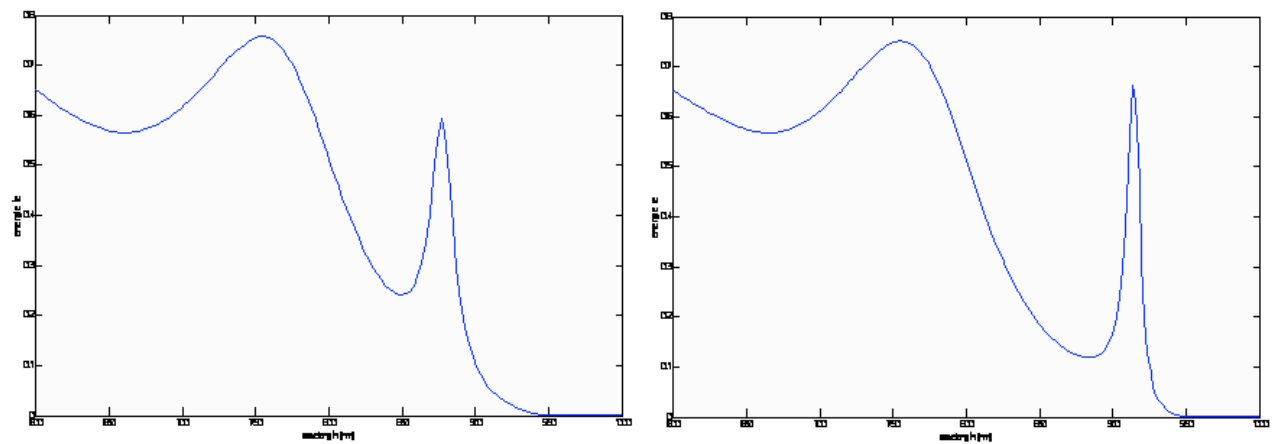


Figura 12 - Spettri di assorbimento per polarizzazioni TE nel caso in cui $P=300\text{nm}$ e $P=325\text{nm}$

e successivamente è decrementato della stessa quantità:

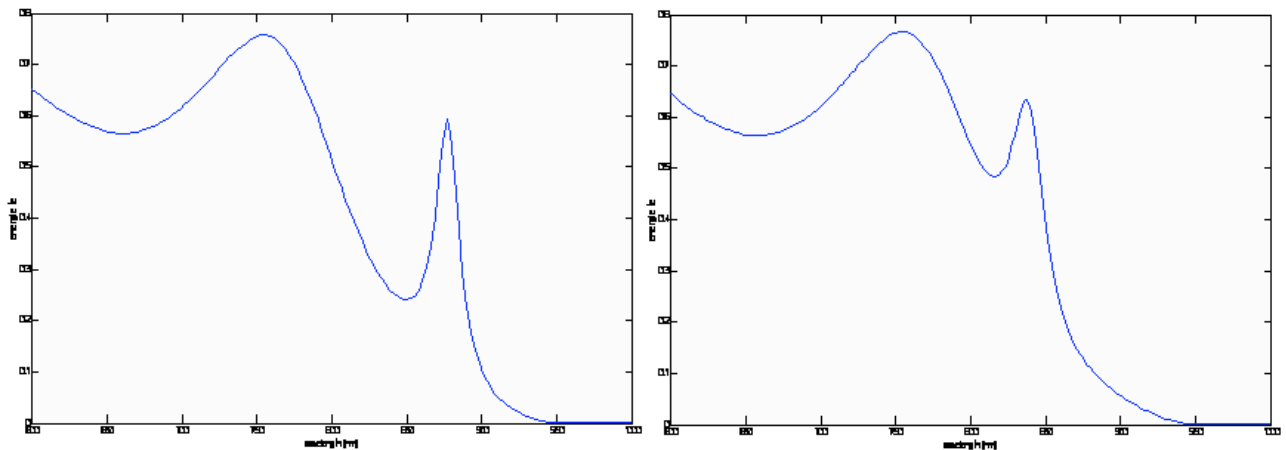


Figura 13 - Spettri di assorbimento per polarizzazioni TE nel caso in cui $d_3=100\text{nm}$ e $d_3=130\text{nm}$

In tutti i casi il picco a basse lunghezze d'onda non subisce variazioni mentre l'altro si sposta verso destra e diventa più piccato quando aumenta il periodo e viceversa quando si riduce il periodo. A questo punto possiamo discriminare con sicurezza i 2 fenomeni: alle basse lunghezze d'onda il picco di energia è dovuto a fenomeni di risonanza di Fabry-Perot mentre alle alte lunghezze d'onda è dovuto a modi guidati. Si è poi proseguiti nel tracciare le mappe del modulo del campo per entrambi i fenomeni per diversi valori dello spessore di ZnO.

Per quanto riguarda le risonanze di Fabry-Perot il modulo del campo si distribuisce in tutti i layer per cui è particolarmente sensibile a variazioni degli spessori della struttura mentre le distribuzioni del modulo del campo elettrico per i modi guidati segue molto l'andamento del periodo e quindi è più sensibile a variazioni del periodo o del duty-cycle.

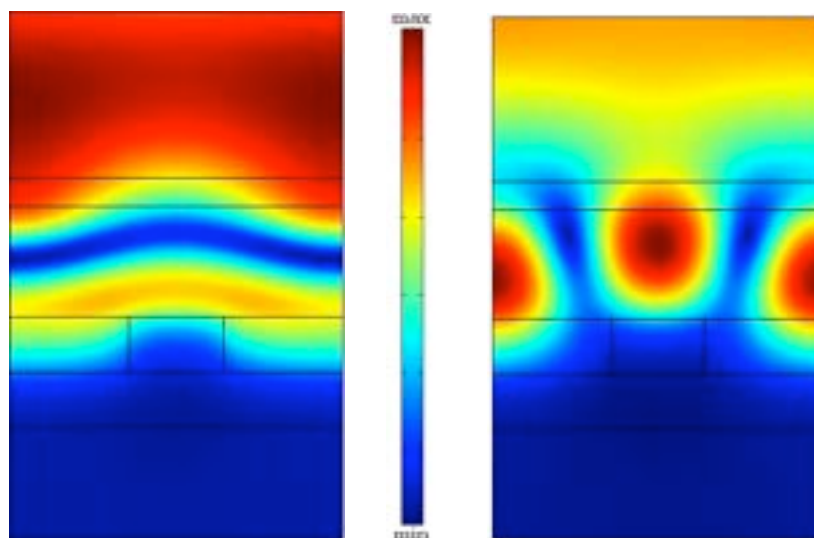


Figura 14 – Mappe del modulo campo elettrico dovuto a fenomeni di risonanza FP (sinistra) e a modi guidati (destra). Abbiamo successivamente ipotizzato una variazione dell'indice di rifrazione prima di 0.5 e in seguito di 1 per capire come questo cambiamento influenzasse gli spettri di assorbimento. La

variazione dell'indice di rifrazione causa un red shift all'intero spettro con la differenza che i fenomeni risonanti di Fabry-Peròt ne risentono maggiormente mentre i modi guidati ne traggono addirittura vantaggio in quanto il picco si alza. In effetti per i fenomeni risonanti il campo si estende in tutti i layer.

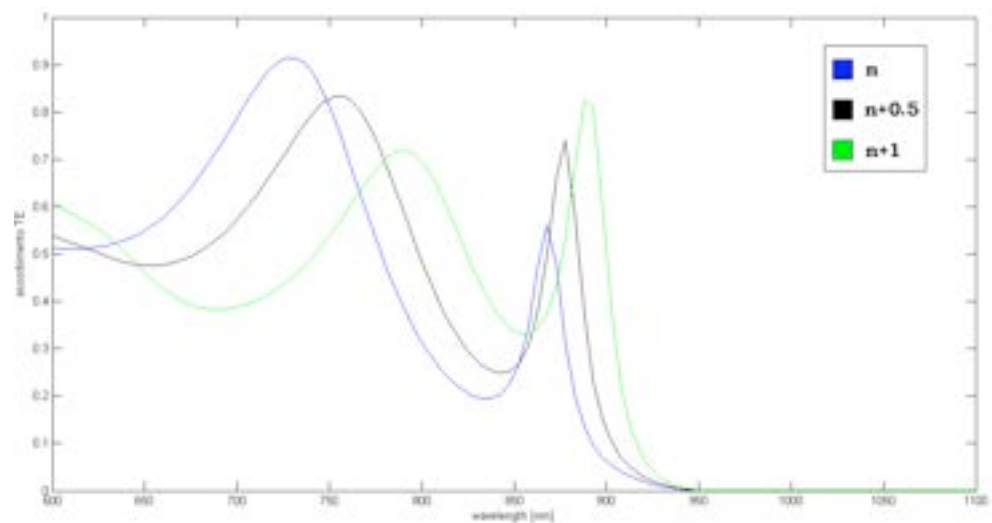


Figura 15 - Spettro di assorbimento per polarizzazioni TE in seguito a shift dell'indice di rifrazione dello ZnO

Uno degli approcci più diffusi per la realizzazione di una cella solare è quello di tipo bottom-up secondo cui la cella viene realizzata iniziando col depositare prima lo strato di argento successivamente patternato, poi l’ossido di zinco per l’elettrodo inferiore, quindi il silicio ed infine un ultimo strato di ZnO per l’elettrodo superiore. Un approccio di questo tipo è più vantaggioso ma richiede una deposizione conforme (e pertanto non ottimale) di tutti gli strati successivi alla scrittura del grating. Un modo per risolvere questo problema è quello di utilizzare un approccio top-down e patternare l’ossido di zinco prima della deposizione successiva dello strato metallico. Così facendo la struttura considerata dunque è quella nella figura 16:



Figura 16 - Struttura della cella con lo strato di ZnO tra la nanogriglia e il layer attivo

I parametri di progetto sono i seguenti: $d_0=100\text{nm}$, $d_1=50\text{nm}$, $d_2=50\text{nm}$, d_3 variabile, $d_4=100\text{nm}$, $d_5=150\text{nm}$ e $d_6=150\text{nm}$; il periodo è 300nm mentre il Duty Cycle del reticolo (w/P) è pari a 3.5.

È stato studiato cosa accade ai picchi di risonanza al variare dello spessore d_3 . Anche in questo caso analizziamo il caso di polarizzazione TE. In assenza dello spessore di ZnO lo spettro di energia è il seguente:

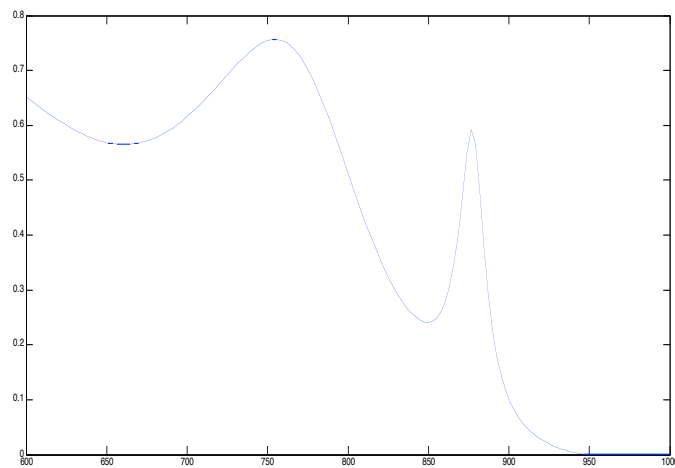


Figura 17- Spettro di assorbimento per polarizzazione TE quando $d_3=0\text{nm}$

Lo spettro di energia presenta due picchi dovuti a fenomeni di risonanza di Fabry-Perot e modi guidati. Introducendo un layer di ZnO di spessore di 10nm tra la nanogriglia e la regione attiva si osserva un lieve cambiamento dello spettro di energia.

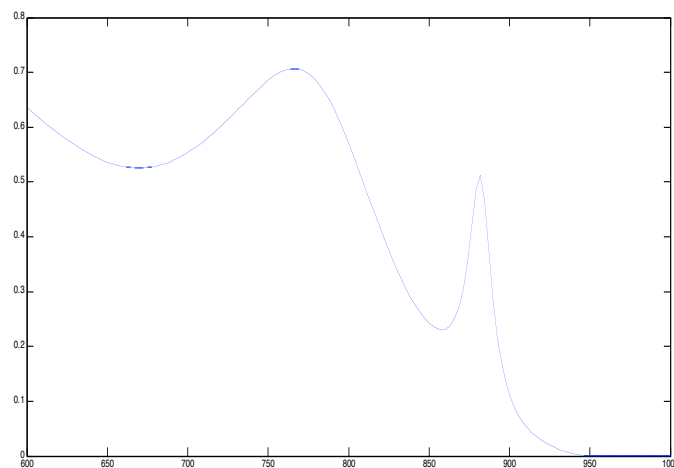


Figura 18 - Spettro di assorbimento per polarizzazione TE quando $d_3=10\text{nm}$

Entrambi i picchi di risonanza subiscono un red-shift: quello a lunghezze d'onda più basse si sposta di 10nm mentre quello a lunghezze d'onda più alto si sposta di 4nm. Continuando ad aumentare lo spessore di questo layer si osserva un abbassamento dei picchi di energia e un continuo spostamento verso destra; in particolare quello a lunghezze d'onda più basso si sposta più velocemente rispetto l'altro. Lo spettro per valori di $d_3=50\text{nm}$ è riportato nella figura 19.

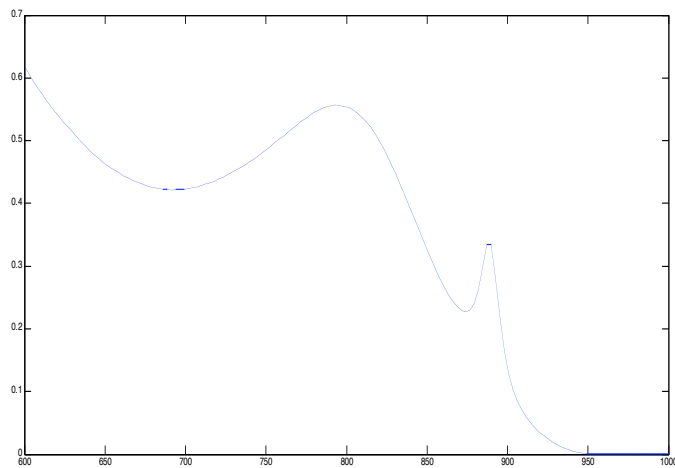


Figura 19- Spettro di assorbimento per polarizzazione TE quando $d_3=50\text{nm}$

Il trend è lineare, ossia con l'aumentare dello spessore di silicio i picchi continuano a spostarsi verso destra finché quello a bassa lunghezza d'onda raggiunge quello alle alte lunghezze d'onda. Questo fenomeno è particolarmente visibile per valori di $d_3=100\text{nm}$, il cui spettro è riportato in figura 20.

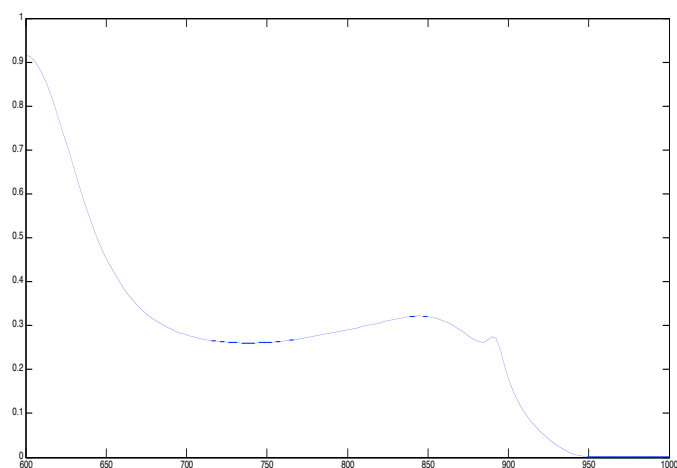


Figura 20 - Spettro di assorbimento per polarizzazione TE quando $d_3=100\text{nm}$

Dunque per le polarizzazioni TE, lo strato di ZnO potrebbe rappresentare un ulteriore parametro di progetto che permette di traslare le risonanze alle alte lunghezze d'onda; tuttavia più è grande lo spessore d3 minore è l'ampiezza dei picchi di risonanza: questo accade poiché in una struttura più ampia la distribuzione del campo nella regione di silicio si indebolisce e quindi l'assorbimento (definito come l'integrale di linea del vettore di Poynting nella regione di silicio amorfo) diminuisce in accordo.

Cristalli fotonici in configurazione aperiodica: studi preliminari degli effetti risonanti

Infine abbiamo valutato, mediante opportuni test preliminari, la possibilità realizzare i back reflector ibridi metallo-dielettrici con strutture aperiodiche cercando di sfruttare la ricchezza intrinseca del loro spettro di diffrazione (che facilita il raggiungimento della condizione di phase-matching di cui sopra) per migliorare ulteriormente l'assorbimento).

Il termine e il concetto di '*quasicristallo*' sono stati introdotti originariamente nella fisica dello stato solido da Levine e Steinhardt [*D. Levine and P. J. Steinhardt. "Quasicrystals: a new class of ordered structures". Phys. Rev. Lett., 53, 1984*] per indicare una disposizione specifica osservata nei solidi che si trovano in uno stato intermedio tra i solidi amorfi e cristallini. Le strutture quasiperiodiche comprendono, oltre alle sequenze di Fibonacci, anche quelle strutture che possono essere in genere descritte da una proiezione nello spazio n - dimensionale ($N = 1, 2, 3$) di un reticolo periodico m -dimensionale con dimensionalità $m > n$ [*M. Senechal, "Quasicrystals and Geometry", Cambridge University Press, 1995*].

Esse sono caratterizzate da una simmetria rotazionale, dove la stessa parte si ripete più e più volte, a meno di rotazioni intorno ad un certo angolo, formando schemi che riempiono tutto lo spazio. Un ordine è non periodico se manca di simmetria traslazionale, il che significa che una copia traslata rigidamente non corrisponderà mai esattamente alla sua copia originale (mancanza di una cella unitaria). I PQC, dunque, differiscono dai cristalli poiché mancano di simmetria traslazionale, ma similmente ad essi producono la diffrazione di Bragg. La capacità di diffrangere deriva dall'esistenza di un numero indefinitamente grande di elementi con una spaziatura regolare, una proprietà vagamente descritta come *ordine a lungo raggio*.

La propagazione della radiazione elettromagnetica all'interno di strutture a quasicristallo fotonico (PQC) è stata ampiamente studiata negli ultimi anni, con particolare attenzione a strutture bidimensionali costituite da strati di dielettrico su cui viene iscritta una distribuzione di fori (slab). Questi studi (sia numerici che sperimentali) hanno essenzialmente dimostrato come tutti quegli effetti lineari e non, quali effetto bandgap, localizzazione del campo, rifrazione negativa, superfocusing, ecc. ecc, già dimostrati per le strutture periodiche, fossero presenti anche nelle strutture aperiodicamente ordinate (si faccia riferimento alla recente

review sull'argomento [A. N. Poddubny, E. L. Ivchenko. "Photonic quasicrystalline and aperiodic structures", *Physica E*, 42, 2010]). Inoltre, gli stessi studi hanno evidenziato che sotto opportune condizioni le geometrie aperiodiche possono anche presentare degli interessanti vantaggi (simmetria rotazionale a più alto ordine, scattering sia alla Bragg che multiplo, interazione a corto raggio) rispetto a quelle periodiche, sulla base del maggior numero di gradi di libertà offerti. Più in generale, grazie a strutture aperiodiche è possibile ottenere una più alta isotropia associata ad un minore contrasto tra i mezzi dielettrici per l'effetto bandgap, una densità di stati associata ai difetti geometrici più ricca e selettiva in lunghezza d'onda nonché stati localizzati anche in assenza di difetto. Inoltre, lo spettro di diffrazione più ricco, tipico delle geometrie aperiodiche, consente di ottenere più facilmente la condizione di phase-matching [R. Lifshitz et al., *Phys. Rev. Lett.* 95, 133901 (2005)] per quanto concerne la propagazione e lo scattering out-of-plane di interesse specifico per la nostra applicazione. Proprio quest'ultima proprietà giustifica, infatti, la nostra proposta di utilizzare i quasi cristalli fotonici come back reflectors in celle solari a film sottile.

Va sottolineato che la Divisione di Optoelettronica dell'Università del Sannio conduce ormai da anni una ricerca tesa allo studio dei fenomeni risonanti (guided resonances) per propagazione out of plane in strutture quasi periodiche. Con specifico riferimento alle slab a PQC basate sul tiling ottagonale quasi-periodico di Amman-Beenker, sono stati condotti negli ultimi due anni diversi studi, in collaborazione con il *Waves Group* del Dipartimento di Ingegneria dell'Università del Sannio, il *Dipartimento per le Tecnologie* dell'Università Parthenope di Napoli e con il Microphotonic Group del Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di St Andrews (UK), volti alla dimostrazione sia numerica che sperimentale del fenomeno delle risonanze guidate in strutture aperiodiche. Prima dell'inizio di tali studi, tale fenomeno era stato osservato solo in PC strettamente periodici, dato il forte carattere cooperativo delle risonanze e l'elevato grado di coerenza spaziale che raggiunge molti punti del reticolo. Anche se la robustezza delle GRs rispetto alle imperfezioni conseguenti la fase di fabbricazione (come ad esempio la dimensione del foro e la rugosità dell'interfaccia) fosse già nota, era stato altresì dimostrato che il disordine strutturale random nelle posizioni dei fori degradava fortemente gli effetti risonanti [T. Prasad et al., "The effect of structural disorder on guided resonances in photonic crystal slabs studied with terahertz time - domain spectroscopy", *Opt. Express*, 15, 2007].

Per prima cosa abbiamo pertanto esplorato fino a che punto l'ipotesi di periodicità potesse essere indebolita, prendendo in considerazione forme intermedie di disordine aperiodico. In particolare abbiamo dimostrato numericamente, per la prima volta, che le GRs possono essere eccitate nelle slab a cristallo quasi-periodico, mettendo in evidenza sia le analogie che le differenze rispetto al caso periodico [A. Ricciardi et al., "Guided resonances in photonic quasicrystals", *Opt.*

Express, 17, 2009]. Successivamente abbiamo condotto un'analisi parametrica nonché un'analisi di sensibilità e tunabilità delle risonanze [M. Pisco, *Tuning efficiency and sensitivity of guided resonances in photonic crystals and quasi-crystals: A comparative study*, *Opt. Express* 2010, 18, 17280] ed infine abbiamo dimostrato sperimentalmente il fenomeno in strutture sia ibride prediodiche-aperiodiche [A. Ricciardi, *Experimental evidence of guided resonances in photonic crystals with aperiodically-ordered supercells*, *Opt. Lett.* 2010, 35, 3946] sia globalmente aperiodiche [A. Ricciardi et al., 'Evidence of guided resonances in photonic quasicrystal slabs', *Physical Review B* 84 (8) 085135 (2011)], riuscendone anche a definire un buon metodo di analisi numerica.

Infatti nello studio di PQC, la mancanza di periodicità spaziale impedisce quindi l'applicazione diretta dei consolidati strumenti e concetti teorici (come il teorema di Bloch). Tuttavia, le fenomenologie di base possono ancora essere comprese studiando una parte sufficientemente grande del reticolo aperiodico, artificialmente terminato con adeguate condizioni al contorno periodiche. L'analisi si basa su questo tipo approccio, noto anche come "*approssimazione della supercella*", che ha già trovato applicazione con successo in molti studi sui PQC.

Adesso che la piattaforma simulativa per le strutture aperiodiche è stata ampiamente testata e possiamo procedere a studiare l'effetto della quasi periodicità del reticolo di diffrazione all'interno delle celle solari. Si vorrà, in particolare, effettuare un confronto periodico-aperiodico per quanto riguarda l'aumento di assorbimento prodotto nei due casi.