



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



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

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

Settembre 2011

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Tema: Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Responsabile Tema: Paola Delli Veneri, ENEA.

1 Introduzione

L'attività di ricerca condotta nel corso del 2010-2011 è stata finalizzata alla messa a punto di processi di nanostrutturazione auto-organizzata ad alta resa, che consentissero di implementare **"photon harvesting"** in dispositivi fotovoltaici a film sottile. I nuovi processi e materiali sono stati messi a punto per massimizzare su una ampia porzione dello spettro solare l'assorbimento 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. Abbiamo sviluppato l'attività prevalentemente lungo i due filoni su cui le ricerche preliminari effettuate nel corso dell'anno precedente avevano fornito indicazioni promettenti

(a) 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**.

La morfologia della superficie della cornea di un insetto notturno (falena -moth) quando osservata al microscopio elettronico 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 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.

(b) Plasmon enhanced Photon Harvesting. Un altro aspetto che abbiamo deciso di approfondire riguarda 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 riemessi entro il materiale attivo della cella risulta più lungo (aumentando quindi la probabilità di assorbimento) [H.A. Atwater and A. Polman "Plasmonics for improved photovoltaic devices" Nature Materials 9 , 213 (2010)].

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°) 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 sfruttata per ottenere in sistemi compositi un significativo incremento dell'assorbimento ottico nelle vicinanze delle nano-particelle.

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 internazionali ["Method for the synthesis of an array of metal nanowires supporting localized Plasmon resonances , and photonic device comprising said array" F.Buatier de Mongeot, C.Boragno, U.Valbusa, D.Chiappe, A.Toma US Patent application US 2011/0001119 A1 (06.01.2011) & European Patent application n.EU 09718008.7 (07.10.2010)]

2 Descrizione dei risultati conseguiti

2.1 Sintesi e caratterizzazione di nanofili metallici (Ag o Au) con funzionalità plasmonica su substrati dielettrici (vetri) tramite IBS.

Il progetto di collaborazione con ENEA prevede la realizzazione di array di nanofili metallici, con funzionalità plasmoniche, sfruttando l'esperienza acquisito in questo campo presso i laboratori di Genova .

Come indicato nell'introduzione, l'interesse per questo tipo di substrati è alto nel settore fotovoltaico per la possibilità di sfruttarne le proprietà ottiche nel *photon harvesting*.

Nella nostra tecnica di nanostrutturazione, la definizione del pattern di nanofili avviene direttamente sulla superficie di un film metallico policristallino (spessore 150 nm) depositato tramite evaporazione termica e sottoposto ad irraggiamento tramite fascio ionico defoccheggiato (IBS)[1,2]. Va sottolineato che il processo che descriveremo non è in alcun modo influenzato dal substrato che sostiene il film. La crescita del film e il bombardamento avvengono a temperatura ambiente in un sistema da vuoto con una pressione base di 10^{-7} mbar. Il fascio di ioni di Ar incide ad un angolo di 82° rispetto alla normale alla superficie del substrato. Per compensare gli effetti di cariche sulla superficie del campione, causati dal bombardamento ionico, si usa un filamento di tungsteno, che emette elettroni per effetto termoionico. Attraverso uno spettrometro di massa e uno spettrometro ottico in campo lontano siamo in grado di seguire l'evolvere del processo *in-situ* ed in *real-time*.

La topografia dei campioni è stata investigata *ex situ* attraverso un microscopio a forza atomica AFM. In Fig. 1 si può seguire l'evoluzione del pattern superficiale in funzione della dose: da ripple connessi (prima mappa topografica in alto a sinistra) a veri e propri nanofili disconnessi (ultima immagine in basso a sinistra) diretti nella direzione del fascio ionico.

L'evoluzione morfologica determina una corrispondente modifica della risposta ottica del campione misurata intermini della trasmittanza di luce polarizzata linearmente TE (parallela all'asse lungo dei nanofili) e TM (ortogonale).

Come si vede dagli spettri ottici in figura, per basse dosi (in alto a destra, ripple connessi) il comportamento ottico è quello tipico di un film continuo per entrambe le polarizzazioni (la trasmittanza decresce verso l'infrarosso mentre la trasparenza nell'UV viene influenzata dalle transizioni interbanda dell'oro). All'aumentare della dose, di pari passo con la progressiva disconnessione delle strutture, si introduce una anisotropia nella risposta ottica TM e TE (dicroismo) dovuta all'eccitazione delle risonanze plasmoniche localizzate nelle nanostrutture. La risposta ottica per polarizzazione TE mantiene un andamento simile a quello del film connesso, aumentando, però la trasmittanza, a seguito dell'assottigliamento dello strato d'oro. La polarizzazione TM, invece, presenta la comparsa di un minimo dovuto all'eccitazione della risonanza plasmonica; la posizione della risonanza (minimo) dipende fortemente dalla forma e taglia delle nano strutture che evolvono durante il processo. La tecnica usata quindi ci permette di creare nano strutture con forma e risposta ottica controllata su un ampio intervallo di lunghezze d'onda.

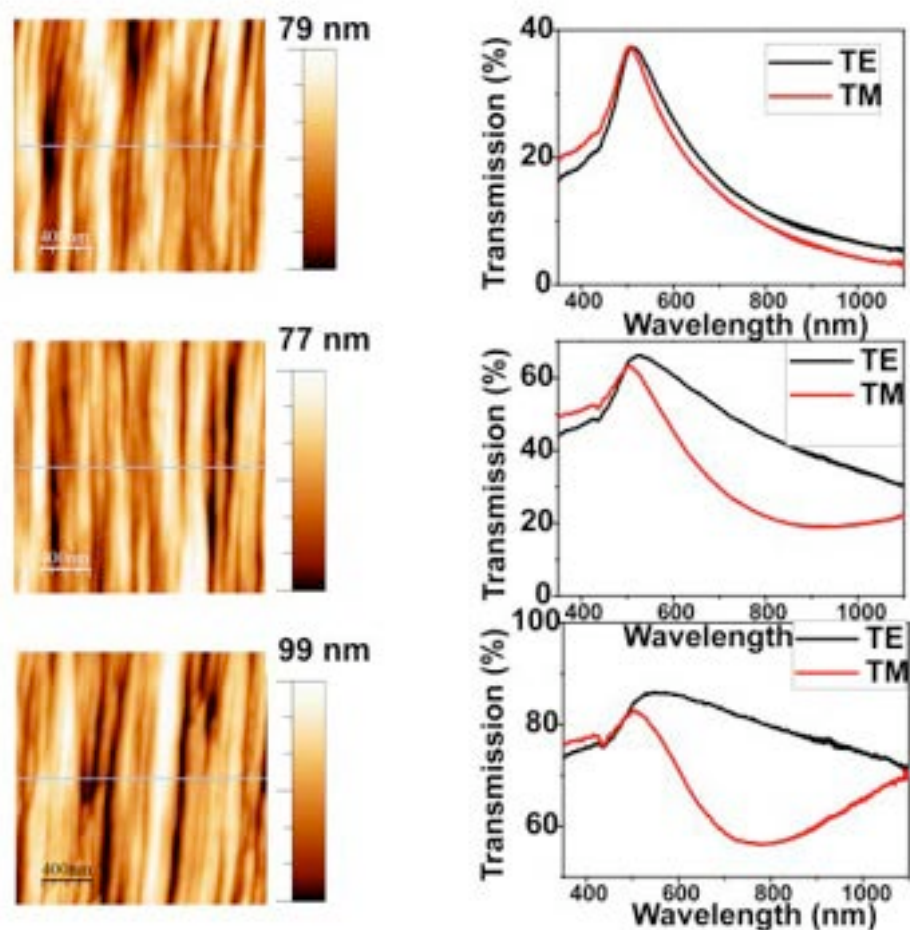


Figura 1 a sinistra, Morfologia AFM e a destra spettri ottici in trasmissione per due polarizzazioni lineari (TM linea rossa e TE linea nera) di un film di Au dello spessore iniziale di 150 nm sottoposto a bombardamento ionico ad incidenza radente. Dall'alto al basso, evoluzione del pattern superficiale e delle proprietà ottiche del campione in funzione della dose crescente di ioni.

L'omogeneità del pattern sull'intera area del substrato di vetro (tipicamente 2cm X 2cm) è influenzata dalla presenza di un gradiente del flusso del fascio ionico tale da determinare una erosione maggiore del film nei punti più vicini alla sorgente ionica. Quello che si verifica di solito è che è possibile individuare tre macro-zone del campione (che abbiamo chiamato Top, Middle e Bottom) in cui il pattern risulta uniforme nelle proprietà morfologiche e ottiche, come esemplificato nella parte superiore di Fig. 2. I campioni ottenuti sono quindi utili per testare le proprietà di pattern con caratteristiche diverse (dal punto di vista della sezioni dei nanofili) senza cambiare substrato.

Un'analisi AFM più approfondita delle caratteristiche morfologiche dei nanofili è stata condotta rimuovendo, attraverso una punta micrometrica, lo strato di oro residuo nelle tre macro-zone del campione. Attraverso uno scanner AFM ad ampia dinamica laterale, abbiamo acquisito delle scansioni topografiche a cavallo del solco prodotto dalla punta. Nella parte inferiore di Fig.2 è riportato uno zoom di una di queste mappe topografiche. L'immagine è stata sottoposta ad un filtro di equalizzazione dei livelli di colore, in altre parole il filtro ha posto al valore zero (colore più scuro nell'immagine) tutti i punti di altezza pari o inferiore al livello del vetro (individuato attraverso un fit lineare dei livelli nel solco). In questo modo, come risulta chiaro dal profilo di riga a lato dell'immagine AFM, si possono ricavare informazioni precise sull'altezza, sulla dimensione trasversale e sulla distanza (gap) tra i nanofili. Naturalmente, per avere delle stime significative di queste dimensioni occorre processare un gran numero di immagini AFM,

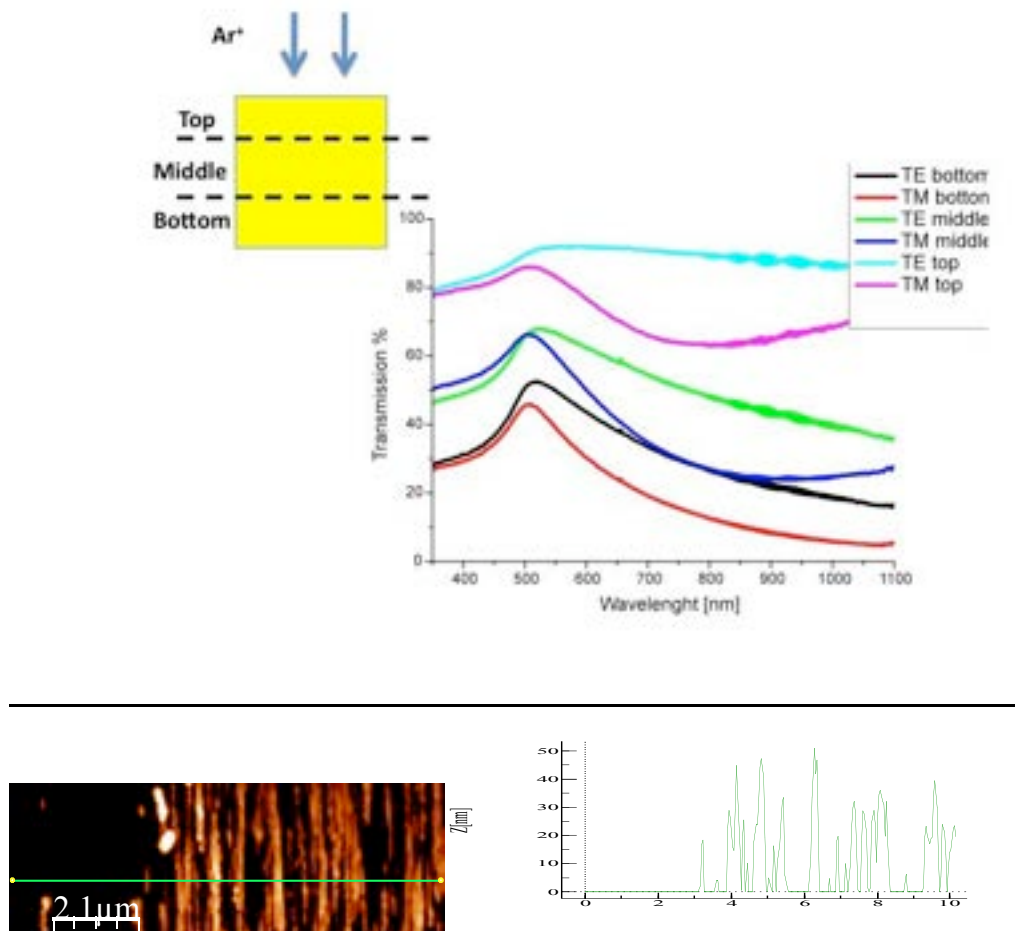


Fig.2 In alto a sinistra, schema esemplificativo delle tre macro-zone (Top, Middle, Bottom) in cui si ha omogeneità del pattern; a destra, spettri ottici in trasmissione (TE e TM) nelle tre macro-zone. In basso a sinistra, AFM di una area del campione a cavallo del solco prodotto da una punta micrometrica. L'immagine è stata sottoposta a un filtro di equalizzazione dei livelli che consente di stimare le dimensioni caratteristiche del pattern; a destra, profilo di riga lungo il tragitto verde dell'immagine AFM.

ognuna composta da una matrice tipicamente delle dimensioni di 1024 x 1024 punti, con il risultato di un gran numero di dati da interpretare. Per tale motivo abbiamo messo a punto un set di programmi MATLAB per l'analisi dei dati da cui ottenere i risultati statisticamente più rilevanti.

Senza entrare troppo nel dettaglio dei risultati ottenuti, che saranno oggetto di ulteriori analisi e future pubblicazioni, è stato possibile collegare le dimensioni caratteristiche del pattern alle proprietà ottiche; determinare questa dipendenza risulta cruciale per ottenere substrati funzionalizzati (ad esempio per i dispositivi fotovoltaici) con proprietà plasmoniche ottimizzate nell'intervallo rilevante dello spettro solare.

Il nostro interesse si è poi anche focalizzato sulle modifiche ottiche e morfologiche indotte dal riscaldamento del substrato per fornire mobilità agli atomi di oro.

Abbiamo sottoposto alcuni campioni ad un processo di annealing monitorando la trasmissività ottica delle due polarizzazioni al variare della temperatura, come riportato in Figura 3.

Durante l'annealing la trasmissività longitudinale (TE, Fig. 3a), non presenta variazioni degne di nota, questo in sostanza dice che, nel range di temperature studiato (295 K- 700 K), il sistema si comporta come un film continuo nella direzione longitudinale (i nanofili non si disconnettono). Nell'andamento della trasmissività trasversale (TM, Fig. 3b), si nota che il plasmon è soggetto ad un *blue shift* e contemporaneamente si registra un aumento generale della trasmissività (questa ultima osservazione è chiaramente evidenziata dal grafico di Fig. 3c), in cui è riportato, in funzione della temperatura, l'andamento della trasmissività TM media integrata, punti neri, e della trasmissività TM a specifiche lunghezze d'onda, punti colorati). A seguire abbiamo condotto le indagini AFM descritte in precedenza allo scopo di mettere in evidenza le modificazioni subite dal pattern con il riscaldamento. I risultati ottenuti hanno chiarito che i cambiamenti della risposta ottica TM sono 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.

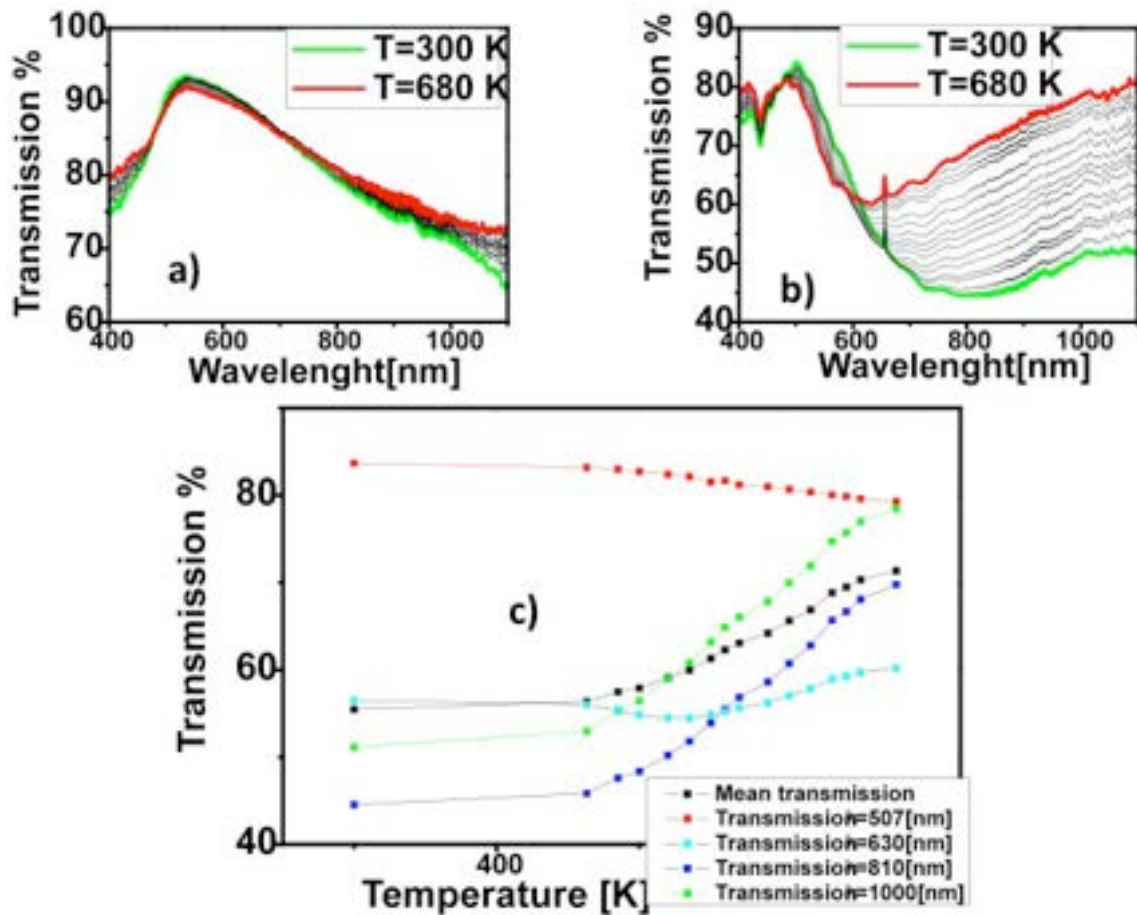


Figura 3 a) Trasmissività TE e b) TM al variare della temperatura. c) Trasmissività integrata TM (punti neri) e a specifiche lunghezze d'onda (si veda riquadro) in funzione della temperatura di annealing.

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 di vetro drogati con nanofili possono essere utilizzati come supporto per dispositivi fotovoltaici a film sottile in quanto il processo di crescita, che avviene a circa 500 K, può essere condotto senza deteriorare la risposta plasmonica dei nanofili. Il cappaggio dei nanofili con uno strato sottile di TCO è comunque necessario per realizzare una barriera di diffusione tra l'oro ed il semiconduttore. È importante evidenziare che il risultato costituisce un ulteriore progresso rispetto alle conclusioni raggiunte nel brevetto [1] in cui gli array di nanofili vengono proposti come alternativa ai TCO in quanto l'annealing consente di aumentare in modo significativo la trasparenza ottica complessiva.

Allo stato attuale sono in corso diverse misure per stabilire la dipendenza della resistività elettrica longitudinale dei nanofili dal processo di annealing. Prima del riscaldamento, infatti, i campioni presentano una resistenza di strato nel range 1-5 Ω/square che li renderebbe validi sostituti degli Ossidi Conduttori Trasparenti (TCO) usati, ad esempio nei dispositivi fotovoltaici, come elettrodi trasparenti. Per poter essere competitivi con i TCO occorrerebbe, a parità di resistività, una maggiore trasparenza ottica dei nanofili che, come suggerito dai grafici di Fig.3, può essere raggiunta attraverso un processo di annealing.

Per valutare gli effetti di amplificazione del campo locale indotto dalle risonanze plasmoniche localizzate, abbiamo proceduto ad effettuare sui campioni di Figura 2 misure di Surface Enhanced Raman Scattering (SERS). Sono state depositate sulla superficie dei nanofili molecole di blu di metilene come sonde del campo amplificato in quanto presentano una emissione Raman risonante con il plasmone localizzato. Si è quindi provveduto a registrare il segnale al variare della polarizzazione incidente e della polarizzazione dei fotoni emessi, dimostrando che il segnale SERS è amplificato solamente in corrispondenza dell'eccitazione dei

plasmoni localizzati (polarizzazione trasversale ai nanofili) [3]. Il risultato è rilevante per i futuri sviluppi in campo fotovoltaico, in quanto dimostra sperimentalmente che i nanofili metallici possono essere utilizzati come amplificatori risonanti del campo elettromagnetico incidente.

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

I cosiddetti Ossidi Conduttori Trasparenti (TCO) sono di interesse applicativo perché utilizzati come elettrodi trasparenti in numerosi dispositivi, tra cui le celle fotovoltaiche.

Nell'ambito del programma di collaborazioni con ENEA abbiamo messo a punto un sistema di crescita custom per la deposizione di film sottili di ZnO drogato con Al (uno dei più diffusi TCO) usando un apparato di magnetron sputtering a radio frequenze (RF).

Come si evince da 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, la pressione del gas di fondo (Ar).

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 ottimizzato come parametro delle nostre deposizioni una potenza di output dell'RF di 150 Watt.

Per quanto riguarda la distanza targhetta-campione, abbiamo progettato e costruito un manipolatore porta-campione che ci consentisse di variare tale distanza attraverso un movimento traslazionale unidimensionale. Abbiamo depositato film sottili di ZnO:Al su vetro variando la distanza di deposizione tra 2.5 cm e 10 cm provando che i campioni con resistività più bassa sono quelli cresciuti a distanza di 4-5 cm dalla targhetta. Tramite misure a quattro punte abbiamo stimato la resistività dei campioni nel range $0.8 \div 1.2 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, i valori di tale intervallo risultano essere di poco superiori a quelli reperibili in letteratura [4-6]. La caratterizzazione morfologica dei film è condotta ex situ da misure di microscopia AFM, quella ottica tramite misure di trasmissione in campo lontano.

Allo scopo di creare delle celle di riferimento per successivi esperimenti, ENEA-TER ci ha inviato un dispositivo fotovoltaico con la giunzione p-i-n depositata su di un supporto di SnO₂ rugoso.

Attraverso una maschera di deposizione abbiamo realizzato su questo dispositivo una cella, $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$, crescendo un film di ZnO:Al spesso 100 nm ed il contatto di Ag spesso 250 nm. Il dispositivo è stato poi caratterizzato da ENEA che ne ha misurato l'efficienza quantica di conversione confrontandola con quella di altri dispositivi di riferimento realizzati nei propri laboratori. Tale confronto dimostra che la cella realizzata a Genova presenta valori dell'efficienza quantica confrontabili con quella realizzata con il TCO di ENEA, a parte un leggero peggioramento della efficienza probabilmente dovuto ad una più alta resistenza di strato del film di TCO, si veda Fig. 4.

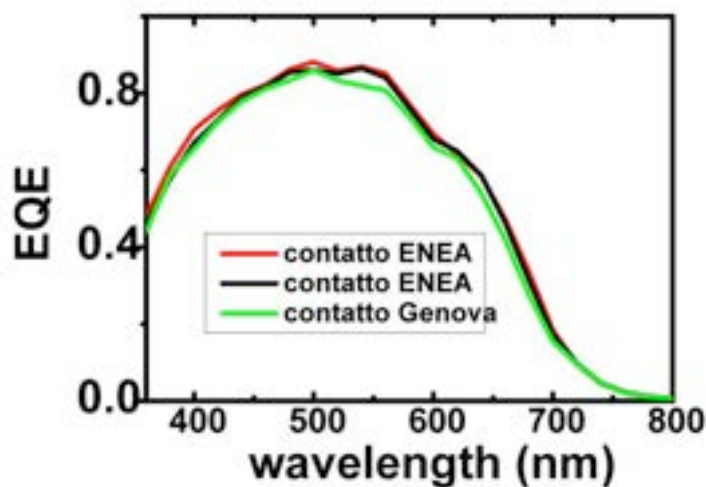


Fig.4 Confronto tra le efficienze quantiche di conversione di tre celle fotovoltaiche il cui contatto posteriore della giunzione (film di TCO + film di Ag) è stato realizzato da ENEA e dal gruppo di Genova.

2.3 Texturing del TCO (ZnO flat) o del supporto dielettrico trasparente (vetro): effetti anti-riflesso.

Tra i vari meccanismi che si tenta di sfruttare per aumentare il *photon harvesting* nei dispositivi fotovoltaici a film sottile, vi è l'abbattimento delle perdite della luce per riflessione alle interfacce di separazione degli strati di materiali differenti.

Il salto di indice di rifrazione (Δn) da un mezzo all'altro determina infatti una perdita in riflessione proporzionale a $(\Delta n)^2$, valore che può anche essere molto alto (all'interfaccia aria/Si è circa il 30%).

Effetti antiriflesso del tipo "bio-mimetico" (perché simulano il comportamento degli occhi di alcuni insetti notturni) sono stati, invece, misurati su superfici dielettriche ad alta rugosità, la cui superficie, cioè, presenta un pattern di nanostrutture periodiche con periodicità sub-diffrattiva (inferiore alla lunghezza d'onda della luce) e con un alto *aspect ratio* (rapporto tra le dimensioni nel e fuori dal piano delle nanostrutture) [7,8].

Tali effetti sono semplicemente legati al fatto che la presenza delle nano strutture sulla superficie determina una variazione graduale dell'indice di rifrazione da un mezzo all'altro dell'interfaccia (index-grading). Un effetto secondario, ma da non trascurare per le applicazioni fotovoltaiche, è che spesso l'interazione della luce con le nano strutture determina un aumento dell'angolo di diffusione anche della luce trasmessa. Questo comporta un "intrappolamento" della luce per riflessione totale interna ed un aumento del cammino ottico nel dispositivo, incrementando proporzionalmente la probabilità di assorbimento nei dispositivi a film sottile.

Per tali ragioni uno dei nostri obiettivi è stato quello di definire un pattern testurato su superfici dielettriche e su film sottili di TCO [9], cercando di sfruttare la nostra esperienza nel campo dell'IBS.

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. Per questo abbiamo deciso di percorrere una strada alternativa che ci consentisse di guidare ed amplificare la formazione di nano strutture ordinate su di un substrato dielettrico: questa strada prevede l'uso di una maschera metallica litografica sacrificale per il *pattern transfer* (trasferimento pattern)[10].

Come maschera abbiamo utilizzato un film di oro policristallino evaporato termicamente. Il film cresciuto ha una distribuzione del diametro dei grani centrata attorno ai 100 nm.

I substrati utilizzati per sostenere la maschera sacrificale di oro sono stati vetri flat forniti da ENEA-TER e film di TCO (AZO film) cresciuti da noi via RF magnetron sputtering.

Dopo la crescita, il film è sottoposto ad un fascio defoccheggiato di ioni (Ar^+) ad una energia di 800 eV ed l'angolo di incidenza di 82° rispetto alla normale al campione.

L'instabilità indotta sulla superficie del metallo dall'irraggiamento porta all'evoluzione di un pattern a ripple auto-organizzato con una orientazione che segue la direzione del fascio ionico [11,12]. Se il processo viene portato avanti fino alla completa rimozione della maschera di oro il risultato è che il pattern si trasferisce alla superficie del dielettrico, ma le strutture che si formano presentano una dinamica verticale maggiore di quelle che si formano nel metallo. Questo è una diretta conseguenza della differente natura dei due materiali e della competizione tra meccanismi di smoothing e di erosione. Rispetto al processo descritto in ref.10, abbiamo inoltre introdotto una innovazione consistente nel co-depositare il metallo per estendere la vita della maschera ed amplificare ulteriormente l'ampiezza del pattern. Ad esempio, in Fig.5 riportiamo l'indagine AFM svolta dopo il trasferimento di pattern dal metallo al vetro (Fig 5 a)) e dal metallo al TCO (Fig. 5c)). Vediamo che è presente un pattern ben formato di nanofili con dinamica verticale (dai profili di Fig. 5 b) e 5 d)) che va da 50-60 nm per il TCO a 100-120 nm per il vetro.

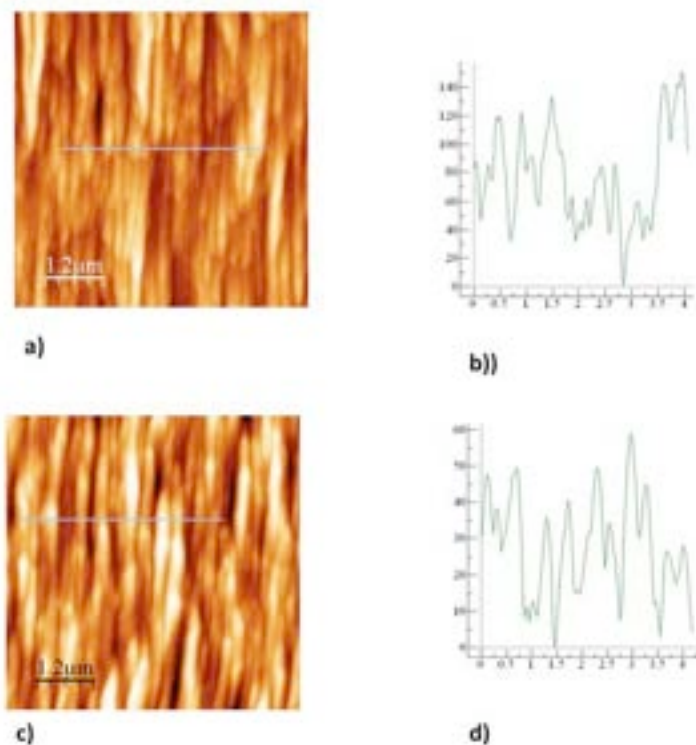


Fig.5 a) Immagine topografica AFM $6\text{ }\mu\text{m} \times 6\text{ }\mu\text{m}$ del substrato di vetro fornito da ENEA-TER dopo l'esaurimento della maschera di Au. b) Profilo topografico lungo la direzione indicata dalla linea blu in a). Le unità di misura dell'asse orizzontale sono μm , dell'asse verticale sono nm. c) Immagine topografica AFM $6\text{ }\mu\text{m} \times 6\text{ }\mu\text{m}$ del substrato di TCO, prodotto a Genova per RF magnetron sputtering, dopo l'esaurimento della maschera di Au. d) Profilo topografico lungo la direzione indicata dalla linea blu in c). Le unità di misura dell'asse orizzontale sono μm , dell'asse verticale sono nm.

Alcuni vetri testurizzati con il trasferimento pattern (da un solo lato o da ambo i lati) sono stati inviati ad ENEA per la realizzazione di celle solari. I risultati ottenuti sono ancora preliminari e richiedono la preparazione di nuovi substrati allo scopo di formare una statistica ampia di dati. In Fig.6 sono schematizzati i dispositivi realizzati da ENEA: a) su un substrato di tipo commerciale formato da vetro e da SnO_2 ; b)-d) su substrati testurizzati da Genova; e) su un substrato di vetro liscio. Su questi substrati ENEA ha proceduto a realizzare delle celle in Si-a per valutare la modifica di efficienza. I risultati preliminari indicano che la configurazione a) è la più performante per lunghezze d'onda dal blu fino ai 550 nm, dopo la quale risulta paragonabile alle configurazioni b) e d) con un leggero vantaggio per questa ultima.

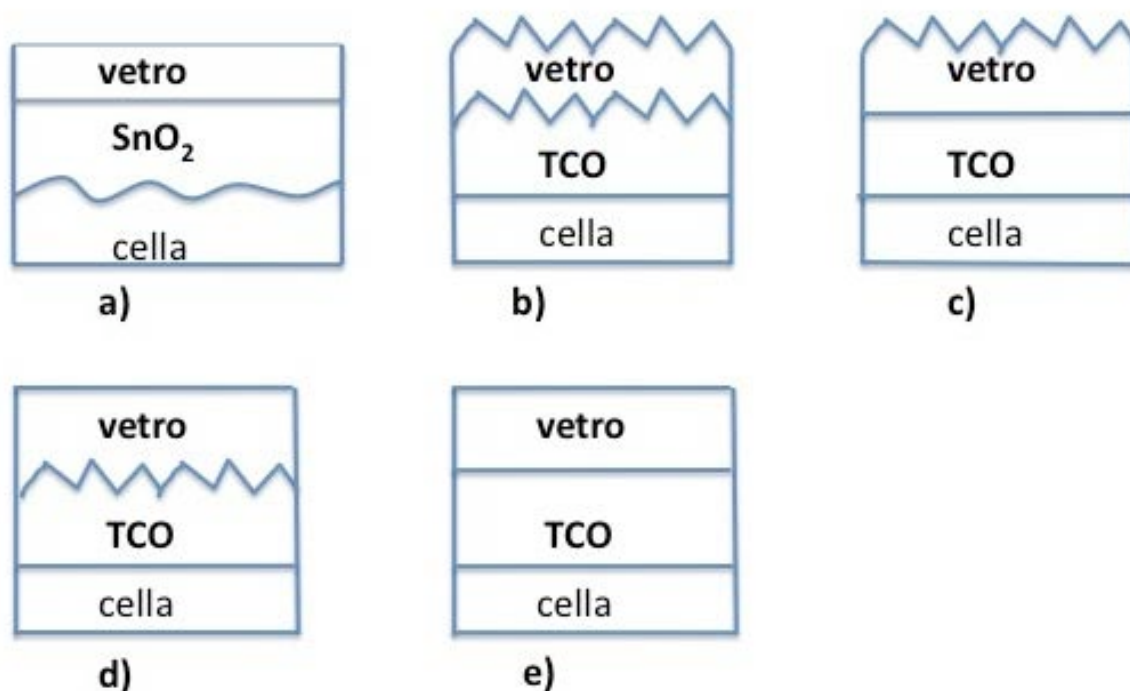


Fig.6 Schematizzazione dei dispositivi realizzati (disegni non in scala) da ENEA su: a) substrato commerciale di SnO_2 ; b)-d) substrati nanostrutturati a Genova; e) substrato vetro flat.

I dispositivi realizzati nella configurazione c), invece, presentano un sistematico peggioramento dell'efficienza. Nell'analizzare questi andamenti occorre tenere conto del fatto che il dispositivo a) è supportato da un TCO di tipo commerciale, quindi ottimizzato per la realizzazione di celle ad alta efficienza. Al contrario, gli altri dispositivi sono supportati da un TCO diverso (ZnO:Al) cresciuto nei laboratori ENEA. Il TCO realizzato nei test preliminari presenta una resistenza di strato non ottimizzata che va a peggiorare l'efficienza complessiva del dispositivo a causa della elevata resistenza serie. Sono pertanto da attendersi miglioramenti ulteriori in termini di efficienza procedendo ad ottimizzare la procedura di crescita del TCO. Un interessante confronto, quindi, può essere quello tra i substrati nano-strutturati e la configurazione e), in cui il dispositivo è stato realizzato nelle medesime condizioni di crescita dello strato di TCO su di un substrato liscio di vetro.

In questo caso le misure indicano che le configurazioni b) e d) risultano più performanti della configurazione e) in quasi tutto lo spettro, questo è sicuramente da imputare all'azione del texturing delle interfacce. Tali misure preliminari sembrerebbero indicare un guadagno maggiore nel testurizzare l'interfaccia vetro/TCO dove, a causa della maggiore dispersione angolare della luce, indotta dalla nano-strutturazione, si realizza un migliore intrappolamento

ed un aumento del cammino ottico nel dispositivo . I dati della configurazione c) restano ancora i peggiori misurati e meritano ulteriori esperimenti di indagine.

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

Recentemente, sono apparsi numerosi studi sulla possibilità di incorporare in celle a film sottile delle nanoparticelle metalliche allo scopo di favorire l'intrappolamento della luce sfruttando l'elevata sezione d'urto di scattering di tali nanostrutture. Le soluzioni cercate prevedono di incorporare le nanoparticelle metalliche sul *front contact* della cella e/o sul *back contact* [13,14]. Nel primo caso si punta ad aumentare il cammino ottico della luce sfruttando lo scattering risonante dei fotoni da parte delle nanoparticelle su di un angolo più ampio e con un lobo di scattering dipolare diretto in maniera preferenziale verso il semiconduttore (ad indice di rifrazione maggiore). Nel secondo caso, oltre allo scattering, si può sfruttare l'accoppiamento della luce incidente verso modi guidati nella cella favorito dalle eccitazioni plasmoniche, con l'ulteriore vantaggio di aumentare l'assorbimento della radiazione nella regione del rosso e di evitare perdite nel blu a cui è invece soggetta la prima soluzione.

In un recente lavoro [15] abbiamo dimostrato che attraverso un'evaporazione di oro ad angoli radenti (superiori agli 82°) è possibile guidare la crescita di catene di nano particelle metalliche con funzionalità plasmoniche. Questo è legato a effetti di *ombreggiatura* che si hanno tra materiale nucleato sulla superficie nei primi istanti di deposizione e le zone adiacenti che si vengono a trovare a sfavore di flusso. L'agglomerazione di oro in cluster avviene in direzione ortogonale a quella di evaporazione, mentre nella direzione di propagazione del fascio la nucleazione è impedita dagli effetti di ombra per una distanza che è strettamente connessa all'angolo di evaporazione. L'effetto può essere maggiormente condizionato se al posto di un substrato liscio si utilizza un substrato con una forte rugosità superficiale in grado di guidare la nucleazione del metallo in maniera preferenziale nelle zone a più ampia dinamica verticale.

Un substrato di vetro liscio è stato sottoposto ad un processo di nano strutturazione superficiale (come quello descritto nella sezione precedente) tramite una maschera metallica litografica superficiale. Sottoposto a IBS il pattern definito sulla superficie della maschera metallica è stato trasferito (amplificato) nel vetro [10]. Successivamente abbiamo depositato, tramite RF magnetron sputtering, un film di ZnO:Al spesso 300 nm. In Fig 7 è riportata la mappa topografica di una area del campione dopo la crescita del film di TCO. Come si nota, il deposito di TCO preserva il pattern precedentemente definito sul substrato di vetro, infatti, ancora evidente una anisotropia morfologica con una ben precisa orientazione legata al fascio ionico (la crescita dello ZnO:Al è avvenuta in maniera conforme). La rugosità rms è di circa 30 nm (contro i 32 nm del substrato di vetro), le strutture hanno dimensioni laterali attorno ai 300-400 nm e dal profilo di riga si evince che la dinamica verticale resta ampia superando nei punti più alti i 100 nm. Lo spettro ottico in trasmissione di Fig. 7c mostra che il substrato ha una trasparenza di circa l'80%.

Questo campione è stato, in seguito, funzionalizzato con nano-particelle di oro tramite evaporazione termica ad un angolo di incidenza radente. Lo scopo è quello di coniugare gli effetti antiriflesso derivanti dal texturing della superfici (index-grading) con gli effetti di scattering legati alla eccitazione di risonanze plasmoniche di nano particella. Utilizzando l'arrangiamento sperimentale riprodotto nel disegno di Fig.7 sono state condotte misure di trasmittanza ottica con luce polarizzata linearmente in direzione parallela e ortogonale alle nano catene di oro formatesi sul pattern del TCO [16]. Tali misure mostrano come le nano catene metalliche siano in grado di sostenere risonanze plasmoniche, lo si evince dalla anisotropia esistente tra i due spettri e dalla comparsa di un minimo della trasmittanza tra i 600-800 nm per la polarizzazione ortogonale (linea rossa).

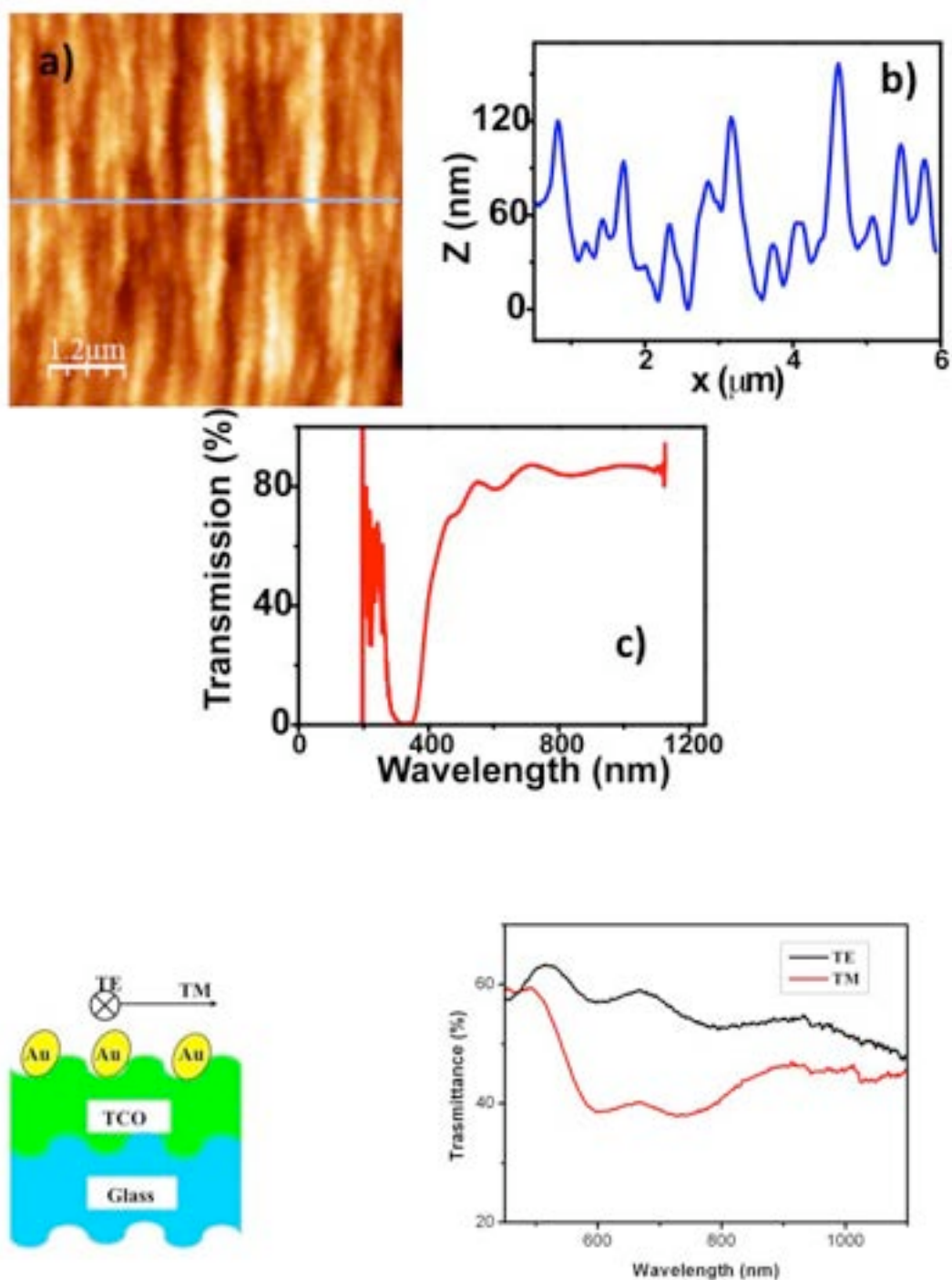


Fig.7 a) Mappa topografica del campione di ZnO:Al cresciuto su di un substrato di vetro testurizzato, la crescita è avvenuta in maniera conforme con il pattern (spessore 300 nm); b) Profilo di riga lungo il tragitto azzurro dell'immagine AFM. c) Spettro ottico in trasmissione. In basso a destra, disegno esemplificativo del texturing delle superfici del TCO e del vetro e della funzionalizzazione con nanoparticelle metalliche. A sinistra, spettri ottici in trasmittanza relativi a due polarizzazioni lineari della luce: parallela (TE) e ortogonale (TM) alle nano-catene metalliche.

Lo studio della funzionalizzazione con nano particelle metalliche plasmoniche, ottenute per evaporazione radente, è stato anche condotto su di un substrato di SnO_2 rugoso, il tipico TCO commerciale che sostiene i dispositivi fotovoltaici realizzati da ENEA, e, contemporaneamente, su di un vetro liscio, per poterne confrontare i risultati.

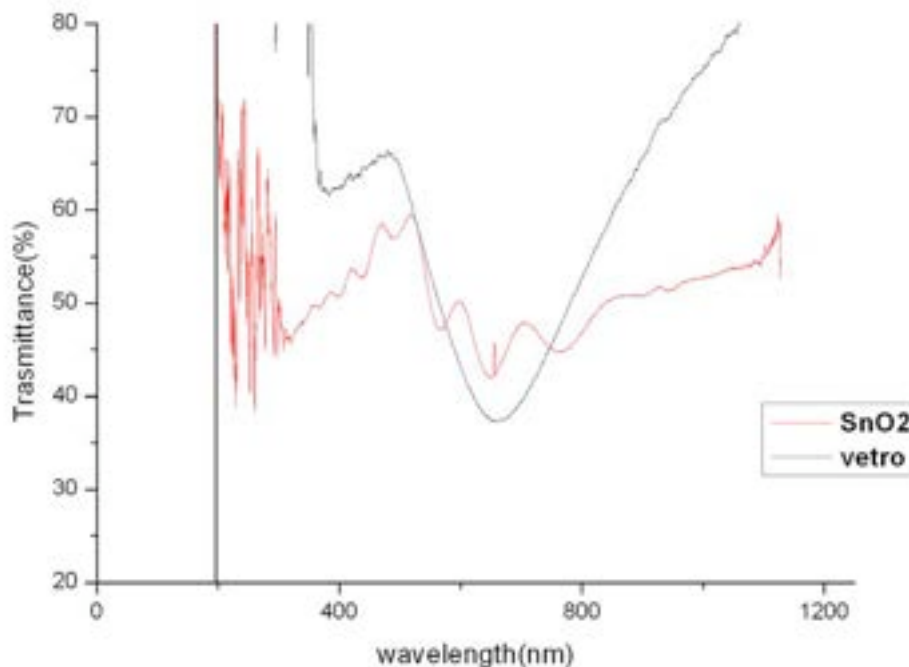


Fig.8 Evaporazione radente su vetro ed SnO_2 rugoso usato come supporto per una giunzione p-i-n da ENEA-TER

Come si può notare dalla figura 8 nello spettro ottico in trasmissione del vetro si ha la comparsa di un plasmone centrato attorno a 650 nm; per quanto riguarda l' SnO_2 non è possibile identificare la posizione esatta del minimo plasmonico a seguito delle oscillazioni dovute a riflessioni multiple nel substrato. Tuttavia è ben visibile una diminuzione della trasmissività, in entrambi gli spettri, per lunghezze d'onda comprese tra i 500 nm ed i 700 nm dovuta alle risonanze plasmoniche di nanoparticelle.

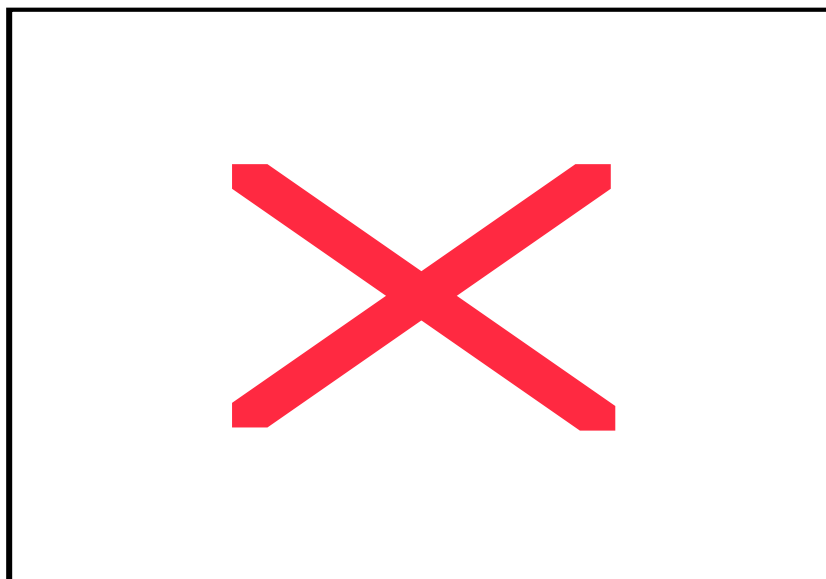


Fig. 9 Confronto tra le efficienze spettrali di conversione di una cella funzionalizzata con nano-catene plasmoniche di oro ed una cella standard.

Alcuni di questi esperimenti di prova hanno permesso di stimare l'angolo e la dose di metallo da utilizzare nell'evaporazione al fine di ottimizzare la risposta plasmonica delle nano particelle metalliche e la trasmissività ottica del TCO. I risultati ottenuti sono stati sfruttati per incorporare nano particelle di oro nel TCO del back-contact di una giunzione p-i-n fornita da ENEA. Successivamente alla deposizione delle nanoparticelle plasmoniche, si è provveduto ad incapsularle in uno strato di circa 80nm di TCO (ZnO:Al) allo scopo di disaccoppiarle elettricamente dal back-contact di Ag e per ottenere una condizione di interferenza costruttiva tra l'onda scatterata dalla nanoparticella e quella riflessa dal backcontact.

Come si vede dalla Fig.9, l'efficienza spettrale di conversione (QY) per la cella funzionalizzata (linea rossa) risulta quasi sempre di poco inferiore o paragonabile a quella di una cella di riferimento (linea nera) ad eccezione di uno stretto intervallo di lunghezze d'onda (tra i 600 e i 700 nm, si veda freccia nel grafico) spettralmente coincidente con le frequenze di eccitazione dei modi plasmonici esibiti dalle nanocatene metalliche, si veda Fig.8.

Le misure elettriche condotte su questa cella funzionalizzata hanno rivelato un peggioramento del *fill factor* (FF) che rappresenta uno dei parametri più importanti per stabilire la qualità del dispositivo fotovoltaico. Il FF è strettamente collegato alla *resistenza serie* del dispositivo e pertanto il suo peggioramento nella cella funzionalizzata può essere legato ad una peggiore qualità delle proprietà elettriche dello strato di ZnO:Al cresciuto a Genova nel back-contact.

3 Sviluppi futuri

I risultati ottenuti dalla collaborazione con ENEA-TER hanno fornito da un lato indicazioni promettenti sugli approcci che meritano ulteriori approfondimenti, e dall'altro hanno evidenziato le problematiche connesse alla integrazione di nanoparticelle metalliche in dispositivi fotovoltaici a film sottile.

L'impegno futuro consisterà nell'affrontare il problema della crescita di film di TCO con più bassa resistività elettrica e con un grado di omogeneità più elevato, sia per le deposizioni effettuate a Genova che presso ENEA. Per quanto riguarda l'impianto di Genova si procederà a dotare il manipolatore porta-campione di un sistema di rotazione in un piano parallelo a quello della targhetta di sputtering e ad ottimizzare ulteriormente i parametri di deposizione (distanza target campione, potenza RF, pressione).

Gli ultimi risultati conseguiti in ordine cronologico, relativi al *texturing antiriflesso* del vetro e del front contact paiono i più promettenti in vista dei prossimi sviluppi sperimentali. Attraverso il trasferimento di pattern (*pattern transfer*) da una maschera metallica sacrificale al substrato dielettrico si è potuta conseguire sul substrato di vetro una morfologia corrugata ad alto rapporto di aspetto e periodicità sub-diffrattiva che replica la funzionalità di interfacce biomimetiche [6]. Lo sforzo richiesto in questo ambito è quello di studiare la dipendenza delle caratteristiche morfologiche del *texturing* dai parametri sperimentali di lavoro allo scopo di aumentare ulteriormente la rugosità superficiale del pattern.

REFERENZE

- [1] "Method for the synthesis of an array of metal nanowires supporting localized Plasmon resonances , and photonic device comprising said array"
F.Buatier de Mongeot, C.Boragno, U.Valbusa, D.Chiappe, A.Toma
US Patent application US 2011/0001119 A1 (06.01.2011)
European Patent application n.EU 09718008.7 (07.10.2010)
- [2] A. Toma, D.Chiappe, C.Boragno, and F.Buatier de Mongeot, Phys.Rev.B **81**, 165436 (2010).
- [3] B. Fazio, C. D'Andrea, F. Bonaccorso, A. Irrera, G. Calogero, C. Vasi, P.G. Gucciardi, M. Allegrini, A. Toma, D. Chiappe, C. Martella, and F. Buatier de Mongeot
ACS Nano **5**, 5945 (2011)
- [4] K.C. Park, D.Y. Ma, K.H. Kim, Thin Solid Films **305**, 201-209(1997).
- [5] R. Cebulla, R. Wendt, and K. Ellmer, J.Appl.Phys. **83**, 2 (1998).
- [6] W. Yang, Z. Liu, D.-L. Peng et al. Applied Surface Science **255** 5669-5673 (2009).
- [7] R.H. Franken and R.L. Stolk et al. J. Appl.Phys. **102**, 014503 (2007).
- [8] P. Vukusic, J.R. Sambles, Nature **424**, 852 (2003).
- [9] M.Berginski, J.Hupkes, M.Schulte, G.Schope, H.Stiebig, B.Rech, and M.Wuttig, J. Appl. Phys. **101**, 074903 (2007).
- [10] D. Chiappe, A. Toma, Z. Zhang, C. Boragno and F. Buatier de Mongeot, Appl. Phys. Lett. **97**, 053102 (2010).
- [11] A. Toma, D. Chiappe, B. Šetina Batič, M. Godec, M. Jenko, and F. Buatier de Mongeot, Phys. Rev.B. **78**, 153406 (2008).
- [12] 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).
- [13] V.E. Ferry, M.A. Verschuuren, H.B.T. Li, et al. Opt. Express **18**(102), A237-A245 (2010).
- [14] H.A. Atwater, and A. Polman, Nat.Mater. **9**(3), 205-213 (2010).
- [15] A. Toma, D. Chiappe, D.Massabò, C. Boragno and F. Buatier de Mongeot, Appl. Phys. Lett. **93**, 163104 (2008).
- [16] F. Buatier, C.Boragno, D.Chiappe, C.Martella, P. Delli Veneri, L.V.Mercaldo, I.Usatii, "Photon Harvesting in Nanostructure Dielectric Substrates for Thin Film Solar Cells"
Proceedings 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain (2010).