



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, A. Gnisci, A. Ricciardi, M. Pisco, A. Cusano,  
L.V. Mercaldo, I. Usatii, G. Pandolfi, P. Delli Veneri

CRISTALLI FOTONICI IBRIDI METALLO-DIELETTRICI COME STRATI RIFLETTORI POSTERIORI DI CELLE FOTVOLTAICHE A FILM SOTTILE PER MIGLIORARE L'INTRAPPOLAMENTO DELLA RADIAZIONE SOLARE  
A. Micco<sup>1</sup>, A. Gnisci<sup>1</sup>, A. Ricciardi<sup>1</sup>, M. Pisco<sup>1</sup>, A. Cusano<sup>1</sup>, L.V. Mercaldo<sup>2</sup>, I. Usatii<sup>2</sup>, G. Pandolfi<sup>2</sup>, P. Delli Veneri<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Divisione Optoelettronica, Dipartimento di Ingegneria - Università del Sannio, Benevento

<sup>2</sup>ENEA

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare – Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

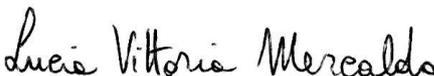
Obiettivo C-subtaskc.2: Sviluppo di substrati con elevate proprietà di scattering della radiazione solare

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: Lucia V. Mercaldo



Responsabile scientifico Università del Sannio: Marco Pisco

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 PROGETTAZIONE DELLO STRATO RIFLETTORE POSTERIORE PER LA CELLA SOLARE A FILM SOTTILE CON PATTERN BIDIMENSIONALE IN CONFIGURAZIONE PERIODICA E QUASI-PERIODICA .....	6
2.1 DEFINIZIONE DEI PATTERN MEDIANTE APPROCCIO SEMI-ANALITICO.....	6
2.2 MODELLO NUMERICO IMPLEMENTATO .....	11
2.3 ANALISI NUMERICA DELLA CONFIGURAZIONE PERIODICA.....	12
3 FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI SUBSTRATI PER LE CELLE SOLARI.....	13
3.1 FABBRICAZIONE TRAMITE NIL .....	13
3.2 ANALISI MORFOLOGICA DEI SUBSTRATI.....	17
3.3 CELLE SOLARI SU SUBSTRATI OTTENUTI VIA NIL.....	19
4 CONCLUSIONI.....	20
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	21

## 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.

Tale rapporto tecnico è organizzato nel modo seguente: dopo una breve introduzione sulle motivazioni scientifiche della collaborazione sono elencati i principali risultati ottenuti nell'attività di ricerca svolta nell'ultimo anno. Nella sezione 2 è riportata l'attività di progettazione della cella solare a film sottile con riflettore posteriore caratterizzato da una struttura bidimensionale in configurazione aperiodica di Fibonacci con relativa controparte periodica. Nella sezione 3 sono invece riportati i primi risultati sulla fabbricazione dei substrati da impiegare per la realizzazione delle celle solari progettate, mediante tecnica di Nano Imprint Lithography (NIL) presso il centro ricerche ENEA di Portici; sono riportate inoltre le caratterizzazioni morfologiche tramite microscopio a forza atomica (AFM) effettuate presso i laboratori di Optoelettronica dell'Università degli Studi del Sannio e i risultati del test di utilizzo in celle solari completato in ENEA. Infine, nell'ultima sezione, sono riportate le conclusioni.

## 1 Introduzione

Negli ultimi anni, forte interesse è stato riservato per la tecnologia delle celle solari a film sottile, caratterizzate dall'impiego di materiali attivi sottili, e quindi fabbricabili con tecniche di deposizione a basso costo. Tale tecnologia mostra il suo punto debole nelle prestazioni, con efficienze più basse rispetto a celle solari standard a causa della minore capacità di assorbire i fotoni incidenti proprio per la riduzione del materiale attivo (1).

Per migliorare l'efficienza in genere si pone alla base della cella un back-reflector che ha la funzione di riflettere nel dispositivo la luce non utilizzata nel primo passaggio aumentandone il cammino ottico, così da incrementare l'assorbimento di fotoni (2). Il backreflector deve essere in grado di riflettere bene nello spettro del visibile e tipicamente a tale scopo si utilizzano metalli quali Argento ed Alluminio, che si prestano bene ad essere depositati con tecniche a basso costo. Uno dei problemi legati all'utilizzo di metalli sta nelle perdite intrinseche al materiale dovute a plasmoni di superficie, ossia onde elettromagnetiche che si propagano in direzione parallela all'interfaccia metallo/dielettrico (3, 4). Per massimizzare le prestazioni, sono state studiate soluzioni più efficienti costituite dai cristalli fotonici (Photonic Crystals, PCs) tipicamente monodimensionali o bidimensionali (5, 6). Diverse configurazioni sono state investigate, da periodiche a random passando per configurazioni aperiodiche (7-10).

Le strutture aperiodiche differiscono dalle periodiche poiché mancano di simmetria traslazionale ma come queste producono diffrazione di Bragg (11). La capacità di diffrangere deriva dall'esistenza di un numero indefinitamente grande di elementi con una spaziatura regolare. La propagazione della radiazione elettromagnetica all'interno di strutture a quasicristallo è stata ampiamente studiata negli ultimi anni, ed è stato dimostrato come tutti quegli effetti lineari e non, quali effetto bandgap, localizzazione del campo, rifrazione negativa, superfocusing, ecc., già dimostrati per le strutture periodiche, fossero presenti anche nelle strutture aperiodicamente ordinate (12). Inoltre, gli stessi studi hanno evidenziato che sotto opportune condizioni le geometrie aperiodiche possono anche presentare degli interessanti vantaggi (simmetria rotazionale a più alto ordine, scattering sia alla Bragg che multiplo, interazione a corto raggio) rispetto a quelle periodiche, sulla base del maggior numero di gradi di libertà offerti. Più in generale ed in relazione al nostro obiettivo, lo spettro di diffrazione più ricco, tipico delle geometrie aperiodiche, consente di ottenere più facilmente la condizione di phase-matching (13) per quanto concerne la propagazione e lo scattering out-of-plane.

Scopo del progetto è proprio quello di investigare le capacità riflettenti di cristalli aperiodici impiegati come strati riflettori posteriori (back-reflectors) di celle solari a film sottile per migliorare l'intrappolamento della luce. L'attività di ricerca è incentrata quindi essenzialmente sulla progettazione e validazione sperimentale di back-reflectors costituiti da cristalli aperiodici (nello specifico con configurazione bidimensionale di Fibonacci) e sul confronto delle prestazioni di tali celle con analoghe configurazioni periodiche e random.

Nella prima parte di questo documento viene descritta tramite simulazioni numeriche e considerazioni teoriche la progettazione degli strati riflettori posteriori con pattern bidimensionale in configurazione periodica e quasi-periodica. Successivamente vengono riportati i primi risultati sperimentali sulla tecnica di fabbricazione scelta per la realizzazione dei substrati su cui crescere le celle solari (Nano Imprint Lithography). Nel nostro approccio infatti la strutturazione secondo il progetto definito viene effettuata sul substrato di vetro di partenza. Con la deposizione dei vari strati componenti la cella, la morfologia della superficie frontale viene poi automaticamente riprodotta alle varie interfacce (con una certa variazione dovuta alla deposizione stessa dei materiali) fino al retro del dispositivo producendo così la voluta strutturazione del back-reflector. Le variazioni della morfologia alle varie interfacce e gli effetti di tali variazioni sulle predizioni numeriche delle prestazioni delle celle rispetto al modello base in cui tali effetti sono trascurati sono stati investigati nella scorsa annualità e quest'anno è stato elaborato e pubblicato un articolo su rivista su questo tema (10).

## 2 Progettazione dello strato riflettore posteriore per la cella solare a film sottile con pattern bidimensionale in configurazione periodica e quasi-periodica

### 2.1 Definizione dei pattern mediante approccio semi-analitico

La cella solare a film sottile indagata nel progetto è rappresentata in **Figura 1** ed è costituita da un substrato di vetro su cui è depositato un layer sottile di ossido di Zinco (ZnO) che è un conduttore trasparente e funge da elettrodo frontale. A questo si sovrappone la giunzione p-i-n in Silicio a film sottile, dove gli strati drogati p ed n ultrasottili possono essere trascurati nella modellazione ottica, mentre lo strato intrinseco di Silicio microcristallino ( $\mu\text{Si}$ ) costituisce la parte attiva della cella solare in cui avviene la conversione optoelettronica. Lo spessore dello strato attivo è un punto cruciale nel progetto di una cella a cristallo fotonico. In generale per celle a film sottile si tende a mantenere lo spessore dello strato attivo il minor possibile per mantenere bassi i costi di produzione e contemporaneamente ridurre i problemi elettrici legati a ricombinazione e diffusione (14). Ciò d'altro canto riduce il potere del materiale di assorbire i fotoni incidenti. La strutturazione del riflettore deve dunque ovviare rendendo otticamente spesso il materiale e garantendo il massimo assorbimento possibile. Al Silicio si sovrappone un ulteriore layer di ossido di Zinco, molto più sottile del precedente, come buffer, e un layer finale di Ag usato come contatto posteriore e back-reflector per massimizzare la possibilità di interazione della radiazione solare con la parte attiva della cella.



**Figura 1. Struttura della cella solare a film sottile di interesse.**

Al fine di migliorare l'intrappolamento della luce in tali celle solari, ad ogni interfaccia, a partire dal substrato di vetro, creiamo una strutturazione costituita da un pattern bidimensionale in configurazione sia aperiodica che periodica, con lo scopo di aumentare il cammino ottico della luce incidente e quindi migliorarne l'assorbimento da parte della cella stessa. Al fine di dimensionare correttamente il pattern aperiodico ed il suo omologo periodico, si è fatto ricorso ad un approccio semi-analitico volto a definire le configurazioni di cristallo aperiodico e periodico da utilizzare per effettuare un confronto prestazionale delle celle così ottenute.

Gli studi di ottimizzazione dei backreflector effettuati negli anni precedenti hanno evidenziato infatti come un'analisi accurata, che consenta la predizione delle prestazioni di una cella solare a film sottile con backreflector con pattern periodico o aperiodico bidimensionali, richieda elevate risorse computazionali con tempi di calcolo molto elevati. In particolare, si evidenziano criticità sulla sostenibilità computazionale

(sia in termini di memoria che di tempi richiesti) proprio nell'analisi di strutture aperiodiche dove non è possibile ridurre il dominio computazionale ad una cella elementare.

La progettazione delle strutture da realizzare quindi non è stata effettuata esclusivamente con il supporto di simulazioni numeriche full-wave a partire dal modello sviluppato nell'annualità precedente. Per non incorrere nei suddetti limiti computazionali, infatti, in alternativa ad un approccio puramente numerico è stata effettuata un'analisi basata sulle trasformate di Fourier spaziali dei pattern presi in considerazione.

Lo strato riflettore posteriore con pattern bidimensionale in configurazione quasi-periodica è ispirato dalla sequenza di Fibonacci (**Figura 2**). La sequenza di Fibonacci può essere ottenuta partendo da un alfabeto di due simboli  $a$  e  $b$  ed utilizzando una regola di sostituzione iterativa:

$a \rightarrow ab, b \rightarrow a$

che ci restituisce le sequenze di Fibonacci ai vari ordini:

$O(0) = b \rightarrow$

$O(1) = a \rightarrow$

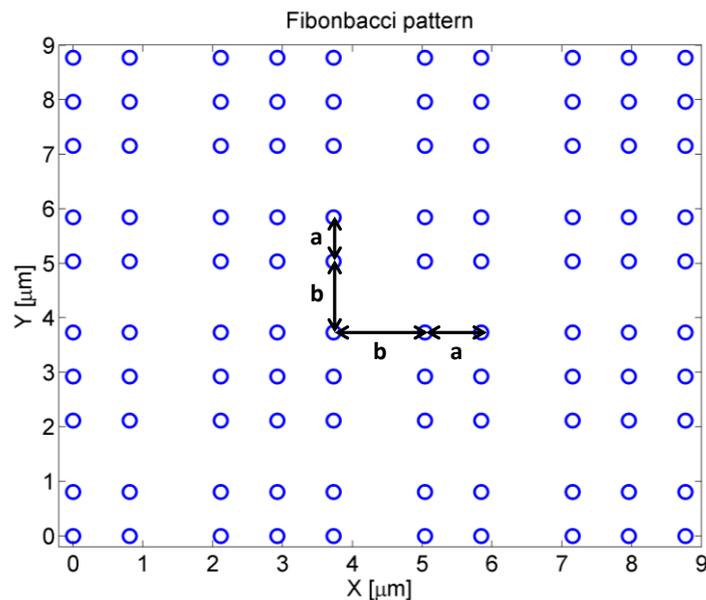
$O(2) = ab \rightarrow$

$O(3) = aba \rightarrow$

$O(4) = abaab \rightarrow$

$O(5) = abaababa \rightarrow$

$O(6) = abaababaabaab \rightarrow \dots$



**Figura 2. Struttura aperiodica di Fibonacci troncata a 9 distanze con periodo medio di  $1\mu\text{m}$  e  $\tau=1.618$ .**

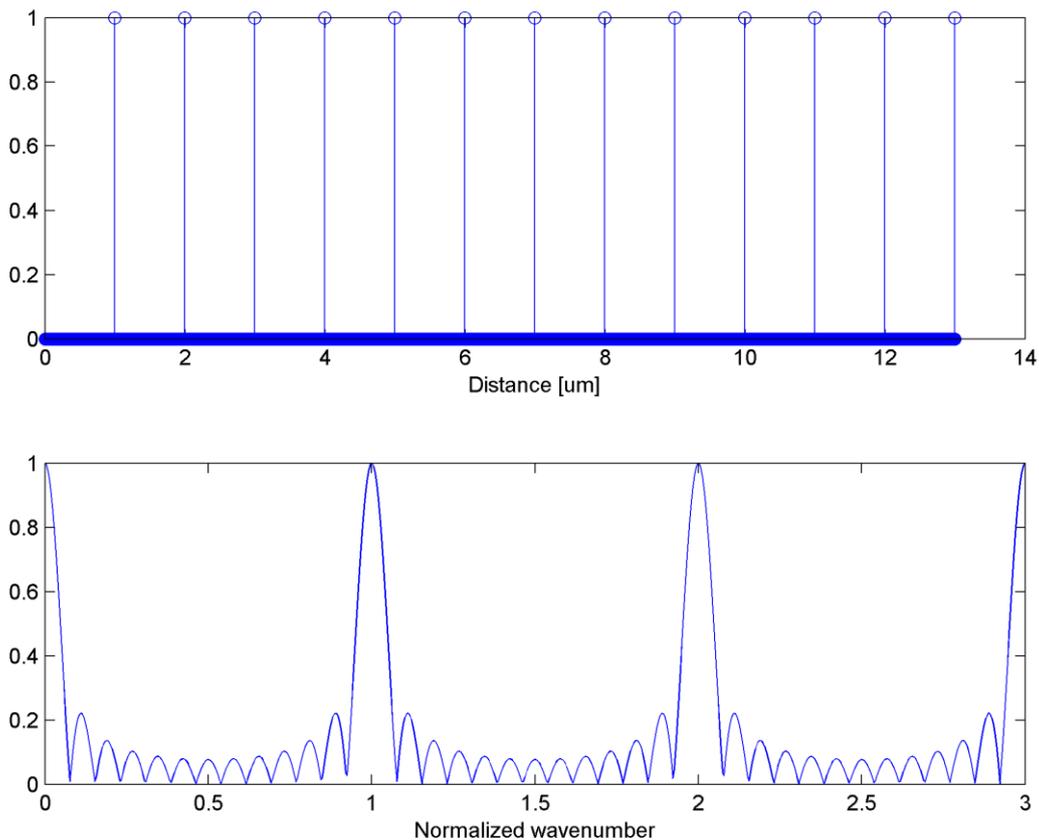
Si nota che la successione  $s_n$  di ordine  $n$ , si può ottenere come l'unione delle due successioni precedenti  $s_{n-1}$  e  $s_{n-2}$ . Iterando all'infinito, si avrà che il rapporto tra il numero di  $a$  e il numero di  $b$  all'interno della struttura è pari alla sezione aurea  $\varphi = 1,618\dots$ . Nel caso di interesse, le due costanti  $a$  e  $b$  sono associate a due distanze tra fori adiacenti. Ponendo  $a < b$ , il rapporto tra le due costanti è scelto pari alla sezione aurea  $\tau = b/a$ . La struttura, così definita, può essere generalizzata variando il rapporto; infatti per  $\tau = 1$  ricadiamo nel caso di reticolo periodico. A questo punto non vale più il concetto di periodo del cristallo, in quanto la struttura, per  $\tau \neq 1$  non è periodica. Bisogna dunque generalizzare il concetto di periodo introducendo un periodo medio equivalente che è definito come:

$$P_{av} = \frac{(n_a + n_b \tau)a}{m}$$

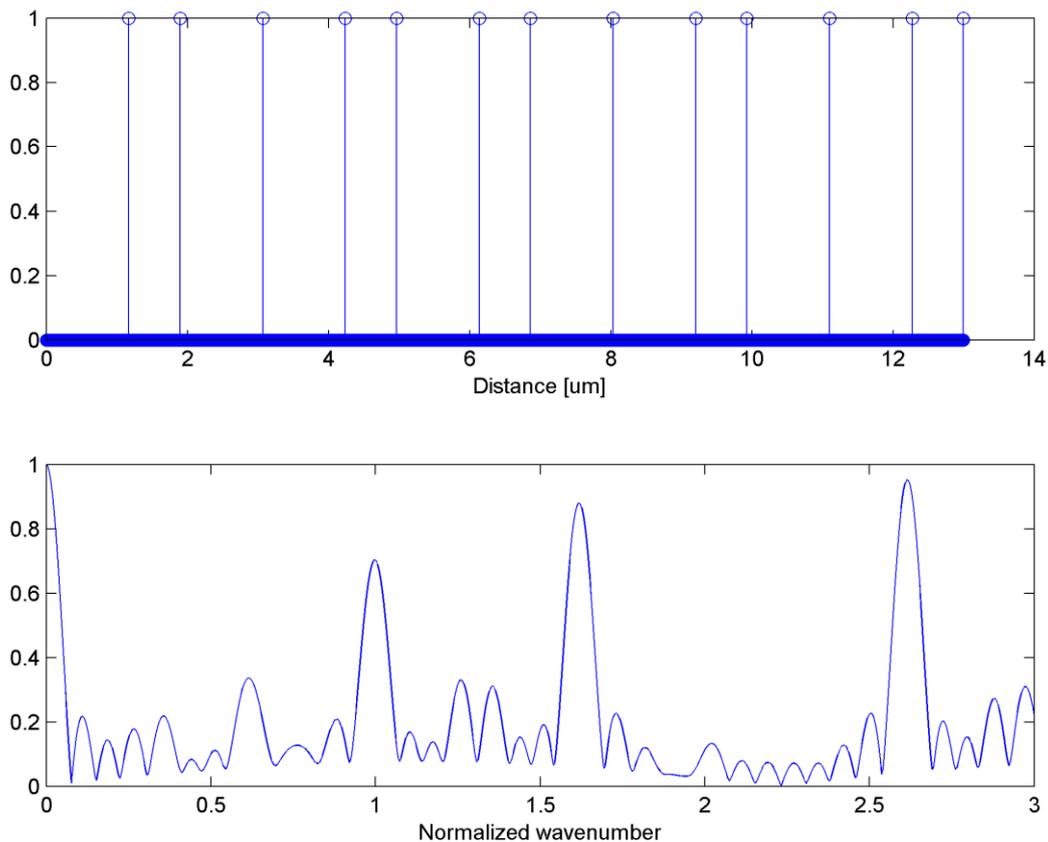
dove  $n_a$  ed  $n_b$  sono il numero di distanze  $a$  e distanze  $b$  nella macrocella ed  $m$  il numero di periodi nella macrocella periodica di riferimento.

Analizzando la trasformata spaziale delle configurazioni periodica ed aperiodica si possono apprezzare alcune affinità tra un cristallo in configurazione aperiodica e un cristallo periodico. Dalla **Figura 3** infatti, dove sono mostrati gli spettri spaziali in ampiezza al variare della frequenza normalizzata al periodo ( $k_x \cdot P/2\pi$ ), si evince che lo spettro spaziale di una struttura periodica mostra dei picchi in corrispondenza di multipli del periodo del reticolo.

Osservando gli omologhi spettri della versione aperiodica in **Figura 4** invece, è possibile osservare che il cristallo aperiodico corrispondente, avente un periodo medio equivalente uguale al periodo del cristallo periodico, presenta lo stesso picco in corrispondenza del periodo del reticolo (anche se di diversa ampiezza) oltre ad altri picchi per altri valori del numero d'onda. Questa caratteristica della trasformata spaziale del cristallo aperiodico consente potenzialmente l'eccitazione di un maggior numero di modi (se sono rispettate le condizioni di phase matching) all'interno della cella ed è l'elemento distintivo dei pattern aperiodici che potrebbero fornire maggiori prestazioni alle rispettive celle solari.



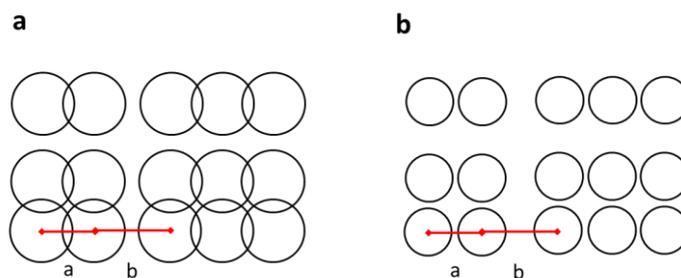
**Figura 3. Spettro spaziale normalizzato in funzione del numero d'onda normalizzato per una struttura periodica con periodo  $P=1\mu\text{m}$ .**



**Figura 4. Spettro spaziale normalizzato in funzione del numero d'onda normalizzato per una struttura aperiodica periodo medio  $P_{av}=1\mu\text{m}$ .**

Obiettivo del progetto è comparare le performance ottenibili con una cella con texturing periodico con quelle di una cella con texturing aperiodico di Fibonacci. Evidentemente la scelta dei parametri geometrici dei cristalli periodici ed aperiodici delle rispettive celle deve garantire un confronto prestazionale equo e significativo. In particolare per rendere comparabili i risultati imponiamo che le celle realizzate abbiano lo stesso volume di materiale attivo. Ciò si traduce ovviamente nella necessità di confrontare celle con lo stesso spessore. Bisogna, poi, prestare particolare attenzione al fattore di riempimento dei pattern in quanto valori differenti possono comportare un diverso assorbimento attribuibile al diverso volume di materiale attivo piuttosto che alla geometria del pattern.

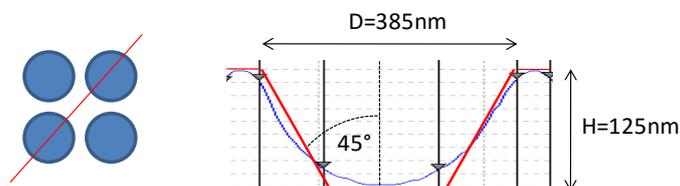
Il periodo medio del cristallo aperiodico è stato scelto uguale a quello della struttura periodica in modo da accordare il picco principale della trasformata spaziale di Fourier allo stesso numero d'onda. Sebbene nel caso periodico si possano valutare diversi valori di duty cycle, per evitare sovrapposizioni tra i fori distanti della quantità "a" minore del periodo medio, si deve necessariamente considerare un duty cycle inferiore al valore limite di 0.375 volte quello del periodo medio (vedi **Figura 5**). Il valore di duty cycle scelto è pari a 0.35, valore di sicurezza per evitare eventuali sovrapposizioni dovute alle tolleranze di fabbricazione.



**Figura 5. a) Reticolo aperiodico nel caso di DC maggiore di 0.375, b) reticolo aperiodico nel caso di DC minore di 0.375. Nel confronto tra le due immagini è evidente la sovrapposizione tra le strutture del reticolo.**

La scelta del periodo è legata allo spessore dello strato attivo di silicio impiegato nella cella. Infatti precedenti studi mostrano che dato un reticolo periodico bidimensionale, per ogni periodo esiste uno spessore di silicio ottimale che permette di massimizzare il rapporto tra assorbimento della cella texturizzata e quella con substrato flat, definito in genere come rapporto di enhancement (15). Analogamente, detto in altri termini, per un dato spessore del materiale attivo, silicio microcristallino in questo caso, esiste un periodo tale da accoppiare al suo interno in modo efficace il maggior numero di modi e quindi intrappolare più luce. In aggiunta gli spessori degli altri strati concorrono insieme a quello del silicio a determinare le caratteristiche della cella realizzata. Per gli spessori dei vari layer abbiamo scelto dei valori tipici per celle solari con strato assorbitore ridotto, di particolare interesse nell’ottica di limitare tempi e costi di produzione: 800 nm per il contatto superiore di ZnO, 600 nm per il silicio microcristallino, 80 nm per il buffer di ZnO tra silicio e contatto posteriore in argento, quest’ultimo spesso circa 200 nm.

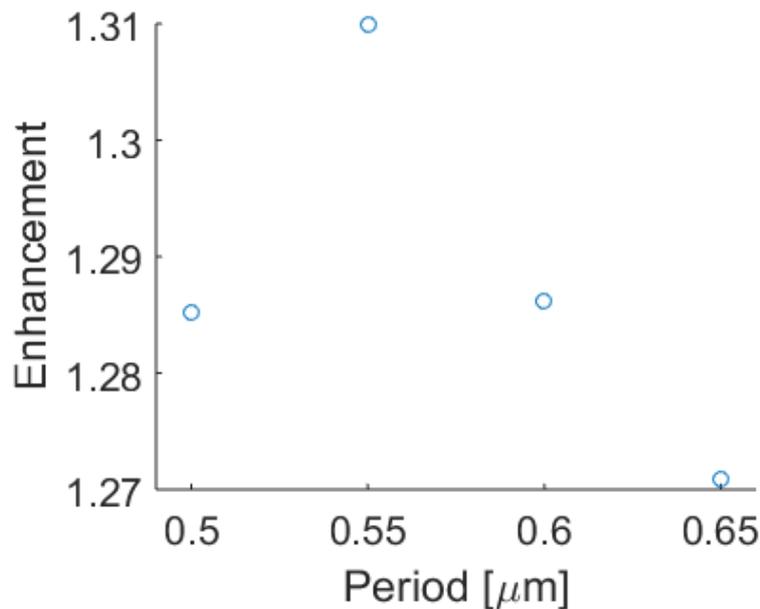
Le strutture del reticolo progettato (sia periodico che aperiodico) sono costituite da tronchi di cono di altezza fissa pari a 125 nm con angolo di inclinazione di 45 gradi (vedi **Figura 6**). La scelta dell’altezza del reticolo nasce dall’esigenza di voler confrontare le prestazioni delle celle realizzate su texture periodico ed aperiodico con celle su substrati random che nei casi più performanti hanno una distribuzione delle altezze medie fino a circa 125 nm. Inoltre si è valutato di dare alle pareti una inclinazione (45°) sufficiente a favorire la crescita di materiale semiconduttore di buona qualità evitando la formazione di fratture e zone a bassa densità che tipicamente si manifestano con pareti troppo ripide. Con questo accorgimento è possibile ottenere celle solari con buone proprietà elettriche.



**Figura 6. Profilo in sezione del texture progettato per entrambe le tipologie di reticolo.**

Simulazioni effettuate sul modello di cella solare con lo strato di silicio microcristallino dello spessore di 600nm e duty cycle pari a 0.35 al variare del periodo, mostrano il massimo dell’enhancement per un periodo pari a 550 nm (**Figura 7**). Questo risultato permette di scegliere sia per la struttura periodica che aperiodica un periodo di 550 nm.

Una volta definito il progetto delle celle a film sottile con back-reflector in configurazione periodica ed aperiodica su cui poter fare una comparazione sperimentale, nel seguito riportiamo la predizione numerica delle prestazioni attese dalla cella con back-reflector in configurazione periodica.



**Figura 7. Grafico dell'enhancement per un modello di cella periodica con DC 0.35 e differenti periodi. Lo spessore dello strato di Silicio microcristallino è di 600nm.**

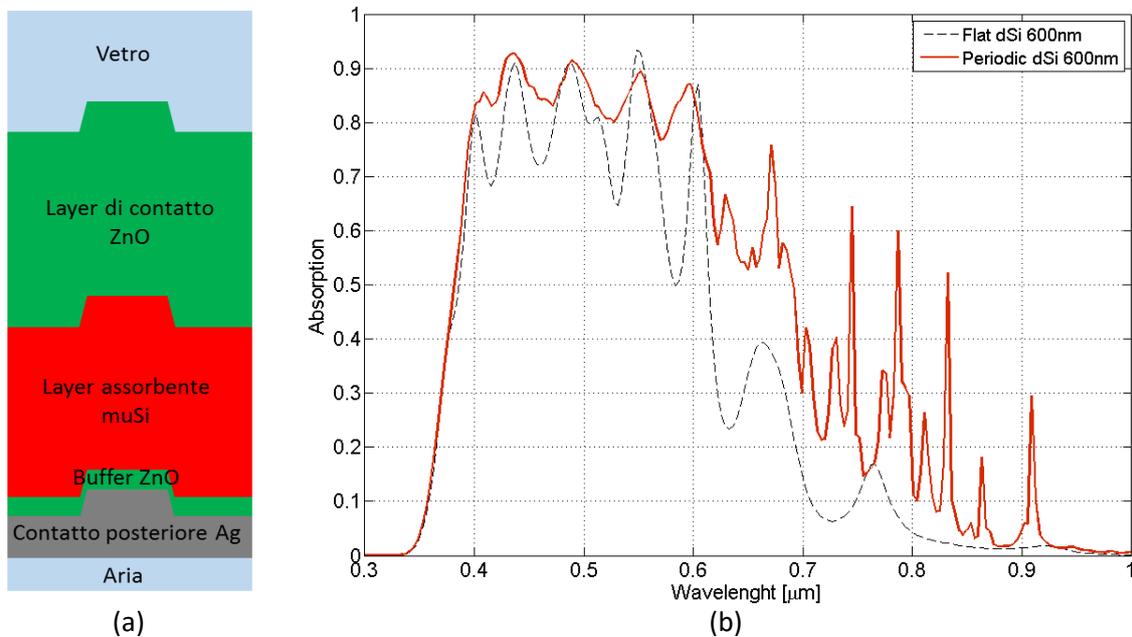
## 2.2 Modello numerico implementato

I risultati numerici sono stati ottenuti utilizzando l'ambiente simulativo COMSOL Multiphysics nella versione 3.5 (16) con il supporto di Matlab 7.9.0 R2009b. COMSOL è un software simulativo costituito da diversi moduli che permettono di risolvere equazioni fisiche relative a diversi problemi fisici quali ad esempio la meccanica strutturale, la fluidodinamica, l'elettromagnetismo e in generale qualsiasi tipo di applicazione, ma anche più sistemi fisici contemporaneamente. Nel caso specifico dell'individuazione di una configurazione ottimale di cristalli fotonici ibridi metallo-dielettrici come strati riflettori posteriori di celle fotovoltaiche a film sottile è stato utilizzato il modulo di Radio Frequenza con la risoluzione dell'equazioni del campo elettrico della radiazione incidente sul sistema cella considerando come modello di spostamento del campo quello dell'indice di rifrazione. Per la risoluzione numerica delle equazioni che descrivono il sistema fisico, COMSOL utilizza il metodo agli elementi finiti. L'affinità del risultato simulativo con il dato sperimentale dipende dalla corretta implementazione del modello fisico in COMSOL. Dopo aver determinato le leggi fisiche principali che regolano il processo da investigare, si ricorre alla definizione delle costanti e delle funzioni necessarie per caratterizzare in maniera semplice ed esaustiva il problema. La realizzazione della geometria del sistema può essere effettuata disegnandola direttamente in COMSOL o importandola da altri ambienti software (ad esempio CAD). La fase di disegno della struttura è fondamentale per riuscire a ricostruire un sistema modello che possa descrivere l'intero campione sperimentale. A ciascun componente della geometria si assegna un materiale con le opportune proprietà fisiche in base al tipo di fisica che si intende studiare utilizzando anche dati sperimentali. Questo permette di riprodurre in ambiente software lo stesso sistema fisico su cui saranno poi effettuate le misure. Al disegno segue la definizione delle condizioni al contorno di conduttore elettrico e conduttore magnetico perfetto in base alla direzione di oscillazione del campo elettrico incidente. Le condizioni al contorno permettono di replicare la struttura primaria nello spazio a partire da una cella unitaria rappresentativa così da avere risultati confrontabili con la realtà con un minor consumo di risorse computazionali. In questa fase si definiscono anche le eventuali porte del sistema, distinguendo tra la porta di eccitazione e la porta di lettura. Per la risoluzione numerica si costruisce la mesh, ossia la geometria viene discretizzata suddividendola in elementi più piccoli all'interno dei quali si applicano le equazioni per la risoluzione del problema. Alla fine si delimita l'intervallo di lunghezze d'onda (o frequenze) all'interno del quale risolvere il

problema e il numero di punti in cui suddividerlo. I dati ottenuti possono essere elaborati per la visualizzazione con diversi strumenti grafici (mappe di campo, scatter plot, contour, video animati). Nella fase di post-processing è possibile calcolare gli integrali di linea o di superficie di varie grandezze (campo elettrico, campo magnetico o vettore di Poynting). COMSOL può essere interfacciato a Matlab in modo tale da gestire meglio eventuali cambiamenti della geometria, della fisica e risultati ottenuti nonché realizzare nuovi tipi di analisi ed interpretazione dei risultati; ad esempio permette di iterare le simulazioni variando i parametri di progetto.

### 2.3 Analisi numerica della configurazione periodica

Il modello di cella utilizzato per le simulazioni numeriche consiste di un multilayer di ossido di Zinco, Silicio microcristallino, buffer sottile di ossido di Zinco e strato finale di Argento su Vetro texturizzato con un reticolo periodico come schematizzato in **Figura 8a**.



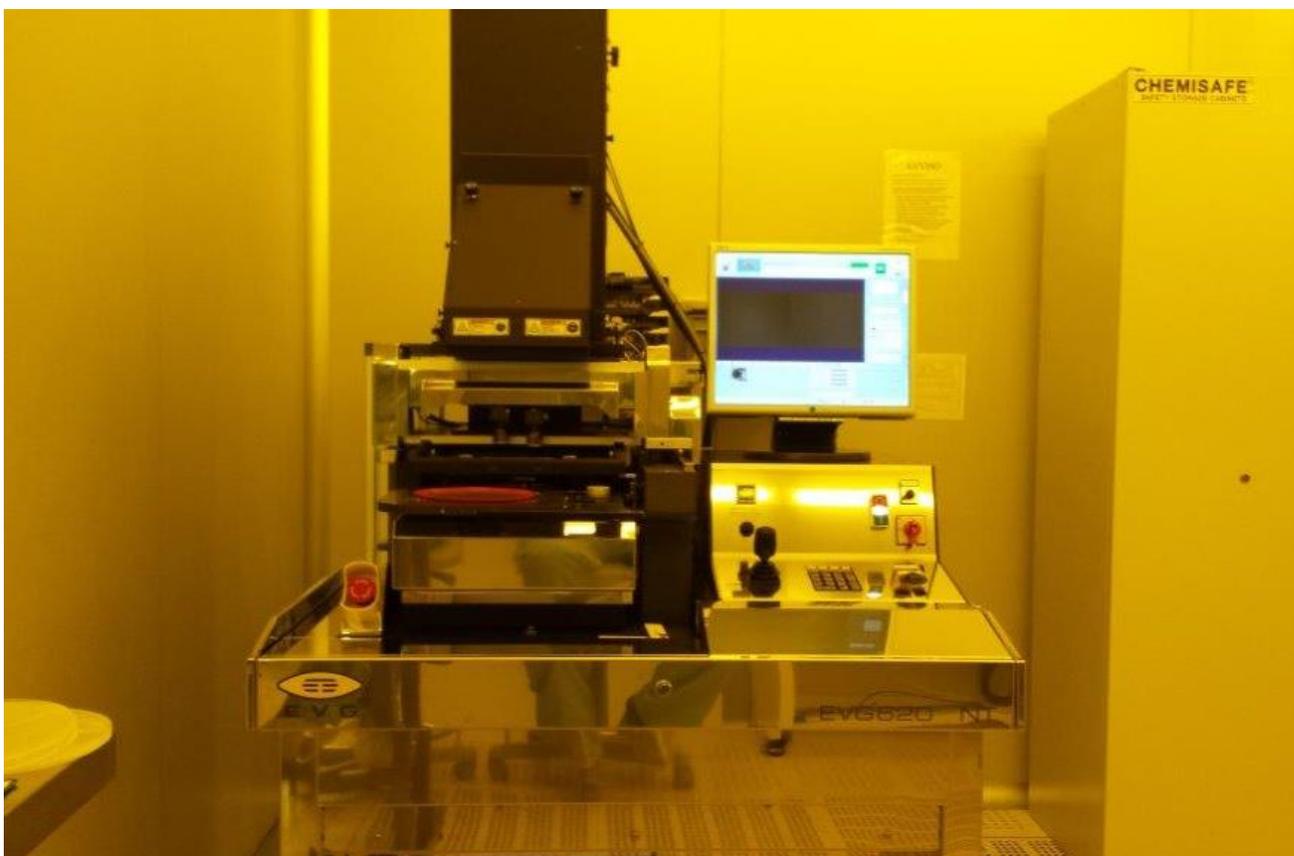
**Figura 8. (a) Struttura della cella periodica; (b) Confronto tra gli spettri di assorbimento della cella solare non testurizzata (Flat) e di quella con reticolo periodico (Periodic) per uno strato di Silicio microcristallino di 600nm.**

Nel modello numerico è stato inserito un layer di vetro frontale spesso 500 nm per tenere in conto del substrato in vetro su cui è costruita la cella; inoltre esso include anche uno strato di aria di 50 nm alla base del contatto in Argento, per meglio adattare la porta all'impedenza del materiale. I grafici di assorbimento ottenuti nel caso di cella flat e cella periodica sono riportati in **Figura 8b**. Risulta evidente come nel caso di cella periodica si ottenga un maggiore assorbimento della luce nel silicio rispetto al caso flat per alte lunghezze d'onda con un enhancement quantificato pari a 131%.

### 3 Fabbricazione e caratterizzazione dei substrati per le celle solari

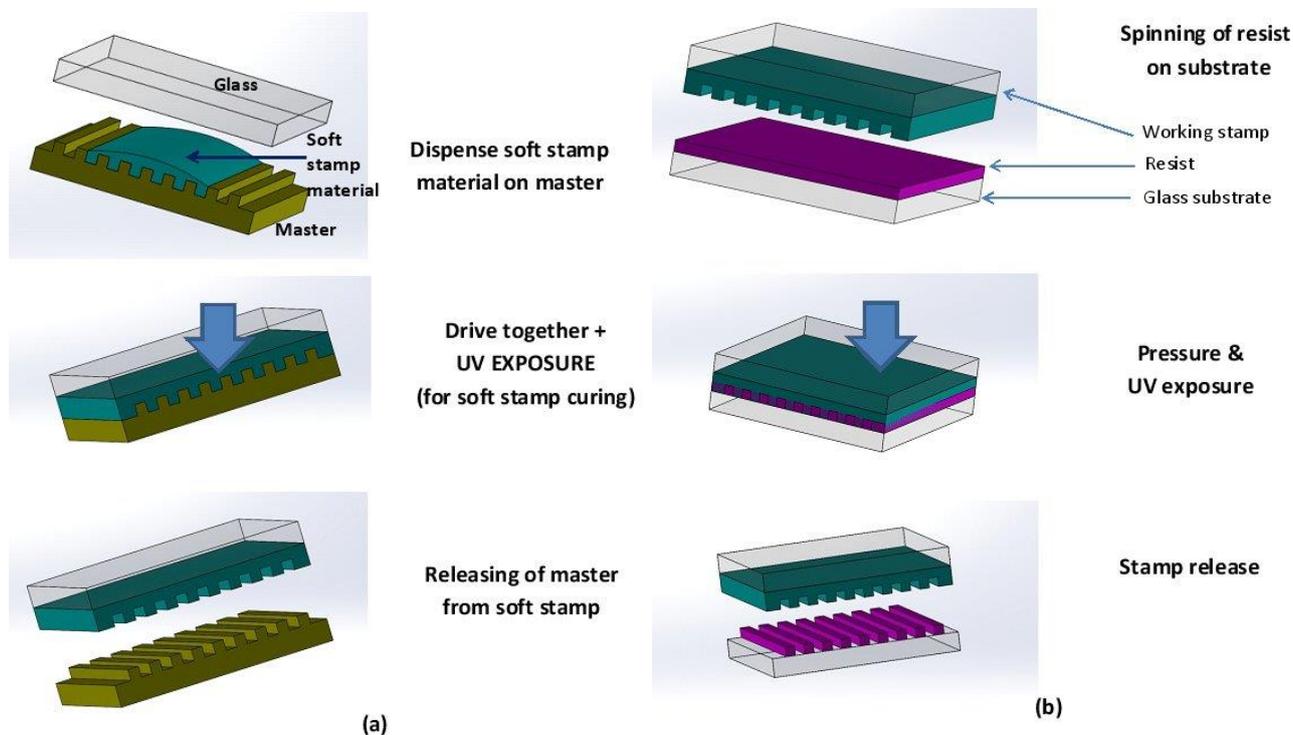
#### 3.1 Fabbricazione tramite NIL

Una volta definito il progetto del pattern bidimensionale in configurazione periodica e quasi-periodica, il passo successivo è la validazione sperimentale delle strutture progettate, valutando gli incrementi di assorbimento della radiazione e di corrente fotogenerata in celle solari reali. Sulla base delle criticità emerse dagli anni precedenti nella fase di scrittura via Focused Ion Beam (FIB) di nanostrutture su larga area, si è deciso di realizzare i substrati nanostrutturati mediante la tecnica della Nano-Imprint Lithography (NIL). A tale scopo è stato utilizzato il sistema per UV-NIL EVG620-NT della EV Group installato di recente nei laboratori del Centro Ricerche ENEA di Portici (**Figura 9**).



**Figura 9: Sistema UV-NIL EVG620-NT installato nella camera bianca del Centro Ricerche ENEA di Portici.**

La tecnica UV-NIL consente di creare nanostrutturazioni tramite deformazione meccanica di un resist (un polimero), ottenuta imponendo una pressione controllata ed esponendo contemporaneamente a radiazione UV. In questo approccio i substrati vengono patternati per mezzo di stampi plastici (working stamps con pattern negativo rispetto a quello stabilito) ottenuti a partire da un master (con pattern positivo) fabbricato con tecniche litografiche in deep UV. Il master di partenza è in genere costoso e la sua integrità viene preservata operando appunto il passo intermedio di realizzare degli stampi plastici riutilizzabili per diversi cicli. Il processo di realizzazione dei substrati prevede dunque due fasi: la fabbricazione dello stampo riutilizzabile (working stamp) a partire dal master originario e la realizzazione della replica, ossia del substrato finale con lo stesso pattern del master, facendo uso del working stamp. I passi di processo di queste due fasi sono riportati schematicamente in **figura 10**.



**Figura 10:** Schema di processo dei passi essenziali delle due fasi della NIL: (a) realizzazione dello stampo riutilizzabile (working stamp) a partire dal master originario e (b) realizzazione della replica utilizzando il working stamp.

La realizzazione del master di partenza in fused silica è stata commissionata alla ditta specializzata NIL Technology (DK), fornitrice della EV Group. In **Figura 11** è mostrato il layout del wafer ordinato, con diverse aree patternate nelle due tipologie periodica e aperiodica (si notino in particolare le dimensioni delle aree patternate sulla scala del centimetro, difficilmente realizzabili con tecniche di strutturazione alternative). L'azienda si è trovata ad affrontare diversi problemi tecnici, soprattutto nella fase preliminare di realizzazione del reticolo per il deep UV. Ciò ha comportato l'accumularsi di un notevole ritardo e solo a fine stesura di questo documento la ditta ha dato comunicazione del completamento del lavoro. In **Figura 12** sono riportate delle immagini SEM rappresentative di ispezione da parte della NIL Technology sul prodotto finito da cui si possono osservare i pattern realizzati, periodico nella riga superiore e aperiodico nella riga inferiore. Per una prima valutazione delle altezze delle strutture, in **Figura 13** è mostrata una immagine AFM con profili in sezione prima della fase finale di "shaping" dei fori (fase in cui è stata data la giusta inclinazione alle pareti). Da questa caratterizzazione morfologica preliminare si evince una buona aderenza al progetto fornito.

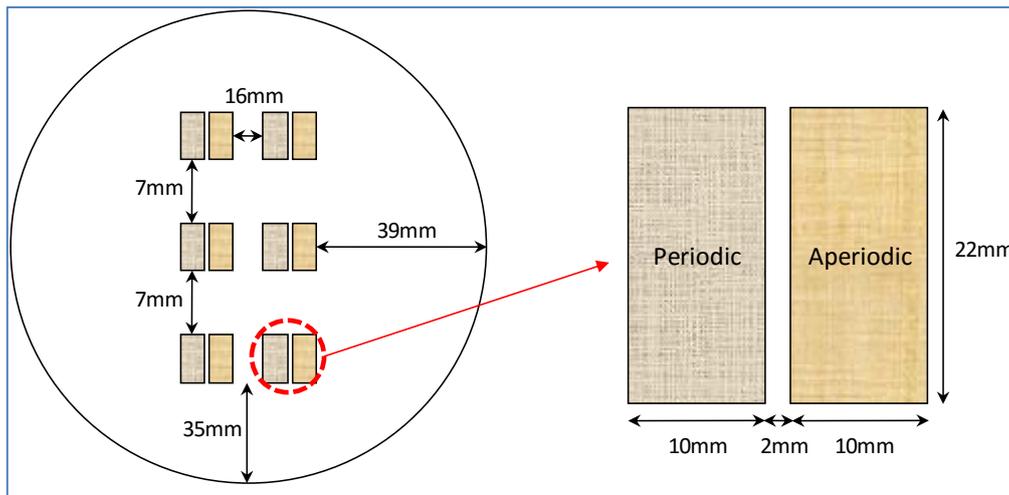


Figura 11: Schema del master (150mm wafer di fused silica) commissionato alla NIL Technology.

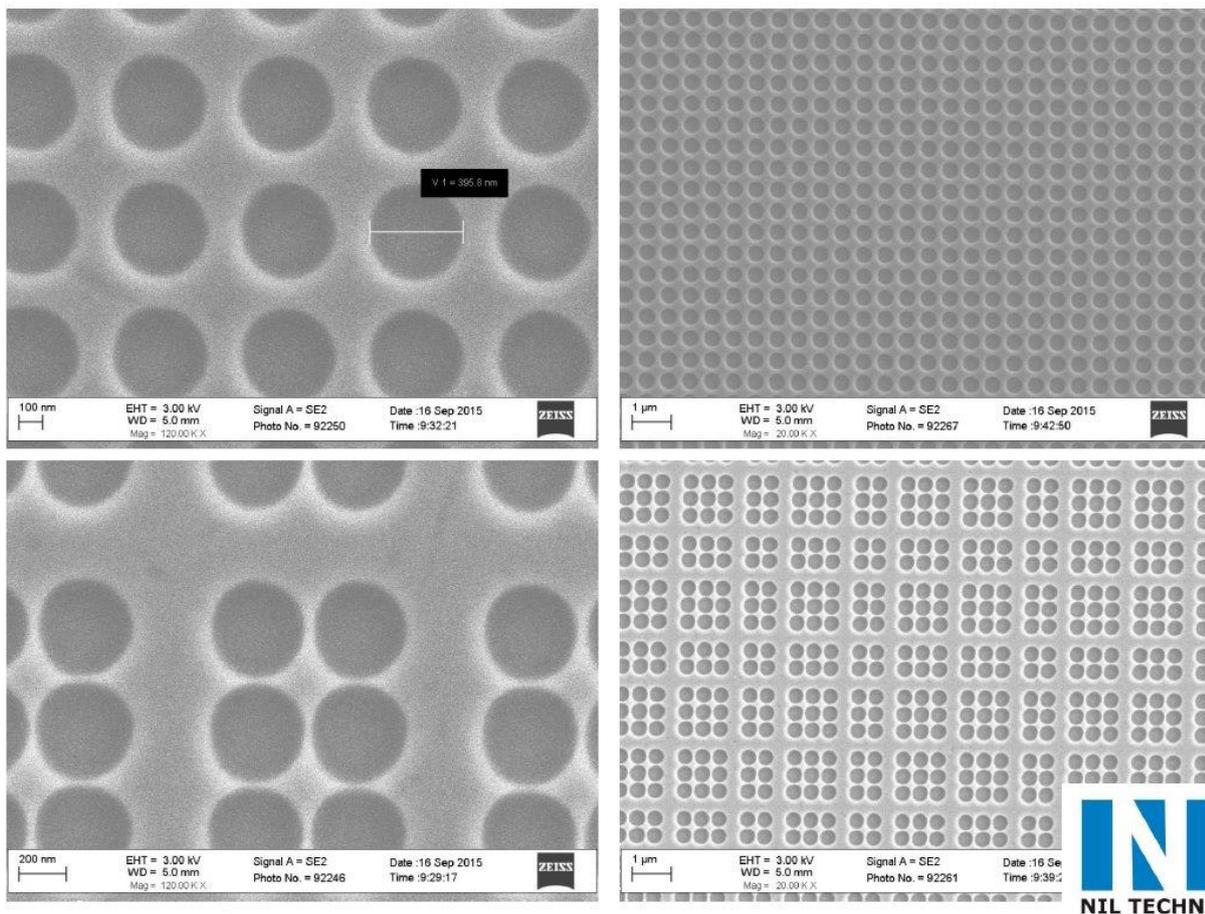
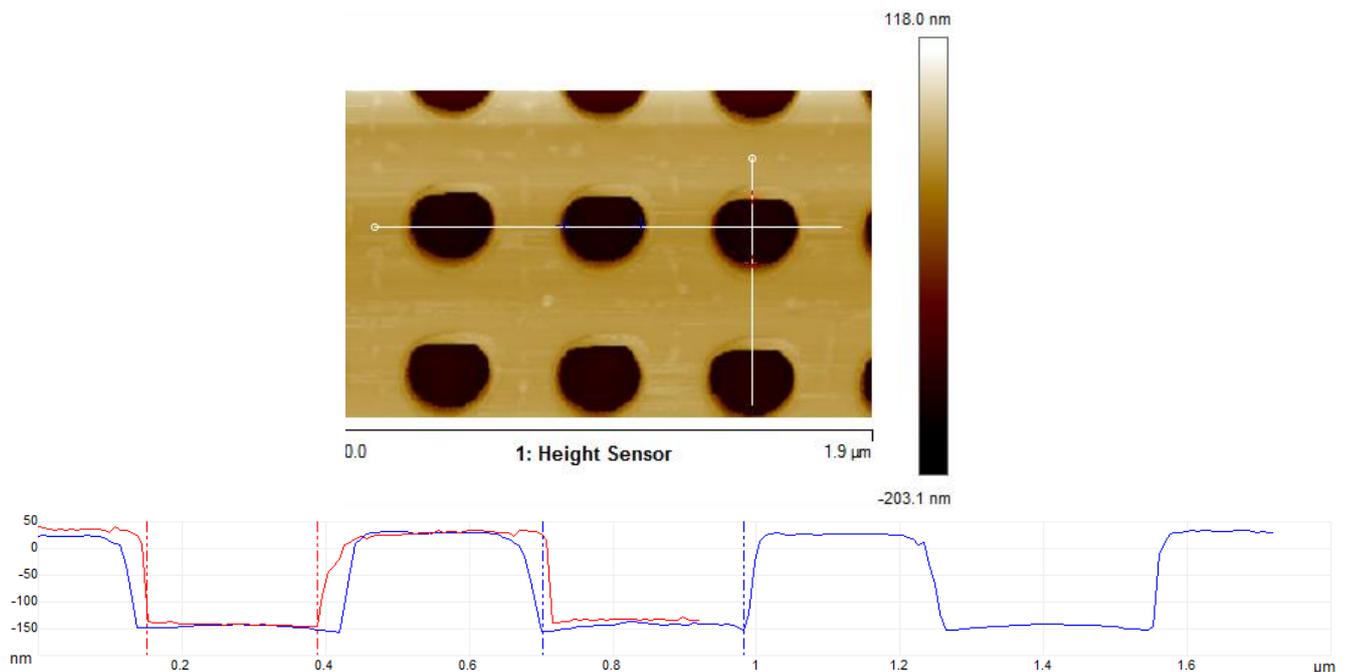


Figura 12: Immagini SEM rappresentative a fine lavorazione del master in regioni con pattern periodico (riga superiore) e pattern aperiodico (riga inferiore).



**Figura 13: Immagine AFM con profili in sezione di una regione del master con pattern periodico acquisita prima della fase finale di shaping.**

In attesa della realizzazione del master, l'attività sperimentale è stata rivolta alla messa a punto del processo di fabbricazione via NIL e relativa caratterizzazione morfologica di substrati di vetro con strutturazione casuale, che costituiscono il riferimento ultimo rispetto al quale confrontare le strutture con pattern appositamente progettato. In questa fase si è utilizzato come master un campione di vetro ricoperto da un film di ZnO rugoso con morfologia random ottenuta da etching chimico.

La realizzazione del working stamp (**figura 14**) è stata eseguita secondo la procedura standard indicata dalla EV group. Si è poi proceduto alla messa a punto di vari parametri nel workflow di realizzazione del pattern sul substrato a partire dal working stamp (fase b in **figura 10**), come velocità di spinnaggio del resist, tempi, pressione durante l'esposizione agli UV, etc.

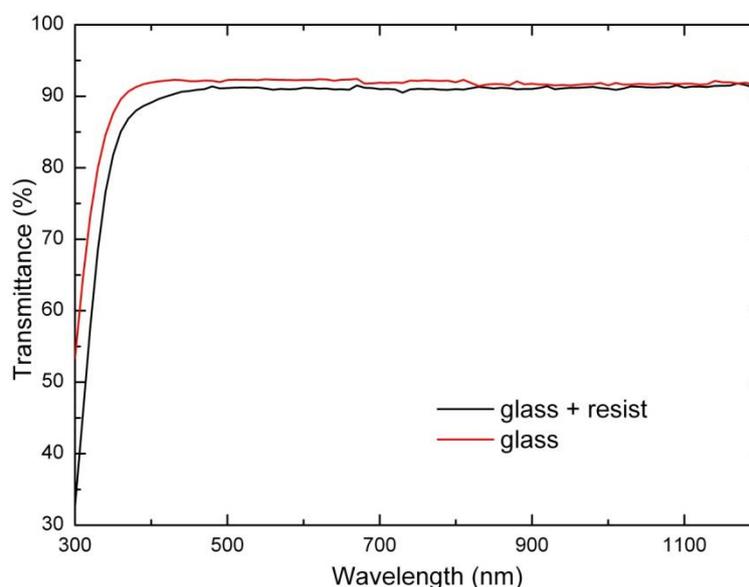


**Figura 14: Stampo plastico ottenuto a partire dal master di ZnO rugoso (la zona testurizzata è la regione dall'aspetto lattiginoso al centro del vetro).**

Più in dettaglio il processo messo a punto consiste in:

- etching preliminare del substrato di vetro mediante plasma di ossigeno,
- spinnaggio del primer (materiale utilizzato per aumentare l'adesione del resist sul vetro) a 2000 rpm (giri al minuto) per 30"
- baking su hotplate a 120°C per 2'
- spinnaggio del resist EVG a 500 rpm per 3" e successivamente a 4000 rpm per 30"
- baking su hotplate a 120°C per 30"
- montaggio di stampo e substrato nel sistema NIL ed esposizione UV in hard contact per 30"

Come resist è stato utilizzato il polimero fornito dalla ditta EV Group. Preliminarmente è stato verificato che tale materiale fosse adatto all'uso su substrati trasparenti per celle solari. Allo scopo è stata misurata la trasmittanza ottica di uno strato depositato per spinning su vetro (**figura 15**). Si è osservata una lieve riduzione rispetto al vetro nudo, ma i valori di trasmittanza sono ancora adeguati.



**Figura 15: Trasmittanza del vetro nudo (curva rossa) e del vetro con strato di resist EVG (curva nera).**

### 3.2 Analisi morfologica dei substrati

Sui substrati realizzati tramite tecnica NIL è stata condotta un'analisi morfologica mediante microscopio a forza atomica (AFM) presso i laboratori di Optoelettronica dell'Università degli Studi del Sannio. Le misure sono state effettuate con un microscopio Agilent 5420 SPM/AFM in modalità a contatto, nella quale la forza agente tra la punta del microscopio e la superficie del campione viene mantenuta costante durante la scansione, mantenendo una deflessione costante. Sono state impiegate sonde NanosensorsPPP-CONT.

Le immagini topografiche delle superfici del master e della replica ottenuta dal processo NIL sono riportate rispettivamente in **Figura 16** e in **Figura 17** per aree di  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . Qualitativamente si può apprezzare un buon livello di similitudine per la rugosità delle due superfici. Per un confronto quantitativo è necessario caratterizzare statisticamente le rugosità. In **Tabella 1** sono riportati i parametri per la caratterizzazione della rugosità delle superfici secondo lo standard ISO 25178. Dalla tabella è possibile apprezzare un leggero scostamento tra i due, in particolare si osserva una generale riduzione delle altezze su ogni parametro, in un range che va dall'1% per il parametro di altezza massima all'8% per l'altezza di picco. L'altezza media è ridotta del 5% circa. Tali variazioni possono essere considerate accettabili per le tolleranze in gioco.

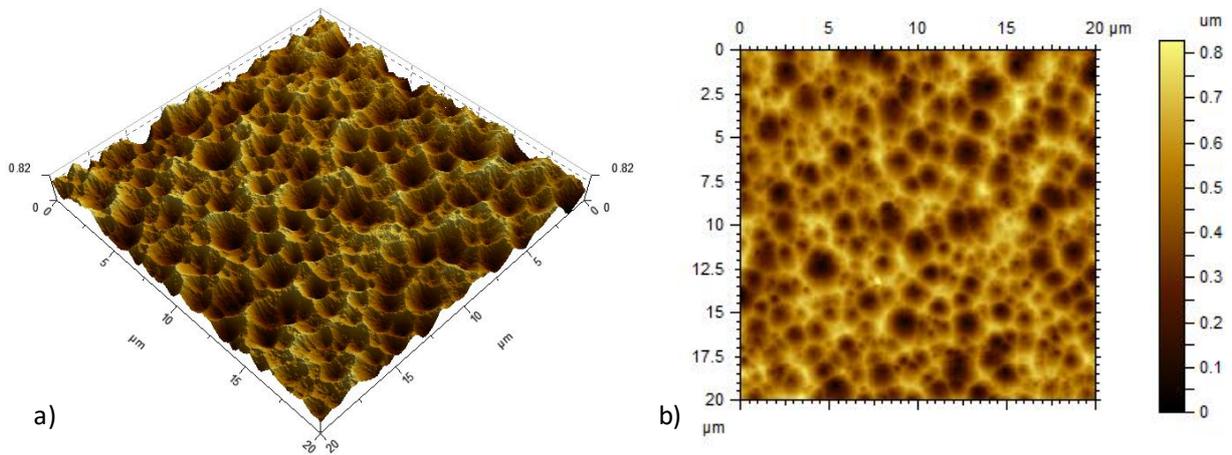


Figura 16. Caratterizzazione morfologica del master di partenza: topografia 3D della superficie (a) per un'area di  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  con vista superiore 2D (b).

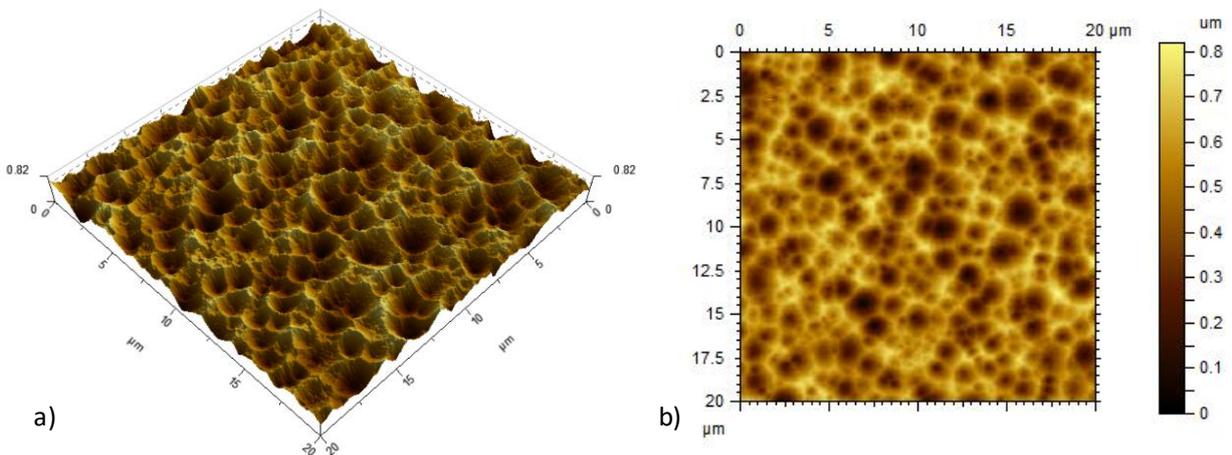


Figura 17. Caratterizzazione morfologica della replica ottenuta via NIL: topografia 3D della superficie (a) per un'area di  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  con vista superiore 2D (b).

Tabella 1. Parametri di rugosità secondo lo standard ISO 25178 a confronto per il substrato master e la replica ottenuta dal processo NIL

Caratterizzazione di rugosità secondo la norma ISO 25178				
Parametri	Master	Replica	Unità	Descrizione
Sq	0.133	0.126	$\mu\text{m}$	Valore quadratico medio delle altezze
Ssk	-0.346	-0.382	-	Indice di asimmetria (Skewness)
Sku	2.74	2.76	-	Indice di forma (Kurtosis)
Sp	0.369	0.339	$\mu\text{m}$	Valore dell'altezza del picco più alto nell'area
Sv	0.459	0.481	$\mu\text{m}$	Valore dell'altezza della valle più profonda nell'area
Sz	0.828	0.82	$\mu\text{m}$	Massima altezza (Sp+Sv)
Sa	0.108	0.102	$\mu\text{m}$	Media aritmetica del valore assoluto delle altezze nell'area

### 3.3 Celle solari su substrati ottenuti via NIL

Sui substrati realizzati via NIL sono state fabbricate delle celle solari a film sottile di silicio di test. Questa prova costituisce uno studio di fattibilità e al contempo fornisce il riferimento più adatto di architettura random di cella da confrontare con le architetture a pattern periodico e aperiodico. In questo modo infatti si mettono a confronto celle solari realizzate in ogni caso su vetri che hanno subito lo stesso processo di strutturazione e che fanno uso di uno stesso TCO frontale. Si è dunque sicuri di avere la geometria del pattern come unica variabile dell'esperimento.

La realizzazione e la caratterizzazione funzionale delle celle è stata effettuata in ENEA. Innanzitutto è stato depositato per sputtering il contatto frontale di ZnO:Al. Su di esso è stato poi depositato il multistrato p-i-n di silicio microcristallino mediante tecnica PECVD/VHF-PECVD nel sistema di deposizione a multicamera MVSystems. Sul singolo substrato sono stati realizzati diversi dispositivi di area pari a 0.3 cm<sup>2</sup> e 0.05 cm<sup>2</sup>, utilizzando una maschera metallica durante il processo di deposizione dell'elettrodo posteriore in ZnO/Ag, che consiste nella deposizione del buffer sottile di ZnO via sputtering e dello strato di Ag via evaporazione da fascio elettronico. Nell'intero processo di deposizione è stato utilizzato in aggiunta un vetro non trattato in modo da codepositare anche delle celle solari di controllo su substrato flat. I dispositivi sono stati infine caratterizzati misurando la caratteristica corrente-tensione J(V) sotto illuminazione, con simulatore solare WACOM a doppia lampada in condizioni standard (25 °C, spettro AM1.5g, 1000 W/m<sup>2</sup>), e l'efficienza quantica esterna (EQE) utilizzando un banco Bentham-PVE300.

Le prestazioni delle migliori celle solari su substrato flat e testurizzato sono riportate in **Tabella 2**. Le caratteristiche J-V e le risposte spettrali delle varie celle hanno comunque mostrato un'ottima uniformità delle prestazioni, a garanzia che il processo NIL messo a punto in ENEA replica la strutturazione in modo omogeneo. La tensione di circuito aperto delle celle è risultata mediamente pari a ~525 mV, valore prossimo allo stato dell'arte, e si è osservata una bassa resistenza serie (intorno a 2 Ohm) che indica proprietà ottimali dello ZnO e dell'interfaccia frontale ZnO/p per nulla affette dall'inserimento sul vetro dello strato di polimero necessario per la realizzazione della testurizzazione. La **figura 18** mostra infine l'efficienza quantica esterna di una cella su substrato testurizzato rispetto al riferimento codepositato su vetro flat. Innanzitutto non si notano perdite dovute alla lieve riduzione di trasmittanza osservata in figura 15. In aggiunta il grosso guadagno ad alta lunghezza d'onda e lo smussamento delle frange di interferenza rispetto al caso flat sono chiaro indice dell'adeguatezza della testurizzazione ottenuta via NIL, che globalmente comporta un guadagno di densità di corrente di corto circuito pari a 4.7 mA/cm<sup>2</sup>.

Sulla base dei buoni risultati ottenuti, una volta disponibile il master realizzato da NIL Technology, verrà ripetuta la stessa procedura messa a punto in questa fase e qui illustrata, allo scopo di validare il progetto delle strutture periodica e aperiodica e valutare inoltre la possibilità di superare l'enhancement ottenibile con morfologie random.

**Tabella 2. Parametri fotovoltaici delle migliori celle di area 0.3 cm<sup>2</sup> su substrato flat e testurizzato (codepositate).**

substrate	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
flat	513	13.3	65.8	4.5
textured	527	18.0	66.3	6.3

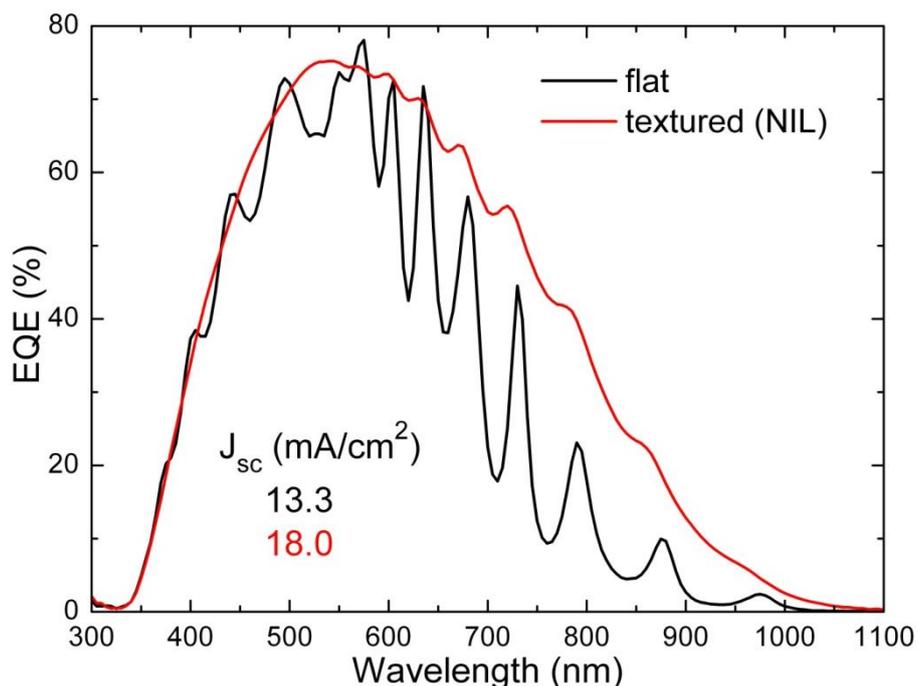


Figura 18: Efficienza quantica esterna di celle solari p-i-n a film sottile di silicio microcristallino di spessori identici realizzate su substrato flat (curva nera) e su substrato rugoso a morfologia random fabbricato via NIL (curva rossa).

## 4 Conclusioni

In questa attività di ricerca ci si è concentrati sulla progettazione e validazione sperimentale di strati riflettori posteriori (back-reflectors), costituiti da cristalli fotonici ibridi metallici e dielettrici in configurazione sia periodica che aperiodica, finalizzati alla definizione di nuove architetture che massimizzino l'intrappolamento della luce nelle celle solari a film sottile. Le attività si sono sviluppate su due direzioni principali: una teorico/numerica, di studio e progetto delle strutture in esame, e l'altra sperimentale, rivolta alle prove di fabbricazione delle strutture e dei dispositivi. A livello teorico, seguendo un approccio semi-analitico basato sulle trasformate di Fourier spaziali, sono stati definiti gli opportuni pattern periodico e aperiodico da testare. L'attività sperimentale si è occupata della realizzazione dei substrati progettati, mediante Nano-Imprint Lithography (NIL). La realizzazione del master di partenza necessario per avviare il processo NIL è stata commissionata ad un'azienda del settore che purtroppo, per ritardi dovuti a problemi tecnici, non è riuscita a fornire in tempi utili il materiale ordinato. La validazione sperimentale dei riflettori posteriori definiti è dunque rimandata. E' stato però messo a punto l'intero iter di fabbricazione via NIL utilizzando dei master con morfologia superficiale random. Inoltre, celle test cresciute su substrati ottenuti via NIL hanno mostrato buoni risultati. La procedura messa a punto sarà dunque utilizzata, una volta disponibile il master, per validare il progetto delle strutture periodica e aperiodica e valutare la possibilità di superare l'enhancement ottenibile con morfologie random. Vogliamo infine sottolineare che l'interesse per ulteriori attività su questo tema di ricerca va oltre la validazione del progetto attuale, date le molteplici configurazioni possibili per le strutture aperiodiche, che lasciano al progettista un elevato numero di gradi di libertà per ottimizzare i parametri di interesse. Inoltre sarà sicuramente interessante estendere in futuro questo studio ad altre tipologie di celle solari.

## 5 Riferimenti bibliografici

1. J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. (Imperial College Press, 2003).
2. J. Poortmans, V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*. S. K. Peter Capper, Arthur Willoughby, Ed., (Wiley, Chichester, 2006).
3. S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. (Springer US, 2010).
4. H. A. Atwater, A. Polman, Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat Mater* **9**, 205-213 (2010).
5. P. Bermel, C. Luo, L. Zeng, L. C. Kimerling, J. D. Joannopoulos, Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals. *Opt. Express* **15**, 16986-17000 (2007); published online Epub2007/12/10 (10.1364/OE.15.016986).
6. D. Zhou, R. Biswas, Photonic crystal enhanced light-trapping in thin film solar cells. *Journal of Applied Physics* **103**, 093102 (2008)doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.2908212>.
7. V. E. Ferry, A. Polman, H. A. Atwater, Modeling Light Trapping in Nanostructured Solar Cells. *ACS Nano* **5**, 10055-10064 (2011); published online Epub2011/12/27 (10.1021/nn203906t).
8. A. Micco, A. Ricciardi, M. Pisco, V. La Ferrara, L. V. Mercaldo, P. Delli Veneri, A. Cutolo, A. Cusano, Light trapping efficiency of periodic and quasiperiodic back-reflectors for thin film solar cells: A comparative study. *Journal of Applied Physics* **114**, 063103 (2013)doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4817914>.
9. H.-Y. Lin, Y. Kuo, C.-Y. Liao, C. C. Yang, Y.-W. Kiang, Surface plasmon effects in the absorption enhancements of amorphous silicon solar cells with periodical metal nanowall and nanopillar structures. *Opt. Express* **20**, A104-A118 (2012); published online Epub2012/01/02 (10.1364/OE.20.00A104).
10. A. Micco, M. Pisco, A. Ricciardi, L. Mercaldo, I. Usatii, V. Ferrara, P. Veneri, A. Cutolo, A. Cusano, Plasmonic Light Trapping in Thin-Film Solar Cells: Impact of Modeling on Performance Prediction. *Materials* **8**, 3648 (2015).
11. M. Enrique, Exploiting aperiodic designs in nanophotonic devices. *Reports on Progress in Physics* **75**, 036502 (2012).
12. A. N. Poddubny, E. L. Ivchenko, Photonic quasicrystalline and aperiodic structures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **42**, 1871-1895 (2010); published online Epub5// (<http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2010.02.020>).
13. A. Crescitelli, A. Ricciardi, M. Consales, E. Esposito, C. Granata, V. Galdi, A. Cutolo, A. Cusano, Nanostructured Metallo-Dielectric Quasi-Crystals: Towards Photonic-Plasmonic Resonance Engineering. *Advanced Functional Materials* **22**, 4389-4398 (2012)10.1002/adfm.201200217).
14. M. Burresti, F. Pratesi, F. Riboli, D. S. Wiersma, Complex Photonic Structures for Light Harvesting. *Advanced Optical Materials* **3**, 722-743 (2015)10.1002/adom.201400514).
15. H. Sai, H. Jia, M. Kondo, Impact of front and rear texture of thin-film microcrystalline silicon solar cells on their light trapping properties. *Journal of Applied Physics* **108**, 044505 (2010)doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.3467968>.
16. COMSOLMultiphysics, [www.comsol.com](http://www.comsol.com).

**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

**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.

**Andrea Gnisci** was born on May 13, 1987 in Cosenza, Italy. He received the B.S. and M.S. degree in Physics from University of Calabria, Cosenza, Italy, in December 2009 and May 2012 respectively. His research

interests include x-ray and electron spectroscopy for solid state physics and in particular for physical adsorption on surface.