



Ricerca di Sistema elettrico

Cristalli fotonici ibridi metallo-dielettrici come strati riflettori posteriori di celle fotovoltaiche a film sottile per migliorare l'intrappolamento della radiazione solare

A. Micco, G. Quero, A. Ricciardi, M. Pisco, A. Cusano,
V. La Ferrara, L.V. Mercaldo, I. Usatii, P. Delli Veneri

CRISTALLI FOTONICI IBRIDI METALLO-DIELETTRICI COME STRATI RIFLETTORI POSTERIORI DI CELLE FOTOVOLTAICHE A FILM SOTTILE PER MIGLIORARE L'INTRAPPOLAMENTO DELLA RADIAZIONE SOLARE

A.Micco¹, G. Quero¹, A. Ricciardi¹, M. Pisco¹, A. Cusano¹, V. La Ferrara², L.V. Mercaldo², I. Usatii², P. Delli Veneri²

¹Università degli Studi del Sannio, Dipartimento di Ingegneria

²ENEA

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Piano Annuale di Realizzazione 2013


Area: Produzione di Energia Elettrica e Protezione dell'Ambiente

Progetto B.1.3: Energia Elettrica da Fonte Solare – Ricerca su Celle Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo A: MATERIALI E ARCHITETTURE DI DISPOSITIVO PER CELLE A MULTIGIUZIONE BASATE SU FILM SOTTILI DI SILICIO

Subtask a.2: Sviluppo di riflettori posteriori per celle solari a film sottile di silicio

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "CRISTALLI FOTONICI IBRIDI METALLO-DIELETTRICI COME STRATI RIFLETTORI POSTERIORI DI CELLE FOTOVOLTAICHE A FILM SOTTILE PER MIGLIORARE L'INTRAPPOLAMENTO DELLA RADIAZIONE SOLARE"

Responsabile scientifico ENEA: Vera La Ferrara



Responsabile scientifico Università del Sannio: Andrea Cusano.

Indice

Sommario.....	4
Introduzione	5
2. Studio di ottimizzazione dei tempi di scrittura di nanostrutture mono e bidimensionali su larghe aree via FIB.....	6
3. Caratterizzazione di celle solari a film sottile fabbricate a partire da substrati patternati realizzati mediante tecnica di 'replica molding'.	11
3.1. Caratterizzazione AFM	12
3.1.1. Atomic Force Microscope (AFM)	12
3.1.2. Risultati ottenuti dalle indagini AFM	14
3.2. Caratterizzazione dei dispositivi	18
3.2.1. Caratterizzazione ottica delle celle fabbricate	19
3.2.2. Caratterizzazione elettro-ottica delle celle fabbricate	20
4. Analisi numerica per lo studio di coerenza del modello numerico al caso reale.....	21
5. Conclusioni	22
Riferimenti Bibliografici	23

Sommario

Questo documento descrive le attività svolte in merito al progetto “CRISTALLI FOTONICI IBRIDI METALLO-DIELETRICI COME STRATI RIFLETTORI POSTERIORI DI CELLE FOTOVOLTAICHE A FILM SOTTILE PER MIGLIORARE L'INTRAPPOLAMENTO DELLA RADIAZIONE SOLARE” nate dalla collaborazione tra il centro ricerche ENEA e l'Università degli Studi del Sannio.

Il documento è organizzato nel modo seguente: dopo una breve introduzione sulle attività precedenti che hanno portato alla continuazione della collaborazione, sono elencati i principali risultati ottenuti nell'attività di ricerca svolta nell'ultimo anno. Nella sezione 2 è affrontato il problema della fabbricazione di strutture su larghe aree tramite tecnologia FIB, presentando i risultati ottenuti a valle di un'ottimizzazione dei parametri di lavorazione su substrati in ZnO. Nella sezione 3 sono presentate le celle fabbricate su substrati realizzati con tecnica di 'replica molding' con descrizione del processo utilizzato per la fabbricazione, la caratterizzazione morfologica superficiale e le caratterizzazioni ottiche ed elettriche. Nella sezione 4 sarà presentato il modello numerico sviluppato a partire dalle caratterizzazioni morfologiche con un confronto tra dati numerici e sperimentali che mostrano come il nuovo modello sia più attendibile nel prevedere l'enhancement ottenibile da celle patternate rispetto a celle con riflettore piatto. Infine, nell'ultima sezione, sono riportate le conclusioni.

Introduzione

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria dell'Università degli Studi del Sannio sono la naturale prosecuzione di quanto già effettuato negli anni precedenti nell'ambito di analoghi accordi di collaborazione.

Le attività di ricerca hanno riguardato essenzialmente la progettazione (sia numerica che sperimentale) di strati riflettori posteriori (da qui in avanti 'back-reflectors') per celle solari a film sottile; essi sono costituiti da cristalli fotonici ibridi metallo/dielettrici in configurazione sia periodica che quasi periodica. La definizione di queste nuove architetture di celle solari è finalizzata naturalmente ad incrementare l'intrappolamento della radiazione solare e di conseguenza l'efficienza.

Le attività si sono sviluppate su due direzioni principali: una teorico/numerica, di studio e progetto delle strutture in esame, l'altra sperimentale, rivolta alle prove di fabbricazione delle strutture e dei dispositivi. Le due attività non sono state condotte in forma indipendente l'una con l'altra; al contrario, le risorse e le competenze teoriche e sperimentali si sono continuamente interfacciate ed integrate fra loro per garantire una proficua collaborazione all'interno del progetto. L'Università del Sannio si è principalmente occupata della progettazione numerica, mentre presso i laboratori dell'ENEA sono state condotte le prove sperimentali che hanno visto il coinvolgimento anche di personale proveniente dall'Università. Le attività sintetizzate in questo paragrafo sono descritte in maniera approfondita nel rapporto RdS/PAR2013/002.

La struttura della cella solare a film sottile di silicio analizzata (Fig. 1) è essenzialmente composta da uno strato di ossido conduttivo trasparente (TCO), che costituisce l'elettrodo frontale della cella, dalla giunzione p-i-n e da un contatto metallico posteriore, che funge sia da collettore di cariche che da back-reflector per permettere di recuperare parte della radiazione solare non assorbita al primo passaggio nello strato attivo.

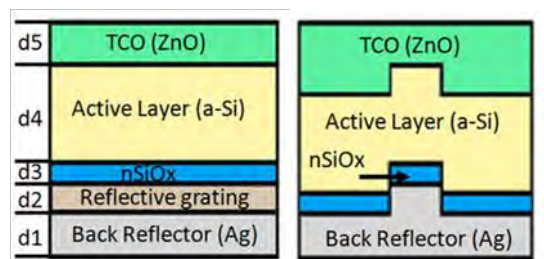


Figura 1 : Schematizzazione delle celle analizzate.

Per quanto riguarda la progettazione numerica dei back-reflectors, le simulazioni per il calcolo dell'assorbimento sono state condotte su modelli di celle solari che tenessero in conto dei vincoli reali di fabbricazione, sia in termini di proprietà fisiche dei materiali in gioco, sia delle tecniche e dei metodi di fabbricazione utilizzati. Lo studio numerico condotto nell'anno precedente ha rivelato come l'introduzione di un reticolo di diffrazione tra l'elettrodo superiore e la regione attiva garantisce un aumento di efficienza 'ottica' (riferita all'assorbimento di luce nella regione attiva della cella) di circa il 20% rispetto ad una configurazione in cui sia assente la strutturazione. L'attività sperimentale è stata, quindi, incentrata sulla nanostrutturazione del film di TCO, andando quindi a nanostrutturare direttamente lo strato di ossido conduttivo, prima della deposizione degli strati costituenti la giunzione p-i-n.

Su queste basi, le attività svolte in quest'anno sono state focalizzate verso tre principali aspetti:

1. Uno studio di ottimizzazione dei tempi di scrittura di nanostrutture mono e bidimensionali su larghe aree via FIB. Tale attività è finalizzata al superamento delle criticità riguardanti la definizione mediante tecnologia FIB delle nanostrutture su larghe aree.
2. La fabbricazione e caratterizzazione di celle solari a film sottile fabbricate a partire da substrati patternati realizzati mediante tecnica di replica molding. Quest'attività svolta in parallelo alla

prima, ha lo scopo di caratterizzare il processo di crescita delle celle su substrati patternati al fine di verificare la validità dei dati numerici ottenuti dagli studi precedenti.

3. Un'analisi numerica per lo studio di coerenza del modello numerico al caso reale. Dai risultati emersi dalla fase precedente è stato possibile effettuare un'ottimizzazione del modello numerico al fine di meglio prevedere gli andamenti di enhancement che possono essere ottenuti in celle solari con substrati patternati rispetto a celle con substrato liscio.

Di seguito saranno presentati i risultati ottenuti per ognuna delle attività presentate.

2. Studio di ottimizzazione dei tempi di scrittura di nanostrutture mono e bidimensionali su larghe aree via FIB.

Tale attività è finalizzata al superamento delle criticità (emerse nel corso delle attività degli anni precedenti) riguardanti la definizione mediante tecnologia FIB, delle nanostrutture su larghe aree. La realizzazione di pattern con periodi di centinaia di nm su aree di decine di millimetri quadri richiede tempi di fabbricazione estremamente lunghi e proibitivi.

Nel corso di questo anno sono state pertanto valutate quelle strategie di fabbricazione (scelta dei parametri di scrittura via FIB) che possano minimizzare i tempi di scrittura.

Partendo da un modello ideale di cella con reticolo quadrato bidimensionale a fori circolari, (riportato in Fig. 2.1) si è pervenuti ad una geometria di reticolo ottimizzata che massimizza l'enhancement rispetto ad una cella con back-reflector liscio attraverso simulazioni numeriche. Per tali simulazioni è stato utilizzato il software multifisico Comsol supportato da Matlab. Il modello è stato implementato tenendo conto delle caratteristiche ottiche reali (indice di rifrazione) dei materiali impiegati per la fabbricazione delle celle. Tali dati sono stati forniti da misure ellissografiche effettuate sui materiali presso il centro ricerche ENEA. In particolare un enhancement del 34% circa si ottiene per un periodo del reticolo pari a 300nm, altezza dello stesso di 300nm e diametro dei fori di 180nm.

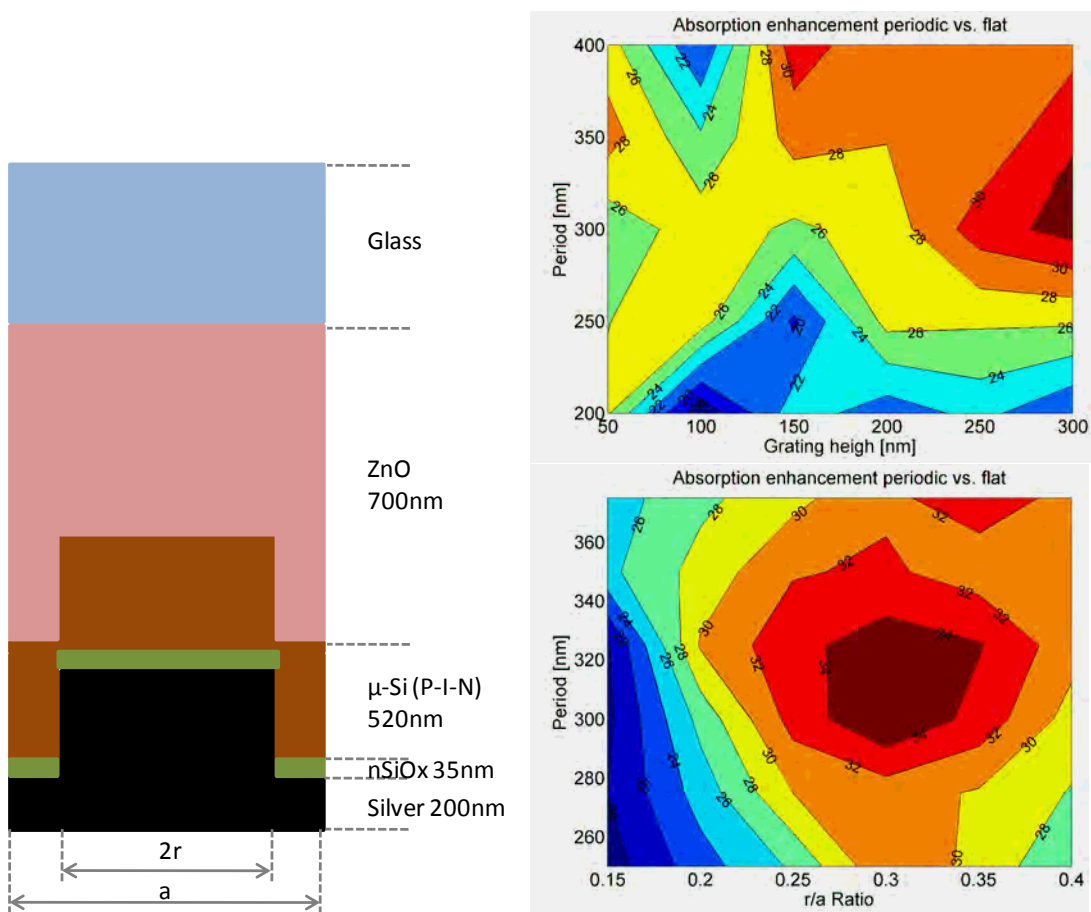


Fig.2.1: Struttura in sezione del progetto di cella da realizzare con lavorazione dello ZnO tramite FIB (sinistra). Mappe di ottimizzazione dell'enhancement rispetto alla cella con substrato liscio sui parametri di periodo, filling factor e altezza reticolo (a destra).

Il reticolo cos' progettato è stato realizzato scavando con il fascio ionico del FIB lo strato di ZnO precedentemente depositato con spessore di 700nm su substrati di vetro. Sono state eseguite numerose prove, variando dose del fascio incidente e strategia di scansione. Contemporaneamente sono state valutate le condizioni di lavorazione migliori che permettessero una minore rideposizione del materiale rimosso a seguito del milling ionico, oltre ad un'attenta analisi su come minimizzare i tempi di scrittura. Per controllare la morfologia degli scavi effettuati sono state realizzate delle cross-section dei fori dove si osserva come la morfologia cambi al variare della dose di ioni incidenti (figura 2.2). In particolare la struttura del reticolo lavorato al FIB risulta seguire i parametri progettati quando la dose di ioni incidenti è di $3 \cdot 10^7$ ioni (fig. 2.3).

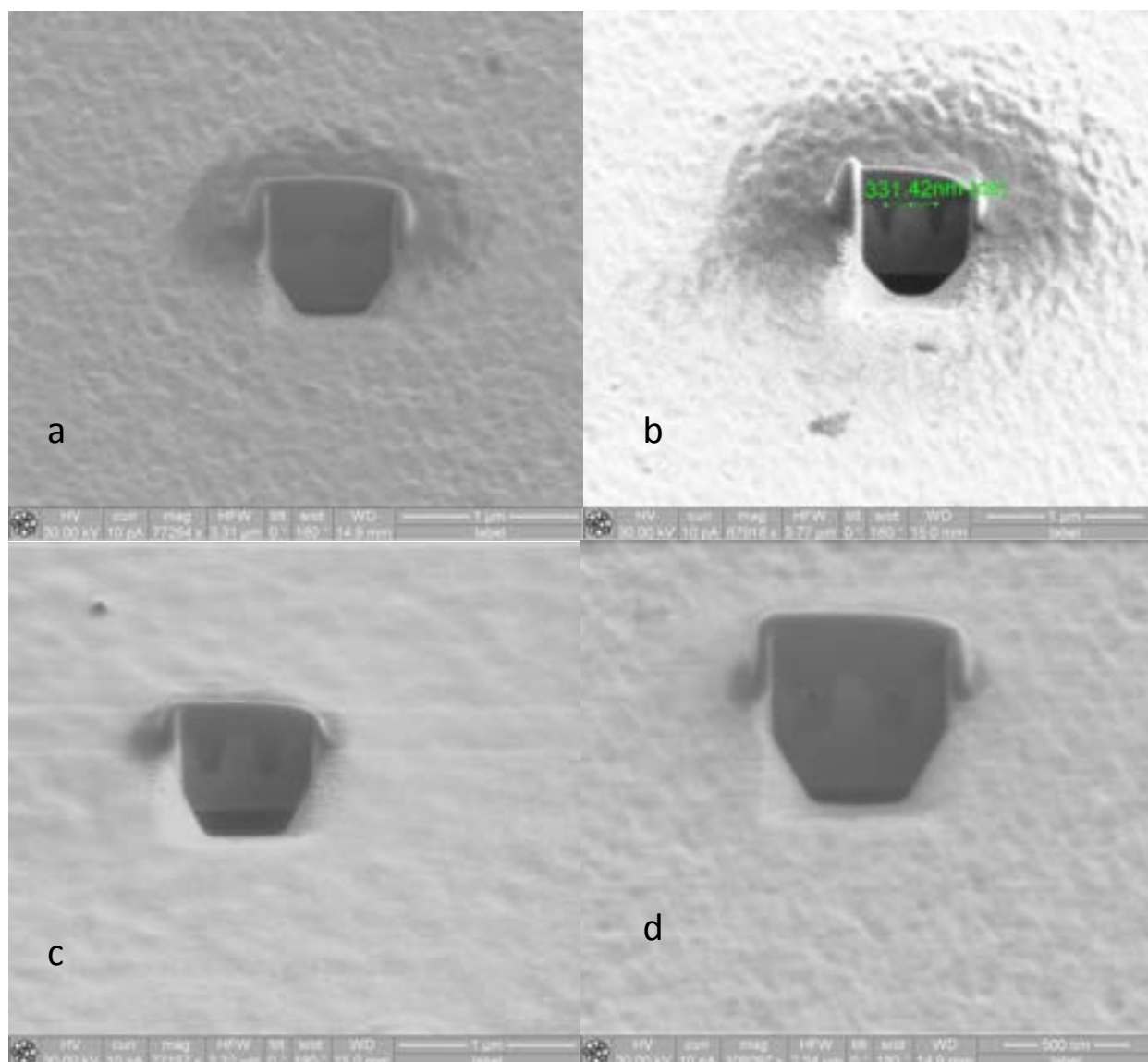


Fig. 2.2: immagini delle cross section di fori realizzati con diversa dose di ioni: a) $1.5 \cdot 10^8$ ioni, b) $4 \cdot 10^7$ ioni, c) $3 \cdot 10^7$ ioni, d) $1.6 \cdot 10^7$ ioni

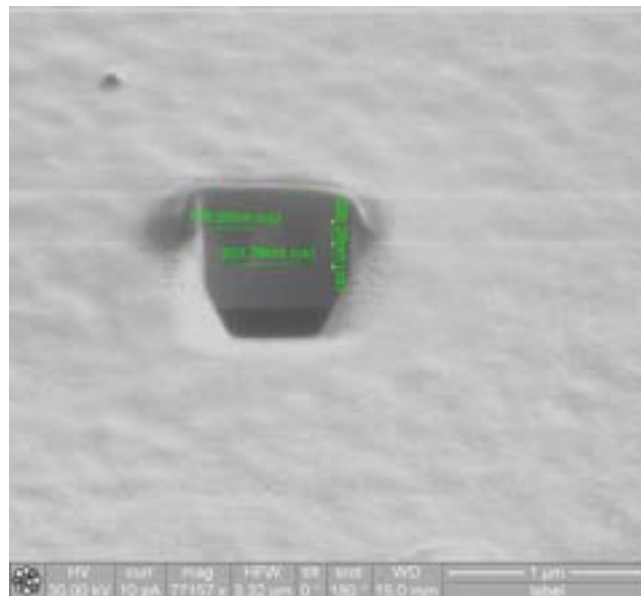


Fig. 2.3: immagine della cross section con le relative dimensioni dei fori realizzati con dose pari a $3 \cdot 10^7$ ioni

L'area di lavoro, che è stata possibile lavorare fissando la quantità degli ioni incidenti e mantenendo una buona risoluzione della nanostrutturazione, è stata pari a $63 \mu\text{m}^2$ per un totale di 576 fori. Quest'area è stata replicata 49 volte al fine di ottenere un'area totale di circa $3 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ per un tempo di lavorazione pari a circa 90 minuti (figura 2.4a).

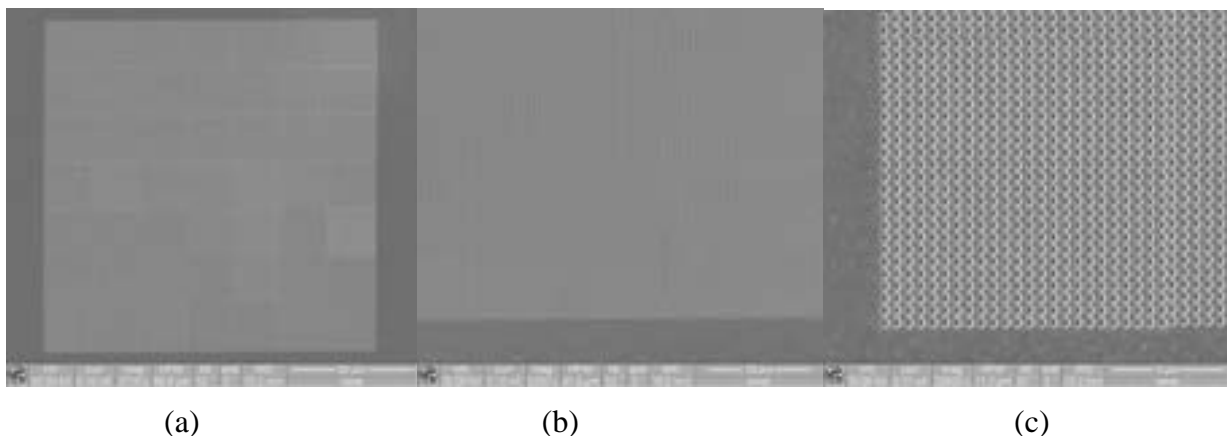


Fig. 2.4: a) Area patternata pari a circa $3 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ realizzata ripetendo il pattern di 576 fori per 49 volte, b) e c) ingrandimenti che evidenziano i particolari della geometria del reticolo realizzato al FIB



Fig. 2.5 Immagine acquisita tramite microscopio ottico del campione patternato dopo la deposizione di silicio microcristallino

Il dispositivo è stato ultimato depositando uno strato di silicio microcristallino (figura 2.5). E' ancora visibile la nanostrutturazione anche dopo la deposizione dello strato di silicio microcristallino. A causa delle dimensioni ridotte dell'area patternata, è stato possibile effettuare unicamente una caratterizzazione ottica per valutare se le proprietà della regione nanostrutturata fossero modificate dallo strato successivamente depositato. Il dispositivo è stato quindi caratterizzato tramite un set-up sperimentale (figura 2.6), composto da una lampada con emissione ampia nel visibile (riportata nella figura) una fibra multimodale, una CCD (OL610) e uno spettroradiometro (OL770-LED). Gli spettri di diffrazione raccolti frontalmente alla regione nanostrutturata sono riportati in figura 2.7.

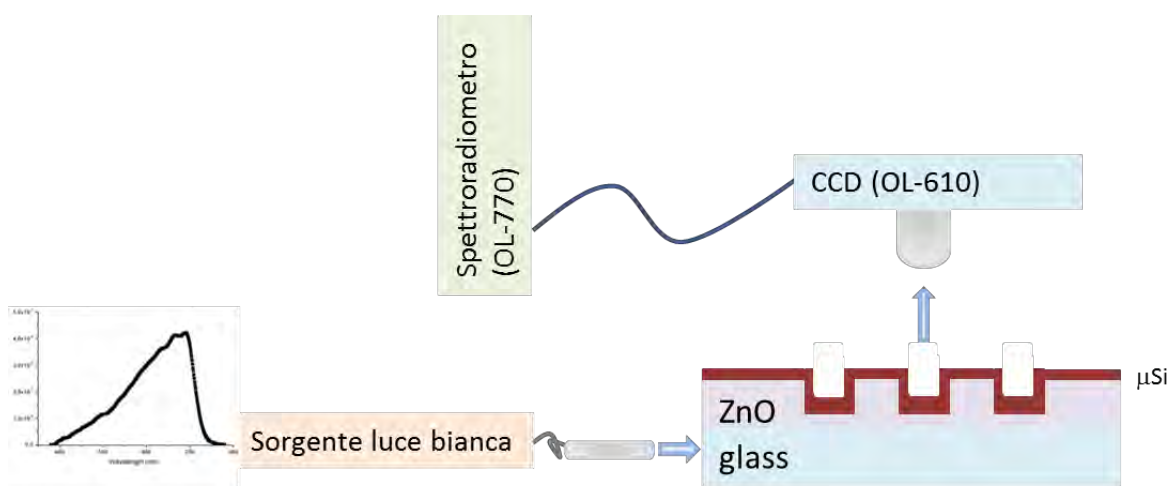


Fig.2.6: Schema dell'apparato sperimentale utilizzato per la caratterizzazione ottica

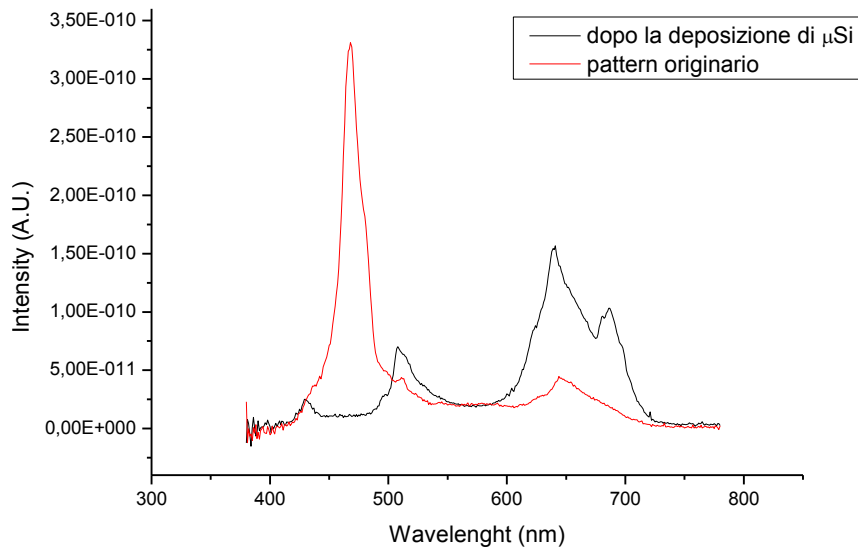


Fig. 2.7: Spettri di diffrazione del dispositivo prima e dopo la deposizione di μSi

Si nota come la deposizione dello strato di silicio microcristallino modifichi in modo sostanziale le intensità e la lunghezza d'onda dei picchi, a causa della variazione degli indici di rifrazione. Dall'insieme di prove effettuate tuttavia, pur avendo ridotto il tempo di scrittura del singolo foro, fino ad arrivare a circa 143ms, non si è riusciti a superare la criticità già emersa nella scorsa annualità sull'impiego del FIB, cioè poterlo utilizzare per la nano-lavorazione di aree sufficientemente ampie da poter realizzare su di esse dei dispositivi sui quali effettuare una caratterizzazione completa. Infatti, se, per esempio, si volesse realizzare un'area di 0.2mm^2 , comunque ancora piccola rispetto alle necessità applicative, i tempi di lavorazione risulterebbero di circa 120 ore.

Tale tempistica, oltre a risultare molto onerosa in termini di utilizzo dello strumento, può determinare errori di allineamento che potrebbero presentarsi durante la lavorazione e che andrebbero a inficiare la funzionalità del dispositivo.

3. Caratterizzazione di celle solari a film sottile fabbricate a partire da substrati patternati realizzati mediante tecnica di 'replica molding'.

Sulla base delle criticità emerse nella fase di scrittura via FIB, in parallelo alle attività descritte nel punto precedente, sono stati condotti esperimenti e caratterizzazioni di celle solari a film sottile costruite a partire da substrati fabbricati con tecniche 'replica molding'. La realizzazione dei substrati, con caratteristiche geometriche definite nella fase di analisi numerica, è stata commissionata ad un fornitore esterno (OM&T, Olanda).

Le celle, realizzate nei laboratori ENEA, sono costituite essenzialmente da uno strato di ZnO avente uno spessore nominale di 700nm che costituisce il contatto frontale, la parte attiva di giunzione P-I-N in silicio microcristallino, un ulteriore strato di ZnO spesso 80nm che funge da buffer tra la giunzione e il riflettore posteriore in argento.

La struttura della cella consiste di uno strato p di silicio microcristallino di spessore 30 nm, di uno strato assorbitore intrinseco e di uno strato n di silicio microcristallino di spessore 30 nm. Sono state realizzate due tipologie di cella utilizzando due diversi spessori per lo strato intrinseco, 700 e 1500 nm. Gli spessori degli altri strati sono stati mantenuti costanti. Gli strati di silicio sono depositati mediante tecnica PECVD/VHF PECVD nel sistema multicamera mostrato in figura 3.1. Gli strati di ZnO sono stati depositati per sputtering, mentre l'Ag è stato evaporato per e-beam. Analoghe celle sono state realizzate su substrati flat nello stesso run di deposizione per poter valutare gli effetti di intrappolamento della luce indotti dalla geometria presente sui substrati nanostrutturati.



Figura 3.1: Impianto multicamera utilizzato per la fabbricazione di materiali e celle solari in ENEA.

3.1. Caratterizzazione AFM

Sulle strutture realizzate è stata condotta un'analisi sia morfologica che funzionale. L'analisi morfologica, effettuata mediante microscopio a forza atomica disponibile presso i laboratori di Optoelettronica dell'Università del Sannio, ha riguardato i substrati prima e dopo la deposizione degli strati che formano la cella.

3.1.1. Atomic Force Miscocope (AFM)

Il microscopio a forza atomica (AFM, dall'inglese Atomic Force Microscope) è un potentissimo microscopio a scansione di sonda (SPM) inventato da Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber nel 1986. Oltre a essere utilizzato come mezzo d'indagine, è anche uno dei principali strumenti di manipolazione della materia su scala nanometrica. Il microscopio a forza atomica consiste di una microleva (cantilever) alla cui estremità è montata una punta acuminata (tip), tipicamente composta di silicio o nitruro di silicio (tipicamente di forma piramidale, la cui altezza varia generalmente tra 10 μm e 20 μm), che presenta un raggio di curvatura dell'ordine dei nanometri.

La punta investigatrice è collocata nelle strette vicinanze della superficie del campione di cui si vuole effettuare la scansione. La Forza di van der Waals che agisce tra la punta ed il campione provoca una deflessione della microleva (la cui costante elastica è nota), in accordo con la legge di Hooke.

La deflessione della leva è misurata utilizzando un punto laser riflesso dalla sommità della microleva verso una matrice di fotodiodi. Tuttavia, un sistema di rilevamento laser può essere costoso ed ingombrante; un

metodo alternativo per determinare la deflessione della microleva consiste nell'utilizzare sonde AFM piezoresistive. Queste sonde sono fabbricate con elementi piezoresistivi che fungono da estensimetri a resistenza. Le deformazioni della sonda del microscopio a forza atomica dovute alla deflessione possono essere misurate utilizzando un ponte di Wheatstone ma questo metodo non è altrettanto preciso di quello a deflessione laser.

Se la punta fosse esplorata ad altezza costante, si correrebbe il rischio che essa possa collidere con la superficie, danneggiandola. Di conseguenza, nella maggior parte dei casi viene utilizzato un meccanismo di retroazione per regolare la distanza tra la punta e il campione al fine di mantenere costante la forza che agisce tra loro. Generalmente il campione è collocato su un tubo piezoelettrico, che può spostarlo in direzione perpendicolare (direzione z) per mantenere una forza costante e nel piano (direzioni x ed y) per analizzarne la superficie. La mappa risultante $s(x,y)$ rappresenta la topografia della superficie campione.

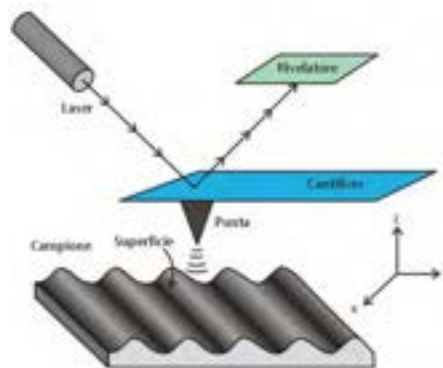


Figura 3.2: Schema dei componenti fondamentali di un microscopio a forza atomica

Nel corso degli anni, sono stati sviluppati diversi modi di funzionamento per il microscopio ad interazione atomica.

Le principali modalità di funzionamento di un microscopio a forza atomica si possono suddividere in tre tipologie di contatto/non contatto:

- contatto statico (contact mode)
- assenza di contatto dinamico (non-contact mode o Tapping mode)
- contatto dinamico (dynamic mode).

Nel funzionamento a contatto, la forza agente tra la punta e la superficie campione viene mantenuta costante durante la scansione, mantenendo una deflessione costante.

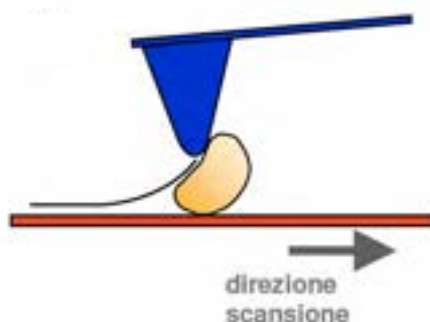


Figura 3.3: Modalità operative dell' AFM: A) Modalità "contact mode" in cui la punta è in costante contatto con la superficie del campione.

Nella modalità ad assenza di contatto, la microleva viene fatta oscillare dall'esterno ad una frequenza prossima o uguale alla sua frequenza di risonanza. L'oscillazione viene modificata dalle forze di interazione tra la punta e la superficie campione; queste variazioni dell'oscillazione in rapporto all'oscillazione esterna di riferimento forniscono informazioni riguardo alle caratteristiche del campione.

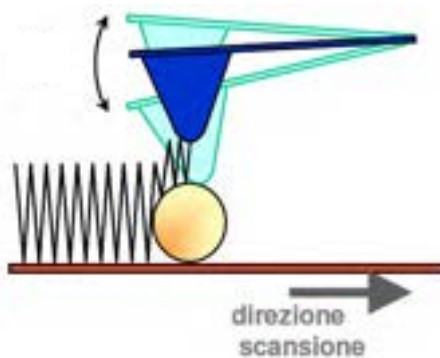


Figura.3.4: Modalità operative dell' AFM: Modalità "tapping mode" in cui il contatto tra punta e campione è transiente.

In condizioni ambientali la maggior parte dei campioni sviluppa uno strato di menisco liquido. Per questo motivo, mantenere la punta della sonda abbastanza vicina al campione, così da poter rilevare le forze interatomiche a breve raggio, ed evitare allo stesso tempo che la punta si blocchi sulla superficie, rappresenta un ostacolo non irrilevante per la modalità dinamica ad assenza di contatto.

La modalità a contatto dinamico (detta anche a contatto intermittente) è stata sviluppata al fine di risolvere il problema. Nel funzionamento a contatto dinamico, la microleva viene fatta oscillare così che possa venire a contatto con il campione ad ogni ciclo e, successivamente, viene applicata la forza necessaria per staccare la punta dal campione.

Il microscopio a forza atomica presenta diversi vantaggi rispetto al microscopio elettronico: diversamente da quest'ultimo, che fornisce una proiezione bidimensionale o un'immagine bidimensionale di un campione, l'AFM produce un reale profilo tridimensionale della superficie; inoltre i campioni analizzati da un microscopio ad interazione atomica (AFM) non richiedono nessun trattamento speciale (metallizzazione e grafitizzazione) che potrebbe modificare o distruggere irrimediabilmente il campione.

Mentre un microscopio elettronico per un funzionamento corretto necessita di un costoso ambiente sottovuoto, la maggior parte delle modalità operative del microscopio ad interazione atomica funzionano perfettamente nell'ambiente normale o perfino in un ambiente liquido. Ciò lo rende un ottimo strumento per lo studio di macromolecole biologiche e di organismi viventi.

Il microscopio a forza atomica, presente nel laboratorio di Optoelettronica dell'Università degli Studi del Sannio, è l'Agilent 5420 SPM/AFM.

3.1.2 Risultati ottenuti dalle indagini AFM

In Fig. 3.5 è riportata l'immagine topografica, ottenuta dalla misura AFM, della superficie del vetro utilizzato per realizzare la cella. La struttura presenta un reticolo quadrato di fori con periodo di 600nm e filling factor pari a 0.625. Un valore di filling-factor superiore a 0.5 comporta la sovrapposizione tra i vari fori come mostrato in Fig. 3.5a. La profondità massima del reticolo è di 90nm.

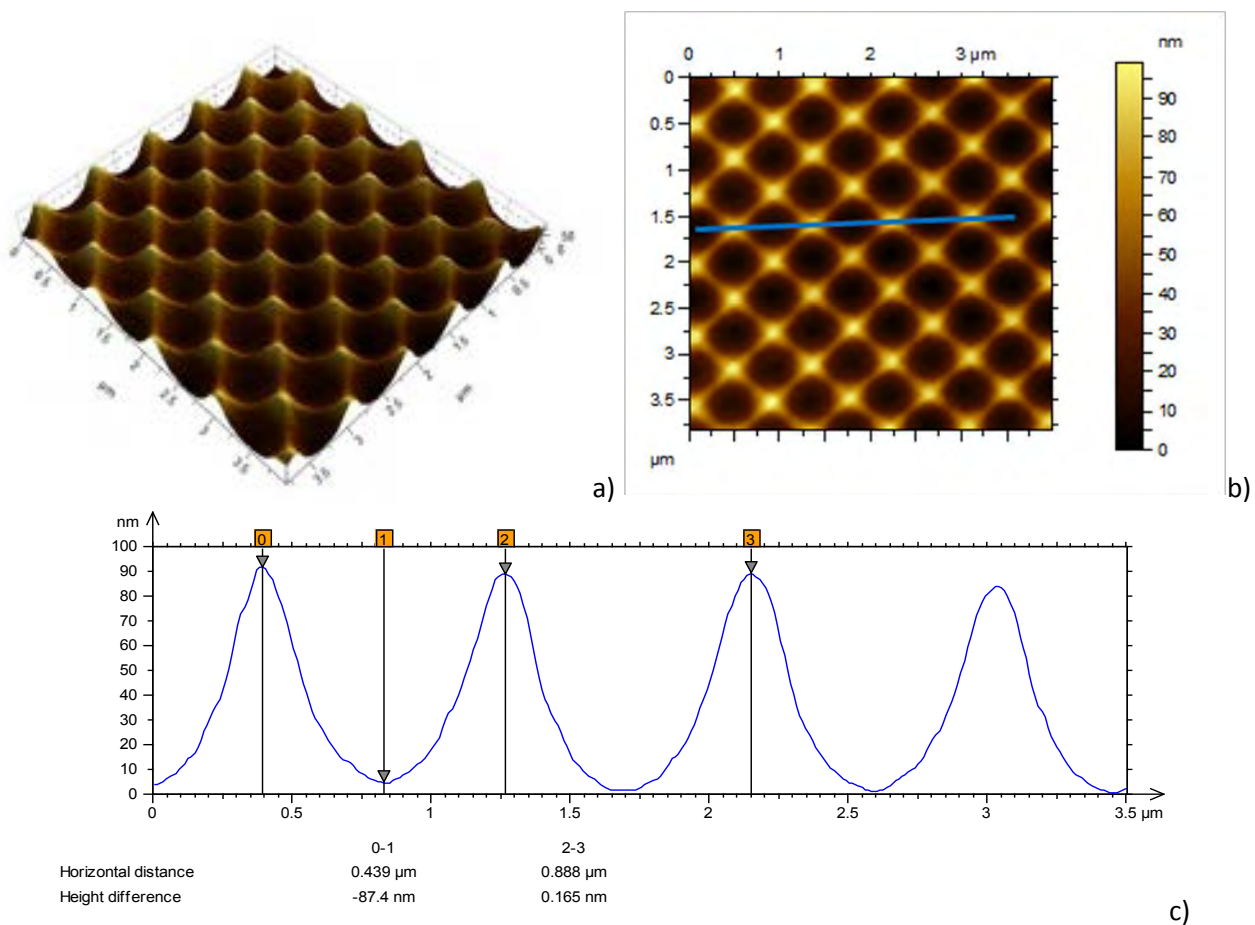


Fig. 3.5: a) Immagine topografica 3D della superficie del vetro con il pattern bidimensionale scritto tramite tecnica di replica molding; b) vista dall'alto e cross section c).

Su questo tipo di substrato è stata cresciuta la cella solare come descritto precedentemente. Al termine del processo di deposizione della giunzione P-I-N è stata effettuata un'ulteriore indagine all'AFM per entrambe le tipologie di celle fabbricate (con due spessori diversi di silicio, 700 e 1500 nm).

In Fig. 3.6a è riportata l'immagine topografica 3D della superficie scansionata per la cella avente uno strato di silicio depositato di 700nm. Da questa prima indagine qualitativa è possibile apprezzare un cambio di geometria rispetto al substrato in vetro di partenza. In particolare è visibile una riduzione del filling factor con un allargamento delle sommità del reticolo ed un conseguente restringimento dei fori. Dalle cross section riportate in Fig. 3.6b e 3.6c è possibile valutare quantitativamente la riduzione di filling factor e eventualmente la variazione di altezza del reticolo. Per quanto riguarda il filling factor si evince una riduzione da 0.625 a 0.4, mentre l'altezza del reticolo resta pressochè invariata con valori medi che oscillano tra 77 e 97nm circa.

In Fig. 3.7a è riportata l'immagine topografica per la cella con spessore di silicio di 1500nm. In questo caso ancora una volta si apprezza lo stesso tipo di comportamento osservato per la cella con 700nm di silicio, ma qualitativamente è visibile anche una riduzione dell'altezza del reticolo. Infatti dallo studio quantitativo tramite le cross-section riportate in Fig.3.7b e 3.7c si evince una profondità del reticolo media che varia tra 56 e 82 nm circa. Per quanto riguarda il filling factor si osserva una riduzione ancora maggiore rispetto al caso precedente, ad un valore di circa 0.35.

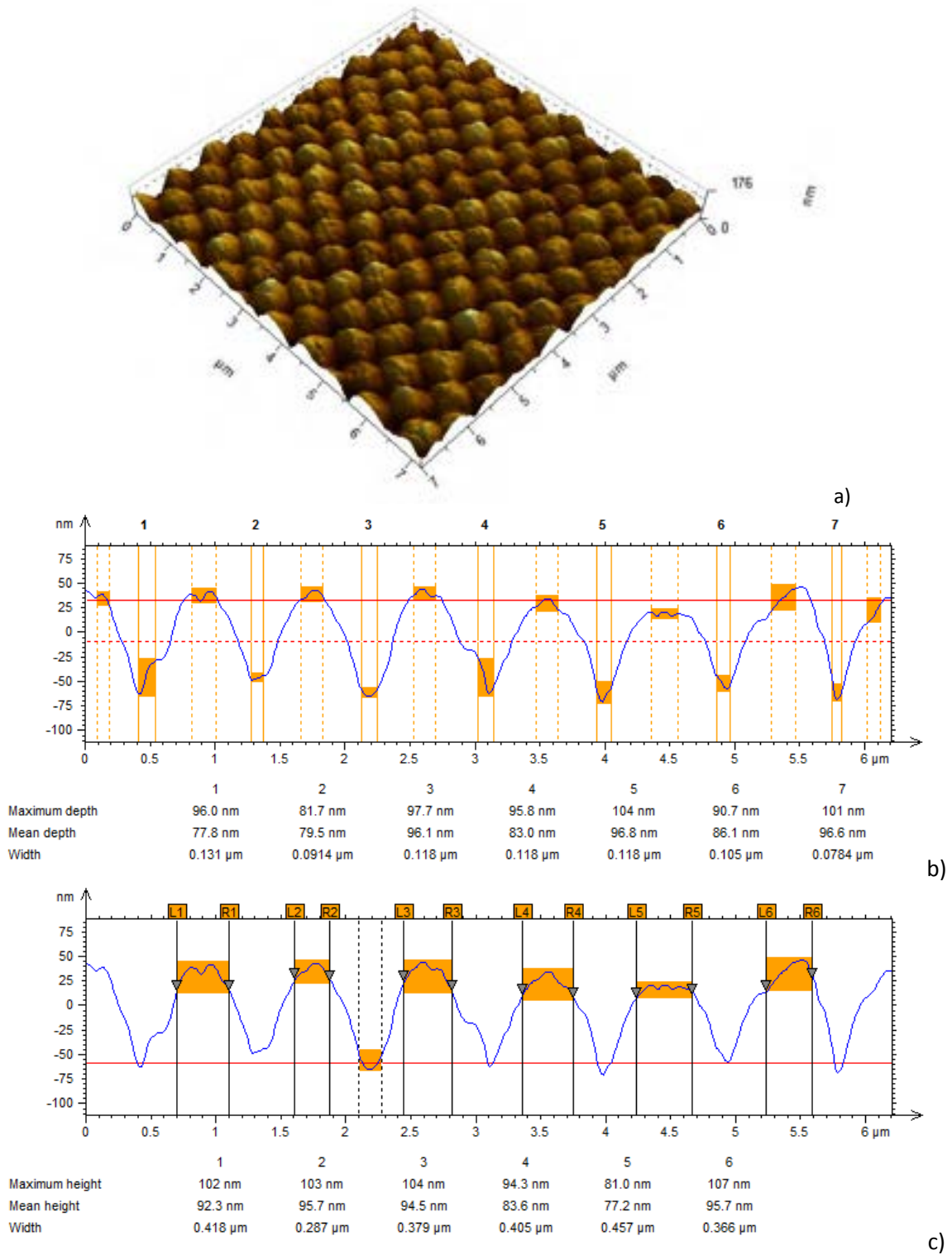
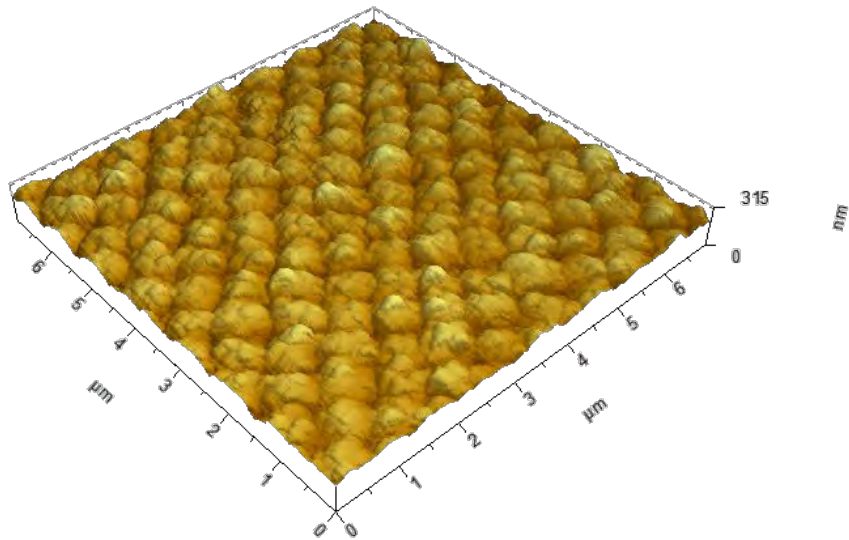
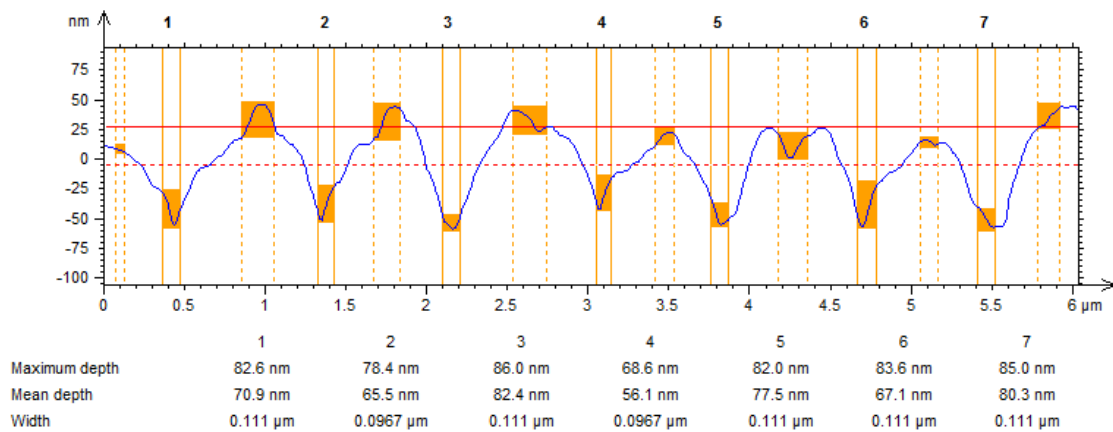


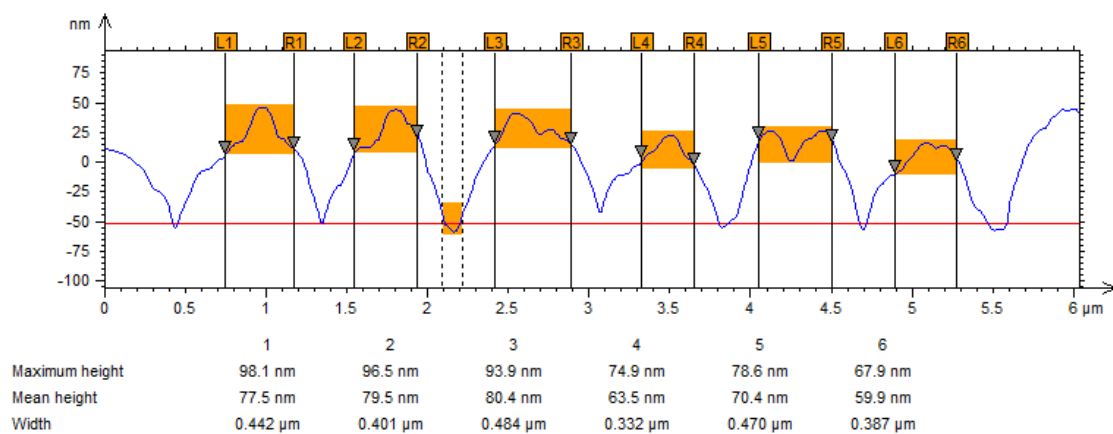
Fig. 3.6: (a) Immagine topografica 3D di una cella solare con un layer di silicio microcristallino spesso 700nm; b) cross section del profilo con valutazione della larghezza delle valli; c) cross section del profilo e valutazione della larghezza delle sommità.



a)



b)



c)

Fig. 3.7: (a) Immagine topografica 3D di una cella solare con un layer di silicio microcristallino spesso 1500nm; b) cross section del profilo con valutazione della larghezza delle valli; c) cross section del profilo e valutazione della larghezza delle sommità.

3.2. Caratterizzazione dei dispositivi

Le strutture realizzate sono state caratterizzate otticamente presso i laboratori di Optoelettronica di Unisannio e in termini elettro-ottici presso i laboratori ENEA. Le prime misure hanno consentito di valutare gli spettri in riflessione (e quindi di assorbimento dell'intera cella considerando nulla la trasmissione) e di confrontarli con quelli numerici attesi, mentre le seconde hanno valutato il reale funzionamento dei dispositivi in termini di efficienza quantica esterna.

3.1.1. Setup di caratterizzazione con probe in riflessione

Il setup optoelettronico utilizzato per la caratterizzazione in riflessione dei campioni in esame è costituito da tre elementi principali come mostrato nella Fig. 3.8:

1. il sistema di illuminazione: una sorgente ottica, cui è collegata una sonda standard di riflessione (un reflection probe VIS-NIR per il range spettrale 350 — 2000 nm), attraverso cui la luce proveniente dalla sorgente luminosa è accoppiata in un fascio di 6 fibre ottiche di illuminazione e trasportata all'estremità della sonda;
2. un sistema di microposizionatori: il campione sotto test è fissato su un supporto mobile gestito da microposizionatori THORLABS. Tali dispositivi permettono lo spostamento lungo le tre direzioni del sistema di riferimento x, y, z, con risoluzione del decimo di micron, attraverso dei controllori collegati al computer e gestiti via software. In particolare il campione è posizionato sulla base orizzontale del microposizionatore su cui incide un'illuminazione normale, attraverso la sonda che punta verticalmente rispetto al campione;
3. un sistema di acquisizione: uno spettrofotometro collegato al terminale d'uscita della sonda di riflessione NIR, per misure di riflettività nella regione spettrale del visibile e vicino infrarosso.

La superficie, illuminata attraverso le sei fibre di illuminazione della sonda, riflette selettivamente la luce nuovamente dentro una settima fibra della sonda, quella centrale, accoppiato allo spettrofotometro. Lo spettro di riflettività è infine mostrato a video.

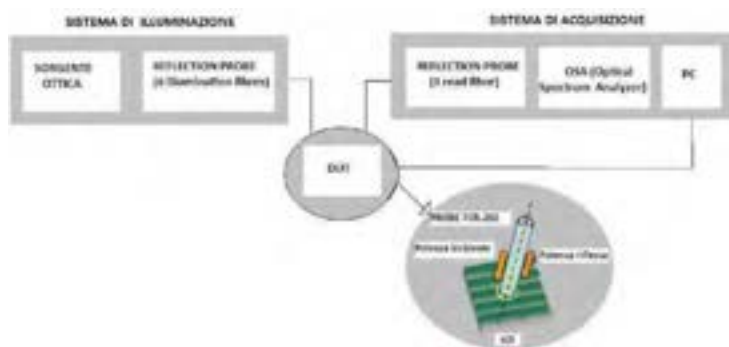


Fig. 3.8. Sistema di caratterizzazione ottica in riflessione delle celle solari realizzate.

Di seguito una breve descrizione dei componenti del set-up.

Sorgente

La sorgente ottica utilizzata è la sorgente di luce AVANTES AVALIGHT DH-S-FC/PC, impiegata in applicazioni UV/VIS; fornisce uno spettro continuo con elevata efficienza e stabilità nell'UV, visibile e vicino infrarosso.

La sorgente di luce bianca incorpora una sorgente alogena che copre la regione del visibile e vicino infrarosso ed una sorgente al deuterio che copre la regione ultravioletta.

Probe in riflessione

Nel set-up optoelettronico previsto per misure di riflettanza si utilizza una semplice sonda a riflessione. Essa è costituita da un fascio di sei fibre che porta la luce della sorgente fino alla punta di un puntale metallico. Una settima fibra raccoglie la radiazione riflessa dal campione posto di fronte al puntale e la invia allo spettrometro. Lo spettro registrato dalla sonda contiene sia la componente riflessa specularmente dalla superficie, sia la componente riflessa in modo diffuso, o meglio, la parte di essa raccolta dal cono di

“visibilità” della fibra di lettura. La sonda utilizzata per le misure di riflettanza nel VIS-NIR è il reflection probe FCR-71R200-2-ME-FC/PC, costituita da 7 fibre con un diametro di 200 μm per il core, 6 di illuminazione e 1 di lettura. Tramite un connettore standard SMA905, la luce proveniente da una sorgente luminosa è accoppiata nel fascio delle sei fibre di illuminazione e portata al terminale del probe. La superficie su cui esso punta rifletterà selettivamente la luce indietro all’interno della fibra centrale che trasferirà i dati al connettore di uscita SMA905 accoppiato allo spettrometro.

Spettrometro

Per acquisire il segnale riflesso dal campione sotto test è stato utilizzato uno spettrometro AVANTES AVASPEC 3648-SPU2-FCPC. Si tratta di uno spettrometro con detector al silicio per analisi nell'intervallo spettrale UV-VIS-NIR. Il sensore è un CCD da 3648 pixel (alta risoluzione). E' possibile configurare lo spettrometro selezionando il grating e la fenditura d'ingresso più adatta all'applicazione; l'intervallo spettrale più ampio che lo strumento copre è di 200-1100nm e la risoluzione garantita su tutto lo spettro può raggiungere i 0.5 nm.

Lo spettro analizzato viene trasferito tramite interfaccia USB al pc che controlla le funzioni e i parametri di acquisizione.

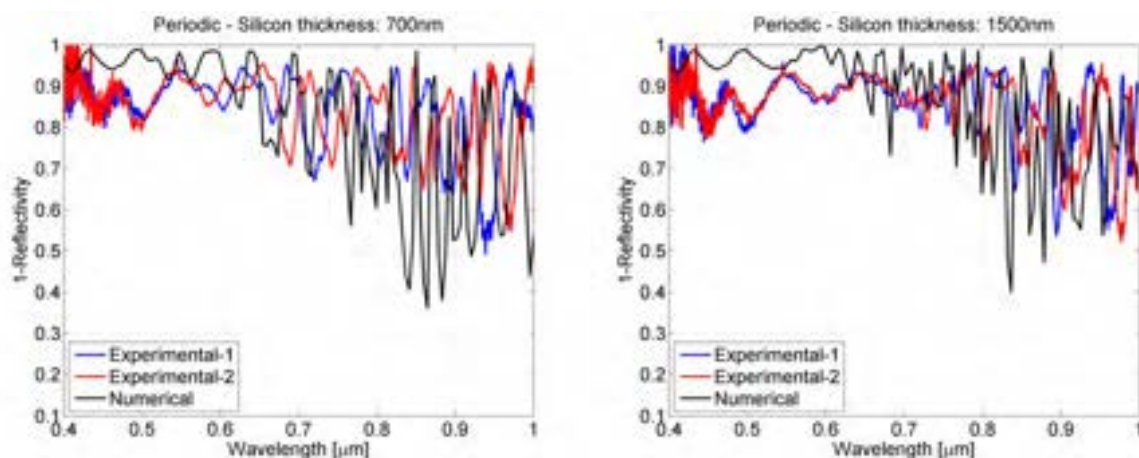
Microposizionatore

Il campione sotto test è fissato su una piattaforma mobile di un microposizionatore collegato ad un sistema di microcontrollori interfacciati ad un computer, che permette di effettuare spostamenti motorizzati in modo controllato lungo tre assi ortogonali x, y, z.

Il microposizionatore è un dispositivo di alta precisione che effettua spostamenti con risoluzione di 100 nm, tramite una piattaforma scorrevole guidata da un motore passo-passo bifase, capace di 25600 micro passi per rivoluzione. In questo setup sono stati utilizzati due microposizionatori modello NRT150/ M - 150 mm Travel, Light-Duty, Motorized Linear Stage per gli assi x e y, ed un microposizionatore modello LNR50VK1 - 50 mm TravelMax Stage con DC Motor Drive per l'asse z, entrambi della ThorLabs.

3.2.1. Caratterizzazione ottica delle celle fabbricate

In Fig. 3.9 sono riportati gli spettri misurati in riflessione nella forma (1-R) in modo da valutare l'assorbimento totale della cella considerando nulla la trasmittanza alla base di essa. Dagli spettri si nota la nascita di picchi di assorbimento nelle celle con substrato patternato rispetto alle celle con substrato liscio. Questo fenomeno è dovuto all'accoppiamento di modi guidati all'interno dello strato attivo costituito dalla giunzione P-I-N che permette di fatto di intrappolare la luce e conseguentemente aumentare l'assorbimento di essa.



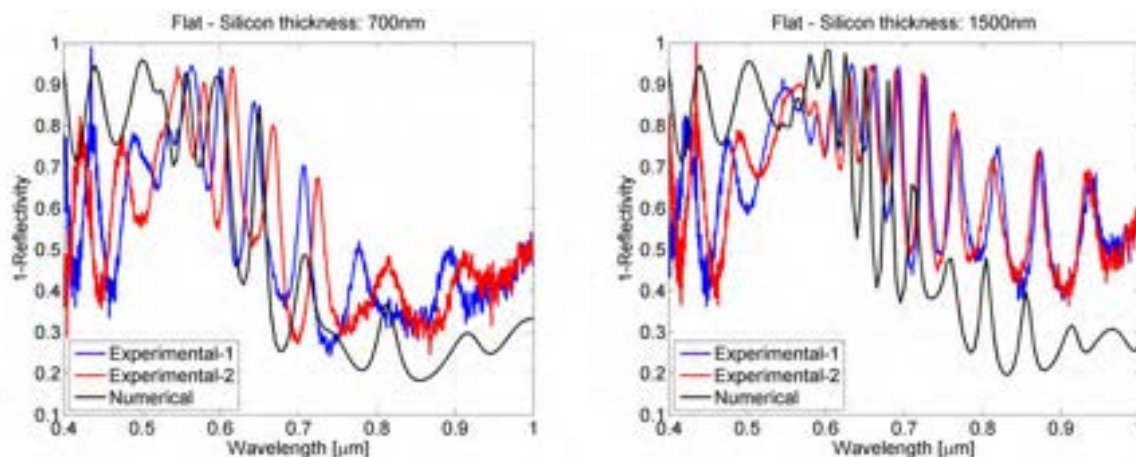


Fig. 3.9: Spettri di assorbimento ottenuti dalle misure in riflessione (1-R) per le celle solari realizzate con spessori di silicio pari a 700nm (a sinistra) e 1500nm (a destra). In alto gli spettri relativi alle celle con vetro patternato e in basso gli spettri relativi alle celle realizzate su vetro liscio. In rosso e blu sono riportate le misure sperimentali sulle celle realizzate e in nero i risultati delle simulazioni numeriche.

3.2.2. Caratterizzazione elettro-ottica delle celle fabbricate

La caratterizzazione delle celle solari eseguita mediante misure di efficienza quantica esterna (EQE) presso i laboratori ENEA ha consentito di valutare la reale efficacia dell'intrappolamento della luce ottenibile dai substrati nanostrutturati, tenendo conto anche degli effetti di raccolta delle cariche fotogenerate nei dispositivi. In figura 3.10 sono quindi mostrate le EQE delle celle realizzate sui substrati nanostrutturati con strato assorbitore spesso 700 nm e 1500nm. Per confronto sono anche riportate le EQE delle analoghe celle cresciute su substrati flat. In entrambi i casi è evidente il considerevole allargamento della curva della risposta spettrale ad alte lunghezze d'onda dovuto all'effetto di intrappolamento della radiazione solare per opera della nanostrutturazione presente sui substrati.

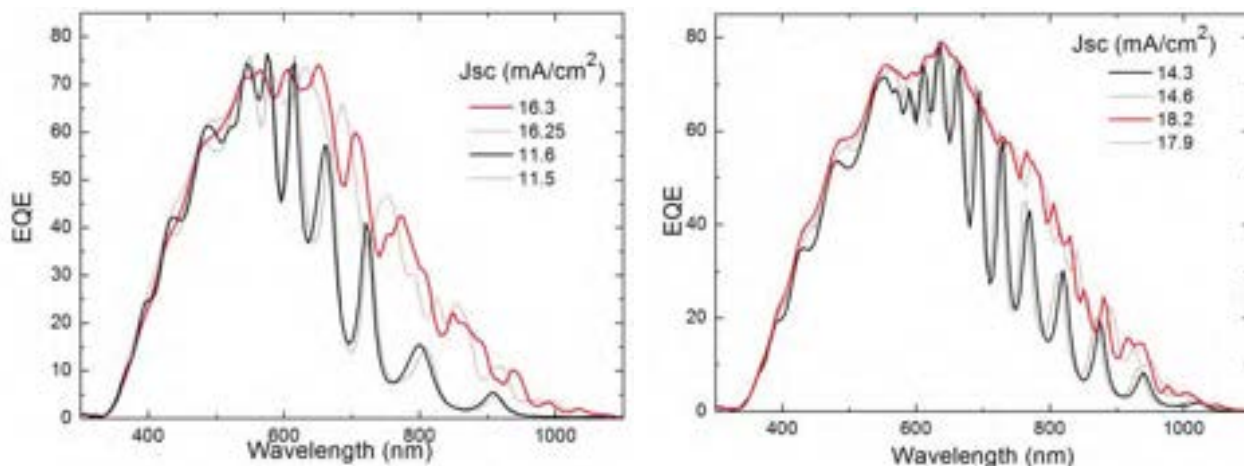


Figura 3.10: EQE di celle aventi spessore di silicio pari a 700nm (a sinistra) e 1500nm (a destra). Le curve rosse si riferiscono alle celle cresciute su substrati nanostrutturati, mentre quelle nere sono relative alle celle cresciute su substrati flat.

4. Analisi numerica per lo studio di coerenza del modello numerico al caso reale.

Il processo di fabbricazione della cella di tipo top-down prevede la deposizione di diversi strati a diverso spessore a partire dal substrato patternato che rappresenta il top della cella. Di conseguenza le caratteristiche geometriche del backreflector (spessore e filling factor) sono influenzate dalla conformità dei ricoprimenti rispetto al substrato di partenza.

I risultati dell'analisi morfologica precedentemente descritta hanno permesso proprio di valutare l'effetto delle varie deposizioni sul substrato patternato e quindi lo shape del back-reflector. In Fig. 3.11 sono riportati gli andamenti dell'altezza e del filling factor (indicato come rapporto r/a , ossia il rapporto tra il raggio r dei fori nel reticolo ed il suo periodo a) del reticolo al variare dello spessore degli strati depositati. Si osserva che l'altezza del reticolo resta pressoché invariata per la cella con 700nm di silicio depositato, e leggermente ridotto per la cella con 1500nm di silicio. Per quanto concerne il filling factor si assiste ad una riduzione di esso con la crescita. Ciò è dovuto alla deposizione conforme che si ottiene con il processo PECVD, secondo il quale i fori del reticolo tendono a chiudersi man mano che si deposita materiale, mentre le sommità tendono ad allargarsi.

Per quanto riguarda l'analisi numerica, dunque, si è proceduto con la definizione di un nuovo modello, caratterizzato da forme geometriche più 'realistiche' (ossia effettivamente ottenute in seguito alla fabbricazione) che permettessero di raffinare il calcolo dell'assorbimento e migliorare l'aderenza dei risultati alla struttura reale. Per tenere in conto di questi dati è stato usato un modello di approssimazione lineare sui dati sperimentali, in modo da interpolare le informazioni mancanti sulla morfologia del reticolo a valle della deposizione di ZnO. È stato effettuato un confronto tra il modello ideale e quello realistico al fine di valutarne gli effetti sull' enhancement dell'assorbimento. L'enhancement è stato valutato partendo dalle misure di riflettività ottenute sperimentalmente e dal modello numerico, ed è definito secondo la seguente relazione:

$$Enh. = \frac{\int_{\lambda} [1 - R_{patt}(\lambda)] \cdot d\lambda}{\int_{\lambda} [1 - R_{flat}(\lambda)] \cdot d\lambda}$$

dove R_{patt} si riferisce alla riflettività delle celle con vetro patternato e R_{flat} a quella delle celle con vetro liscio. I modelli sono stati implementati e simulati in ambiente Comsol 3.5a con supporto di Matlab 2009b. Nel modello numerico tutti i materiali sono stati modellati secondo misure di indice di rifrazione con metodo ellissometrico effettuate presso il centro ricerche ENEA.

Dai risultati mostrati in Fig.3.12 si evince che effettivamente la tipologia di profilo incide molto sulla previsione di enhancement e nel caso di profilo realistico (la simulazione nuova) la previsione numerica coincide di fatto con le misure sperimentali sulle celle realizzate.

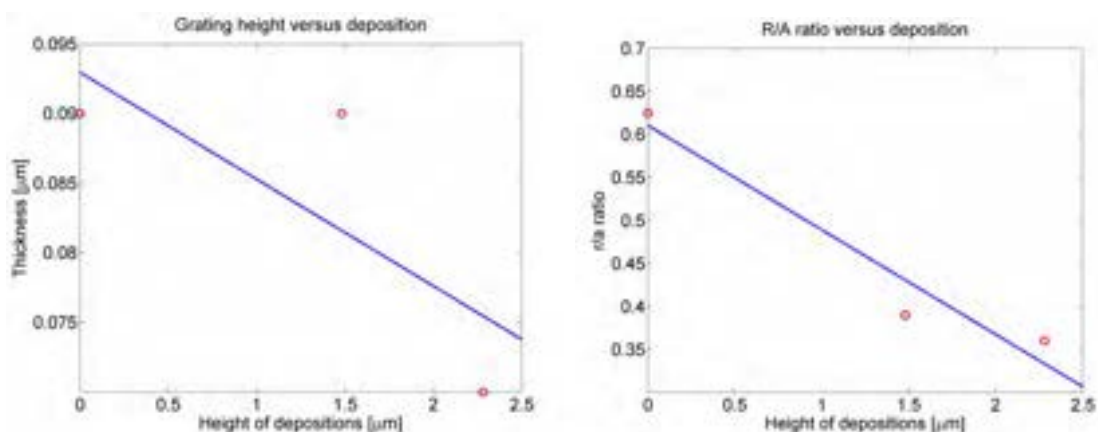


Fig. 3.11: Andamento di altezza (a sinistra) e filling factor (a destra) del reticolo al variare dello spessore di materiali depositati sulla cella. Sull'asse x è riportata l'altezza totale degli strati depositati, per cui secondo quanto indicato precedentemente il dato sperimentale della cella con 700nm di silicio è in corrispondenza di 1480nm (bisogna aggiungere 700nm di ZnO di TCO e 80nm di ZnO di buffer), mentre quello della cella con 1500nm di silicio a 2280nm.

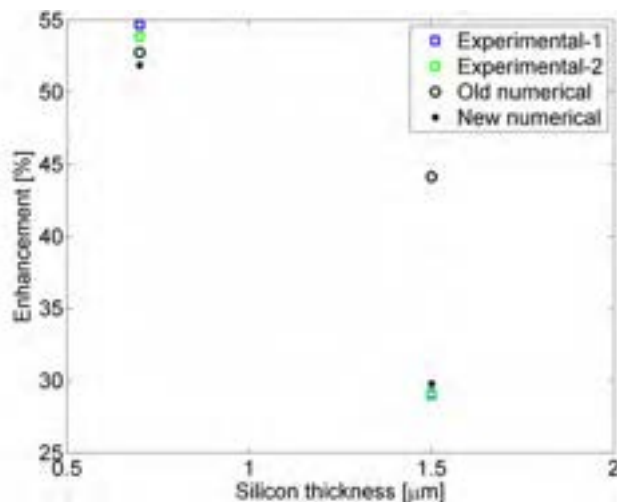


Fig. 3.12: Enhancement di assorbimento calcolato sugli assorbimenti totali delle celle (1-R) a confronto tra quelli sperimentali e numerici; è evidente che il modello numerico costruito a valle delle analisi morfologiche sia molto più preciso e accurato nel prevedere l'enhancement rispetto alle celle con riflettore liscio.

5. Conclusioni

In conclusione l'attività di ricerca condotta nel corso dell'ultimo anno è stata incentrata su tre punti principali ossia sull'ottimizzazione dei tempi di scrittura di nanostrutture mediante Focused Ion Beam, sulla caratterizzazione di celle solari a film sottile fabbricate a partire da substrati patternati realizzati mediante tecnica di 'replica molding' ed infine sull'analisi numerica per lo studio di coerenza del modello numerico al caso reale.

Dall'insieme di prove effettuate mediante tecnica FIB, pur avendo ridotto il tempo di scrittura del singolo foro, fino ad arrivare a circa 143ms, non si è riusciti a superare la criticità già emersa nella scorsa annualità, cioè poter utilizzare il FIB per la nano-lavorazione di aree sufficientemente ampie da poter realizzare su di esse dei dispositivi sui quali effettuare una caratterizzazione completa. Sulla base di tale criticità, sono stati condotti esperimenti e caratterizzazioni di celle solari a film sottile costruite a partire da substrati fabbricati con tecnica 'replica molding' (area dei substrati $5 \times 10 \text{ cm}^2$). Sui substrati sono state fabbricate celle di area pari a 1 cm^2 a singola giunzione p-i-n con uno strato assorbitore realizzato in silicio microcristallino, utilizzando due differenti spessori per lo strato assorbitore, 700 e 1500 nm. Analoghe celle sono state realizzate su substrati flat. I risultati ottenuti durante le caratterizzazioni dei dispositivi hanno evidenziato la necessità di effettuare un 'refining' dei modelli numerici per la definizione di un nuovo modello che tenga conto delle forme geometriche più 'realistiche' ossia effettivamente ottenute in seguito alla fabbricazione. È stato effettuato un confronto tra il modello ideale e quello realistico al fine di valutarne gli effetti sull'enhancement dell'assorbimento. Lo studio condotto ha dimostrato che la tipologia di profilo incide molto sulla previsione di enhancement e nel caso di profilo realistico la previsione numerica coincide di fatto con le misure sperimentali sulle celle realizzate. Al fine di ottimizzare la progettazione dei backreflectors è dunque necessario considerare nei modelli numerici le reali morfologie ottenute nei processi di crescita dei vari strati.

Riferimenti Bibliografici

- V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, and J. Bailat, Prog. Photovolt: Res. Appl. **12**, 113–142 (2004).
- Čampa, O. Isabella, R. van Erven, P. Peeters, H. Borg, J. Krč, M. Topič, M. Zeman, Prog. Photovolt: Res. Appl. **18**, 160–167 (2010).
- Bozzola, M. Liscidini, L. C. Andreani, Opt. Express **20**, 224–244 (2012).
- Crescitelli, A. Ricciardi, M. Consales, E. Esposito, C. Granata, V. Galdi, A. Cutolo, and A. Cusano, Adv. Funct. Mater. **22**, 4389-4398 (2012).
- Ricciardi, M. Pisco, A. Cutolo, A. Cusano, L. O'Faolain, T. F. Krauss, G. Castaldi, V. Galdi, Phys. Rev. B **84**(8), 085135 (2011).
- Battaglia, J. Escarré, K. Söderström, M. Charrière, M. Despeisse, F.J. Haug, C. Ballif, Nature Photonics **5**, 535-538 (2011).
- Rockstuhl, S. Fahr, K. Bittkau, T. Beckers, R. Carius, F.J. Haug, T. Söderström, C. Ballif, F. Lederer, Opt. Express **18**, 335-341 (2010).
- Battaglia, C. M. Hsu, K. Söderström, J. Escarré, F. J. Haug, M. Charrière, M. Boccard, M. Despeisse, D. T. Alexander, M. Cantoni, Y. Cui, C. Ballif, ACS Nano **27**, 2790-7 (2012).
- Zhou, R. Biswas, J. App. Phys. **103**, 093102 (2008).
- D.C. Johnson, I. Ballard, K.W.J. Barnham, D.B. Bishnell, J.P. Connolly, M. C. Lynch, T. N. D. Tibbits, N. J. Ekins-Daukes, M. Mazzer, R. Airey, G. Hill, J.S. Roberts, Sol Energy Mater Sol Cells **87**, 169-179 (2005).
- D. King, J. A. Kratochvil, W. E. Boyson, Measuring Solar Spectral and angle-of Incidence Effects on PV Modules and Solar Irradiance Sensors, *26th IEEE PVSC 1997*, 1113-1116.
- Macià, Rep. Prog. Phys. **75**, 036502 (2012).
- E. Moulin, U.W. Paetzold, K. Bittkau, J. Owen, J. Kirchhoff, A. Bauer, R. Carius, Prog. Photovolt.: Res. Appl. **10**, 2355 (2013).
- E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press (1997).
- Yue, L. Sivec, J.M. Owens, B. Yan, J. Yang, S. Guha, Applied Physics Letters **95**, 263501 (2009)
- Bugnon, G. Parascandolo, T. Söderström, P. Cuony, M. Despeisse, S. Hänni, J. Holovský, F. Meillaud, C. Ballif, Adv. Funct. Mater. **22**, 3665–3671,(2012)
- H.B.T. Li, R.H. Franken, J.K. Rath, R.E.I. Schropp, Solar Energy Materials & Solar Cells **93**, 338–349 (2009)
- A. Atwater, A. Polman, Nature. Mater. **9**, 205–213 (2010).
- O. Isabella, J. Krč, M. Zeman, App. Phys. Lett. **97**, 101106 (2010).
- H. Sai, H. Jia, M.J. Kondo, J. App. Phys. **108**, 044505 (2010).
- I. Owen, J. Hüpkes, H. Zhu, E. Bunte, S. E. Pust, Physica Status Solidi A **208**, 109-113 (2011).
- J.B. Suck, M. Schreiber, P. Häussler, *Quasicrystals: an introduction to structure, physical properties, and applications* (Springer: Berlin, 2002).
- Trevino, C. Forestiere, G. Di Martino, S. Yerci, F. Priolo, L. Dal Negro, Optics Express **20**, A418-A430 (2012).
- Jager K., Zeman M., *Appl. Phys. Lett.* **95**: 171108 (2009).
- L.T. Wong, W.K. Chow, Solar radiation model, Appl. Energy **69**, 191–224 (2001).
- Vanecek, O. Babchenko, A. Purkr, J. Holovsky, N. Neykova, A. Poruba, Z. Remes, J. Meier, U. Kroll, App. Phys. Lett **98**, 163503 2011..
- Boccard, C. Battaglia, S. Hänni, K. Söderström, J. Escarré, S. Nicolay, F. Meillaud, M. Despeisse, C. Ballif, Nano Letters **12**, 1344–1348 (2012).
- Peters, M. Rüdiger, H. Hauser, M. Hermle, B. Bläsi, Prog. Photovolt: Res. Appl. **20**, 862–873 (2012).
- M. Senechal, *Quasicrystals and geometry*, (Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1995).
- M. Python, D. Dominé, T. Söderström, F. Meillaud, C. Ballif, Prog. Photovolt: Res. Appl. **18** 491–499 (2010)
- M. Steltenpool, J. Rutten, G. van der Hofstad, H. de Groot, A. Tavakoliyaraki, A.J.M. van Erven and G. Rajeswaran, Proceedings of the 27th EU-PVSEC, 2123-2128 (2012)
- Delli Veneri, L.V. Mercaldo, I. Usatii, App. Phys. Lett. **97**, 023512 (2010).

- Delli Veneri, L.V. Mercaldo, I. Usatii, Prog. Photovolt.: Res. Appl. 21, 148 (2013).
- Bermel, C. Luo, L. Zeng, L. C. Kimerling, J.D. Joannopoulos, Opt. Express **15**, 16986–17000 (2007).
- P. G. O'Brien, N. P. Kherani, A. Chutinan, G. A. Ozin, S. John, and S. Zukotynski, Adv. Mater. **20**, 1577–1582 (2008).
- R.A. Dunlap, *The Golden Ratio and Fibonacci Numbers*, (World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd., 1997).
- A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and applications* (Springer: Berlin, 2007).
- S. Wang, R. Magnusson, Appl. Opt. **32**, 2606-2613 (1993).
- V. E. Ferry, M. A. Verschuuren, M. C. van Lare, R. E. I. Schropp, H. A. Atwater, and A. Polman, Nano Lett. **11**, 4239–4245 (2011).
- W. Wang, S. Wu, K. Reinhardt, Y. Lu, S. Chen, Nano Lett. **10**, 2012–2018 (2010).

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro dell'Università del Sannio.

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

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

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

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

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

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

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

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

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