



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Progettazione e sviluppo di tecniche per il miglioramento del funzionamento delle celle solari a film sottile mediante cristalli fotonici e dispositivi plasmonici.

*G. Cocorullo, F. Crupi, M. Lanuzza, V. Mocella, I. Rendina*

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA



Dipartimento di ELETTRONICA,  
INFORMATICA E SISTEMISTICA

Report RdS/2011/154

PROGETTAZIONE E SVILUPPO DI TECNICHE PER IL MIGLIORAMENTO DEL FUNZIONAMENTO  
DELLE CELLE SOLARI A FILM SOTTILE MEDIANTE CRISTALLI FOTONICI E DISPOSITIVI  
PLASMONICI

G. Cocorullo, F. Crupi, M. Lanuzza (Dipartimento di Elettronica, Informatica e Sistemistica -  
Università della Calabria), V. Mocella, I. Rendina (Istituto per la Microelettronica e  
Microsistemi, Consiglio Nazionale delle Ricerche)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Progetto: Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Responsabile Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

## **Premessa**

In letteratura scientifica esistono eccellenti lavori in merito alle efficienze di conversione, cominciando dal lavoro di *Shockley* e *Queisser*, i quali proposero fin dal 1961 un bilancio dettagliato sui limiti di efficienza di conversione per singole giunzioni *p-n* [1]. In tal modo si deduce un limite teorico all'efficienza per una singola cella; un tale approccio porta, in modo naturale, ad ottimizzare l'efficienza attraverso l'uso di più *layer*, ognuno adibito a rispondere a diversi intervalli dello spettro solare. Tale analisi non pone limiti al possibile spessore di una cella solare. I più recenti sviluppi del settore puntano invece alla realizzazione di celle sottili e ultrasottili (ovvero con spessori al massimo di qualche micron o addirittura di poche centinaia di nanometri). Tali dispositivi richiedono criteri di ottimizzazione dell'efficienza diversi da quelli usati in precedenza. In tale contesto, questo rapporto si concentra sugli aspetti legati al miglioramento dell'efficienza quantica di conversione ( $\eta$ ) attraverso tecniche innovative di confinamento della radiazione solare basate sull'impiego di nano strutture, definite "cristalli fotonici" e/o combinate a dispositivi plasmonici, sulla superficie della cella solare.

Tale studio trae ispirazione iniziale dai lavori di *Tiedje*, *Yablonovitch*, *Cody* e *Brooks* [2]. Indipendentemente dal materiale utilizzato (silicio cristallino, amorfo, policristallino, ecc.) e dall'estensione del modello semplificato (in modo da tener conto di processi quali la ricombinazione *Auger*, l'assorbimento dei portatori liberi e di tutti i processi di perdita legati alle proprietà specifiche dei materiali), questi studi hanno inizialmente portato all'introduzione di una strutturazione della superficie del silicio attraverso testurizzazioni (*texturing*) regolari o irregolari, mostrando che in entrambi i casi si otteneva un incremento del contributo della radiazione solare incidente all'assorbimento ottico della cella.

Di poco successivo agli studi sull'incremento dell'intrappolamento della luce nelle celle solari per effetto di una testurizzazione della superficie, si è affacciato sulla scena della ricerca il concetto innovativo di cristallo fotonico, introdotto per la prima volta da Yablonovitch [3]. Tale filone di ricerca ha esteso all'ottica proprietà e metodologie tipiche della fisica dello stato solido, quali l'esistenza di una banda proibita per i fotoni e lo studio delle bande fotoniche (vedi paragrafo seguente).

Un campo emergente è pertanto quello che combina tali studi, utilizzando i cristalli fotonici nelle celle solari in modo tale da incrementare l'intrappolamento delle luce con processi innovativi di confinamento della luce. E' questo il contesto in cui è stata condotta la ricerca e gli studi oggetto di questa relazione.

## **L'importanza dell' assorbimento e gli altri fenomeni di perdita ottica nelle celle a film sottile**

I fotoni che incidono sulla superficie di una cella solare sono in parte riflessi, in parte assorbiti nel materiale, ed in parte trasmessi all'interno di esso. Per i dispositivi fotovoltaici in generale, il fenomeno della riflessione e della trasmissione sono considerati meccanismi di perdita fotonica in quanto i fotoni non assorbiti non contribuiscono al processo di conversione energetica. Il coefficiente di assorbimento determina quanto in profondità nel materiale attivo (ed a quali lunghezze d'onda) i fotoni possono penetrare prima di essere assorbiti. Questo dipende dal materiale e dalle lunghezze d'onda della luce incidente. Il coefficiente di assorbimento  $\alpha$  è legato alla parte immaginaria dell'indice di rifrazione ( $\mathbf{k}$ ) dalla relazione:

$$\alpha [\text{cm}^{-1}] = \frac{4\pi\mathbf{k}}{\lambda(\text{nm})} \cdot 10^7$$

Ne deriva che le differenti lunghezze d'onda penetrano a diverse profondità prima di essere assorbite. La profondità di assorbimento o penetrazione (absorption depth, AD) è data da:

$$\mathbf{AD} = \alpha^{-1} = \frac{\lambda(\text{nm}) \cdot 10^7}{4\pi\mathbf{k}}$$

Quest'ultima, tiene conto della profondità alla quale l'intensità della luce diminuisce del fattore  $1/e \approx 36\%$  della sua intensità originale. I fotoni di alta energia hanno un elevato coefficiente di assorbimento  $\alpha$ , quindi saranno assorbiti a breve distanza nel materiale.

Il silicio cristallino (c-Si) è un semiconduttore a *bandgap* indiretta che assorbe debolmente luce nel vicino infrarosso, con una profondità di assorbimento che va da  $10 \mu\text{m}$  ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) a oltre  $1 \text{ mm}$  ( $\lambda = 1108 \text{ nm}$ ). Questo intervallo di lunghezze d'onda contiene il 36.2% dei fotoni dello spettro solare con energie maggiori del *bandgap* del silicio. Pertanto le celle solari a film sottile di silicio, così come quelle basate su wafer di c-Si di  $150 \mu\text{m}$  di spessore, non riescono ad assorbire efficacemente tutti i fotoni disponibili. Il grafico di figura 1 mostra il coefficiente di assorbimento del silicio in funzione della lunghezza d'onda.

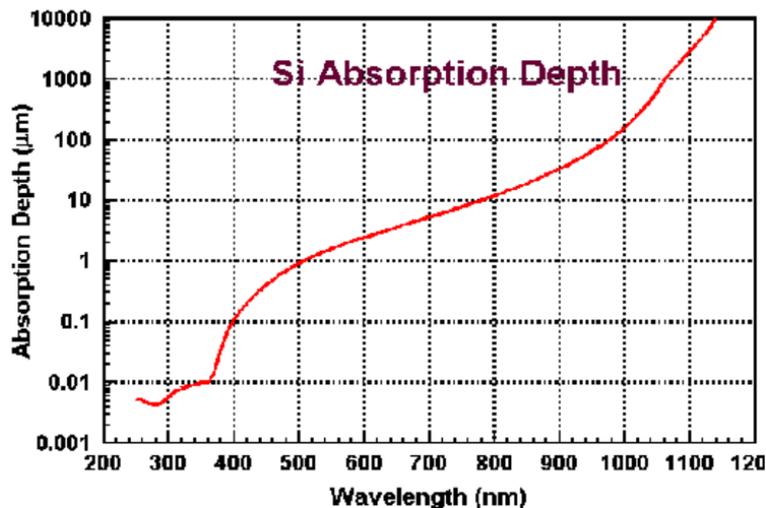
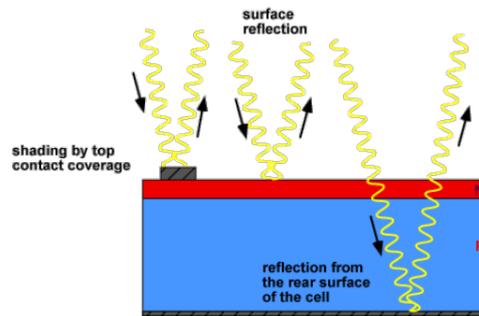


Fig. 1 – Profondità di Assorbimento del silicio (μm) vs lunghezza d'onda (nm)

Il grafico sopra riportato fornisce pertanto una linea guida per valutare, in funzione dello spessore della cella, il contributo delle diverse regioni di lunghezza d'onda dello spettro solare.

Relativamente ai soli aspetti ottici, i meccanismi che riducono l'efficienza della cella solare sono schematizzati in fig. 2. A tal riguardo valgono le seguenti considerazioni di carattere generale:

- Il contatto superiore che copre la superficie della cella fotovoltaica andrebbe minimizzato, sebbene ne possa risultare un incremento della resistenza serie del modello elettrico equivalente.
- La cella fotovoltaica può essere realizzata aumentandone lo spessore in modo da incrementarne l'assorbimento, o sovrapponendo più layer, ciascuno capace di raccogliere al meglio le varie regioni dello spettro solare assorbite a diverse profondità.
- Un rivestimento antiriflettente (AR) può essere usato sulla superficie della cella per ridurre le perdite per riflessione.
- Le perdite per riflessione e trasmissione possono essere ridotte mediante strutturazioni delle superfici superiore e inferiore tali da incrementare il percorso ottico della luce nella cella, così da intrappolare nella regione attiva più fotoni e aumentare la probabilità che questi vengano assorbiti e contribuiscano alla fotocorrente.



**Fig. 2 - Principali perdite ottiche in una cella solare**

Le analisi oggetto del presente studio riguardano quest'ultimo aspetto. Si focalizzeranno in particolare sulle tecniche altamente innovative di confinamento della luce tramite nanostrutture a cristallo fotonico realizzate sulla superficie di celle solari in silicio a film sottile e ultra-sottile. Tali nanostrutture sono capaci di intrappolare efficacemente la luce in film di dimensioni sub-micrometrici, minimizzando al contempo la radiazione riflessa e trasmessa da questi.

**Dal texturing ai cristalli fotonici: dagli approcci di ottica geometrica alla soluzione diretta delle equazioni di Maxwell.**

Le tecniche usuali di *light trapping* basate su testurizzazione delle superfici operano principalmente sul cambiamento dell'angolo del percorso ottico dei fotoni che incidono sulla cella. Quando le dimensioni in gioco dei *layer* attivi sono maggiori della lunghezza d'onda, l'ottica geometrica può essere usata per modellare il flusso di energia ottica nella cella. Tale approccio evidenzia che una testurizzazione delle superfici *top* e *bottom* della cella, nel caso di debole assorbimento, consente d'incrementare la lunghezza del percorso ottico medio di un fattore grande fino a  $4n^2$  volte lo spessore del materiale attivo (dove  $n$  è l'indice di rifrazione del materiale stesso). Questo fattore di miglioramento, mediato su tutto lo spettro solare, sarebbe equivalente a quello misurato in una cella con spessore di circa il 50% superiore a quello reale, consentendo di estendere la zona di assorbimento ottico a lunghezze d'onda che eccedono lo spessore della cella solare.

Quando lo strato attivo delle celle a film sottile diventa di dimensioni confrontabili con la lunghezza d'onda, ed in alcuni casi di spessore ben più piccolo (come nelle celle ultra-sottili), o quando le strutturazioni sulle superfici di una cella hanno dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda incidente, così come avviene nel caso di impiego di superfici a cristallo fotonico, l'approccio geometrico non è più uno strumento d'analisi valido e si deve ricorrere ad analisi più complete. Nel seguito illustreremo risultati ottenuti con la tecnica delle differenze finite risolte in tempo (FDTD) basata sulla risoluzione diretta delle equazioni di Maxwell nel dominio del tempo. Per quanto onerosa computazionalmente, soprattutto con riferimento a strutture tridimensionali, tale tecnica

offre il vantaggio di avere un numero di limitazioni molto basso legato al tipo di discretizzazione. In sostanza il metodo FDTD risolve le equazioni di *Maxwell* discretizzandole mediante la tecnica della differenza nel tempo e nello spazio. Il metodo utilizzato è quello delle *mesh* di Yee [3] il quale discretizza il dominio di calcolo in modo che le componenti di campo  $\mathbf{E}$  ed  $\mathbf{H}$  siano interlacciate lungo le tre dimensioni spaziali (vedi figura 3).

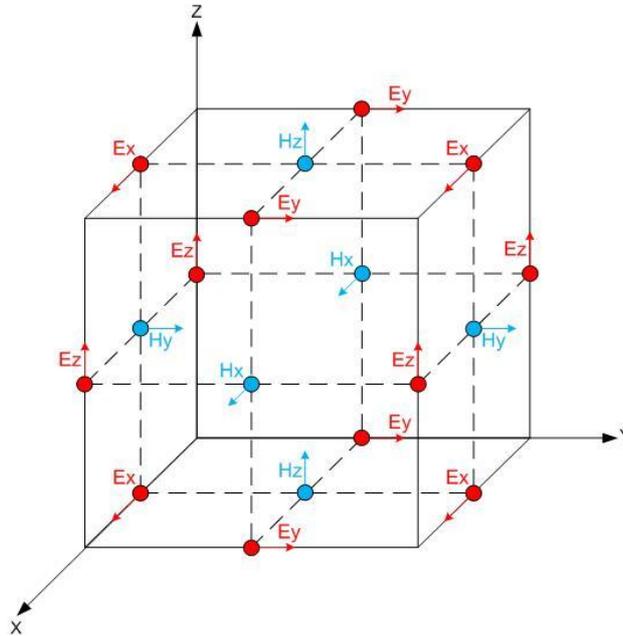


Fig. 3 - FDTD: cella elementare di Yee per la discretizzazione.

I passi di calcolo temporali seguono l'andamento dei campi per cui quando  $\mathbf{E}$  è valutato per  $t = n\Delta t$   $\mathbf{E}(t = n\Delta t)$ ,  $\mathbf{H}$  è valutato per  $t = n+0.5\Delta t$ . Il processo di calcolo viene iterato sul dominio di calcolo fino all'ultimo *step* spaziale e temporale. Le equazioni di calcolo sono:

$$\begin{cases} H_{x(i,j,k)}^{n+1/2} = H_{x(i,j,k)}^{n-1/2} + \frac{\Delta t}{\mu\Delta z} (E_{y(i,j,k)}^n - E_{y(i,j,k-1)}^n) - \frac{\Delta t}{\mu\Delta y} (E_{z(i,j,k)}^n - E_{z(i,j-1,k)}^n) \\ E_{x(i,j,k)}^{n+1} = E_{x(i,j,k)}^n + \frac{\Delta t}{\epsilon\Delta y} (H_{z(i,j+1,k)}^{n+1/2} - H_{z(i,j,k)}^{n+1/2}) - \frac{\Delta t}{\epsilon\Delta z} (H_{y(i,j,k+1)}^{n+1/2} - H_{y(i,j,k)}^{n+1/2}) \end{cases}$$

La simulazione richiede la conoscenza delle permittività relative  $\epsilon(\mathbf{r},\omega)$  e  $\mu(\mathbf{r},\omega)$ , del campo di eccitazione elettromagnetico e delle proprietà dei materiali, quest'ultime date da:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H} + \mathbf{M}$$

**P** ed **M** sono rispettivamente il vettore di polarizzazione e quello di magnetizzazione, e possono essere dispersivi, non lineari ed anisotropi. Le condizioni al contorno sono oltre che critiche anche fondamentali: per poter simulare un fenomeno reale, infatti, si deve capire bene mediante lo studio preliminare della struttura e dei materiali se si deve considerare che il fenomeno propagantesi perduri, o si esaurisca, al di là dei limiti considerati. A tale scopo si utilizza come condizione al limite la *Perfectly Matched Layer* (PML) con la quale entrambe le conduttività elettriche e magnetiche sono considerate in modo che assorbano energia senza introdurre riflessioni. La condizione **PBC** (*Periodic Boundary Condition*) si applica nel caso di strutture periodiche che si estendono all'infinito. La scelta della dimensione della griglia di calcolo spaziale va effettuata tenendo conto della geometria del dispositivo fisico e della lunghezza d'onda nei materiali di simulazione. Fisicamente il passo spaziale deve essere in grado di risolvere lunghezze d'onda nel tempo e quindi lo spazio-grid ( $\Delta_{\max}$ ) deve soddisfare la relazione:

$$\Delta_{\max} < \lambda/10 \quad (\text{meglio se } \Delta_{\max} < \lambda/20)$$

con  $(\Delta x, \Delta y, \Delta z) \leq \Delta_{\max}$

$\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione propagantesi al tempo  $t$ . Per ottenere comunque una simulazione stabile, deve essere verificata la *condizione di Courant*, condizione per la quale i passi spaziali e temporali sono legati dalla relazione:

$$c\Delta t < \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\Delta_x^2} + \frac{1}{\Delta_y^2} + \frac{1}{\Delta_z^2}}}$$

### **Cristalli fotonici: concetti introduttivi**

I cristalli fotonici sono cristalli artificiali nei quali, al posto di atomi e molecole, si utilizzano materiali con differente costante dielettrica ovvero si effettuano lavorazioni, ad esempio dei buchi, su un certo materiale in modo ordinato introducendo quindi l'equivalente del potenziale periodico che in tal caso è sostituito dalla funzione dielettrica periodica ovvero dall'indice di rifrazione periodico. Quando il contrasto dielettrico è sufficientemente elevato è possibile costruire un cristallo fotonico che ha caratteristiche fotoniche equivalenti a quelle elettroniche dei cristalli ordinari ed in particolare può possedere delle *Bandgap* fotoniche tali da convogliare la luce con una specificata frequenza in una particolare direzione, o addirittura con *Bandgap* fotoniche complete, tali da non consentire la propagazione della luce al suo interno. Tipicamente le dimensioni in gioco sono confrontabili con la lunghezza d'onda e leggermente inferiori ad essa e pertanto nelle lunghezze d'onda dello spettro solare ciò richiede delle lavorazioni submicrometriche.

La valutazione delle equazioni di *Maxwell* è affrontata come un problema agli autovalori lineare ed Hermitiano, ciò porta ad un'analogia con l'equazione di *Schrödinger* e quindi permette di creare un legame con alcuni risultati ben noti, come ad esempio l'ortogonalità dei modi, il teorema variazionale e la teoria perturbativa. Una caratteristica particolarmente rilevante è che i cristalli fotonici sono scalabili rispetto ai cristalli tradizionali, e questo è un vantaggio rilevante quando si applicano gli algoritmi di simulazione numerica come FDTD.

Ad ogni modo il calcolo delle strutture a bande fotoniche viene effettuato in stretta analogia con il calcolo delle bande elettroniche, partendo in questo caso dalle equazioni di *Maxwell*. Da esse si ricava facilmente:

$$\nabla \times \left( \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{r})} \cdot \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right) = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \mathbf{H}(\mathbf{r})$$

Da cui è possibile calcolare gli autovalori  $\omega(\mathbf{k})$  e quindi il diagramma delle bande fotoniche ovvero dei modi propagativi ammessi dalla struttura periodica.

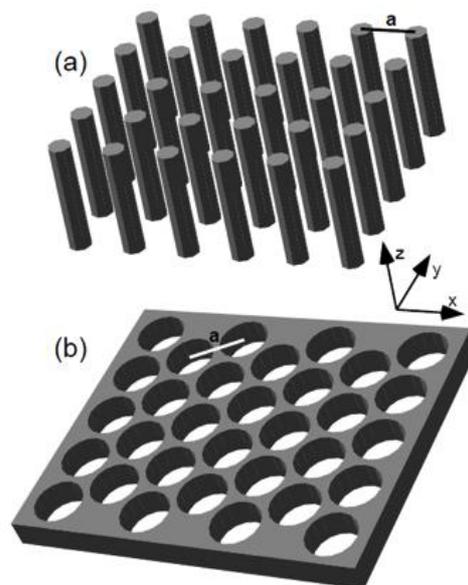
Ricordiamo che quando un mezzo trasparente la  $\boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{r})$  è reale e positiva, ed assumendo che la costante dielettrica sia costante (materiale non dispersivo) si può facilmente procedere al calcolo di tali autovalori. Nel caso delle celle solari invece necessariamente dobbiamo considerare una costante dielettrica dipendente dalla frequenza sia per la parte reale che, soprattutto per quella immaginaria legata all'assorbimento: pertanto per avere analisi numeriche affidabili si devono adottare modelli del silicio di tipo dispersivo. Il modello dispersivo del silicio oltre a gravare maggiormente sulla complessità simulativa, può fornire a volte risultati di difficile interpretazione, in particolar modo nei punti in cui il campo subisce un'inversione determinando la presenza di picchi che talora è difficile distinguere rispetto alle risonanze vere e proprie. Per tale motivo il calcolo delle bande fotoniche è stato svolto senza considerare la dispersione del silicio e quindi esso fornisce delle linee guida ed un'interpretazione qualitativa del calcolo di ottimizzazione vera e propria effettuato con il metodo FDTD che invece contiene un modello realistico del silicio policristallino, considerando quindi la dispersione in frequenza e l'assorbimento in un calcolo completamente tridimensionale che fornisce pertanto un risultato affidabile dell'ottimizzazione del cristallo fotonico.

### **L'applicazione di Cristalli Fotonici al miglioramento dell'efficienza delle celle a film sottile e ultra-sottile**

I gruppi di ricerca che hanno studiato l'integrazione nelle celle solari dei cristalli fotonici sono ancora relativamente pochi ed in alcuni casi i risultati ottenuti sembrano essere in parziale

contraddizione fra di loro. Pertanto s'impone un lavoro di approfondimento per chiarire punti lasciati ancora aperti dagli studi preliminari effettuati.

Uno dei punti particolarmente delicati è il confronto fra le prestazioni che si ottengono con le varie tipologie e strutture di cristallo fotonico. Fra di esse le due categorie principali sono quelle caratterizzate dalla presenza di colonne di silicio, che nella terminologia scientifica in lingua inglese sono denominate *nanopillars*. Talvolta si parla di *nanowires*, terminologia quest'ultima adottata in particolare nel caso di colonne a sezione tanto piccola (fino a pochi nanometri) da essere identificate come strutture quasi monodimensionali in cui iniziano a prevalere effetti sui portatori di carica di tipo quantistico (*quantum wire*). L'altra categoria principale è quella caratterizzata da fori di aria in uno strato di silicio, la cui denominazione nella letteratura scientifica internazionale è quella di *nanoholes*.



**Fig. 4: Schematizzazione delle strutture a nanohole e nanopillar simulate e definizione della costante reticolare “a” e del piano normale (XZ) alla radiazione incidente**

La quasi totalità degli studi utilizza tipologie di cristallo fotonico riconducibili alla categoria dei *nanopillars*, laddove i pochissimi studi disponibili che effettuano un confronto fra le due tipologie concludono nel senso di una superiorità delle strutture basate sui *nanoholes*. Appare pertanto di fondamentale importanza chiarire quale tipologia di cristallo fotonico presenta i maggiori vantaggi in termini di miglioramento dell'efficienza quantica delle celle a film sottile.

Abbiamo sopra illustrato il metodo delle differenze finite risolto in tempo, che abbiamo utilizzato in strutture tridimensionali come quelle schematizzate in figura 4.

Va sottolineato che la quasi totalità degli studi numerici in letteratura sono basati su metodologie quali matrici di trasferimento o su espansioni di Fourier del tipo *Rigorous Coupled Wave Approach*

(RCWA) . Non intendiamo in questa sede soffermarci su vantaggi e svantaggi di tali metodi, ma intendiamo ricordare che, a meno di accorgimenti particolari, questi approcci trattano bene le componenti del campo associate a vettori d'onda propagativi, laddove tendono a trascurare il contributo al campo fornito dalle onde evanescenti. Se ciò è perfettamente accettabile in una vasta gamma di situazioni può non esserlo nel caso dell'ottimizzazione di celle a film sottile, dove il fenomeno si svolge in un intervallo di centinaia di nanometri, confrontabile quindi con la lunghezza d'onda del visibile e del vicino infrarosso utili per il fenomeno in questione. In tale regime il contributo delle onde evanescenti non può essere trascurato ed anzi può essere addirittura prevalente rispetto a quello dei vettori d'onda propagativi.

### **Studio dell'ottimizzazione dell'efficienza delle celle a film sottile mediante l'utilizzo di nanostrutture a cristallo fotonico e plasmoniche.**

Per i motivi sopra illustrati abbiamo preferito utilizzare soluzioni numeriche basate sul Metodo delle Differenze Finite risolto in tempo FDTD in 3D (una valida alternativa è costituita dall'utilizzo di metodologia ad elementi finiti, FEM, che però ha una complessità computazionale tale da essere rapidamente inaccessibile in strutture tridimensionali complesse). La metodologia FDTD è comunque senz'altro più onerosa in termini di tempo di calcolo e di complessità computazionale rispetto a RCWA o metodi con matrici di trasferimento ma ha il vantaggio di rappresentare il metodo numerico più accurato e che meglio si avvicina alla realtà fisica poiché non contiene nessuna approssimazione, se non quella relativa alla discretizzazione numerica.

Abbiamo quindi usato il metodo FDTD (Finite Difference Time Domain) per studiare le proprietà ottiche di array di silicio sia con nanopillar (SiNP) che nanohole (SiNH) con costante reticolare  $a$  variabile tra 200 - 800 nm, e *fill factor*  $f$  variabile tra 0.2 – 0.7. Esiste una semplice correlazione geometrica fra i parametri che è, nel caso di cella quadrata :

- Diametro “ $d$ ” del nanopillar / nanohole
- Costante reticolare “ $a$ ”
- Filling Factor  $f = \frac{\pi \cdot d^2}{4a^2}$

Per piccoli valori della costante reticolare l'incremento dell'*Assorbimento* è dovuto ad un incremento della concentrazione del campo elettromagnetico all'interno dei pillar di silicio, mentre per valori più grandi della costante reticolare si eccitano degli effetti di risonanza che contribuiscono ulteriormente all'*Assorbimento*.

In figura 5 mostriamo lo schema utilizzato per la simulazione dove una slab di silicio strutturata con nanowire (SiNW) in aria è posizionata su un reticolo quadrato ed illuminata da radiazione solare con incidenza solare normale lungo l'asse dei cilindri.

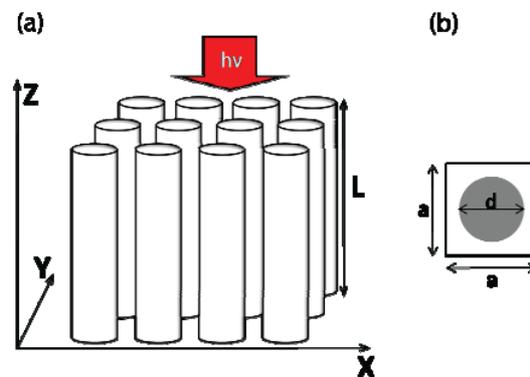


Fig. 5 – (a) Schematizzazione di un array di nanopillar di silicio  
(b) Vista in sezione di un singolo nanopillar di silicio

La scelta del reticolo quadrato non è particolarmente limitante. D'altronde come mostrato da *Lin, Povinelli* [4] l'efficienza di assorbimento per strutture a nanopillar con costante reticolare quadrata, è simile a quella con costante reticolare esagonale; ciò sembra delineare il fatto che l'effetto predominante, almeno in questi casi, sia quello dello *Scattering* dal singolo cilindro (o buco) piuttosto che un effetto dovuto all'ordine del reticolo.

Nelle simulazioni abbiamo agito principalmente sui valori della costante reticolare  $a$  (200 – 800 nm) con un passo di 50 nm e del *fill factor*  $f$  (0.2 – 0.6) con un passo di 0.1.

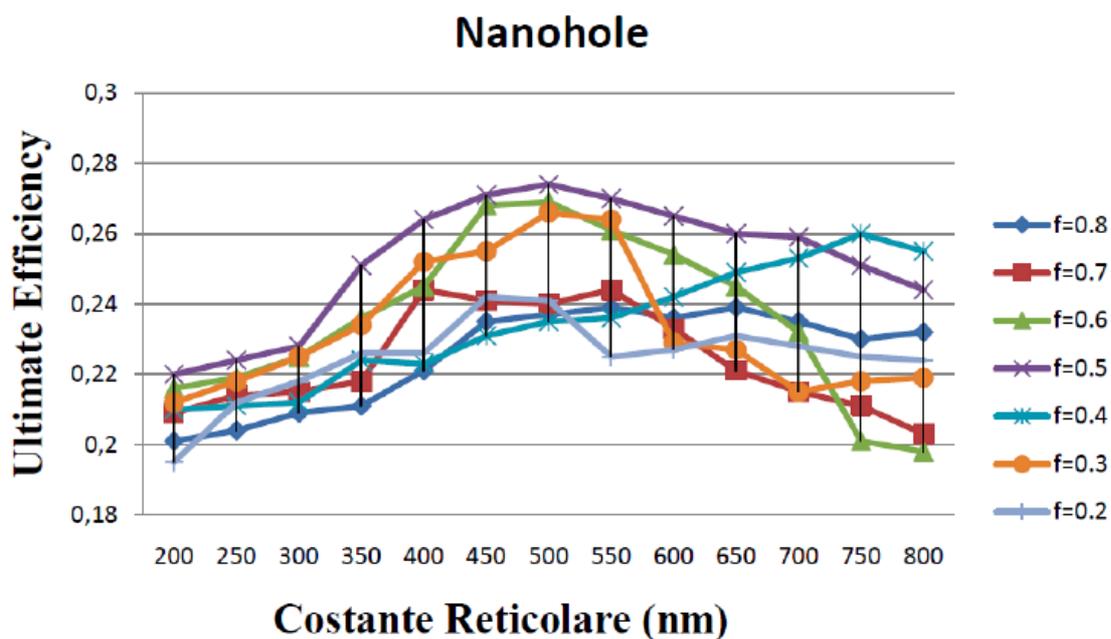


Fig. 6 Nanostrutture con hole: *Ultimate Efficiency* vs *Costante Reticolare* per *fill factor* compresi nel range (0.2 – 0.8).

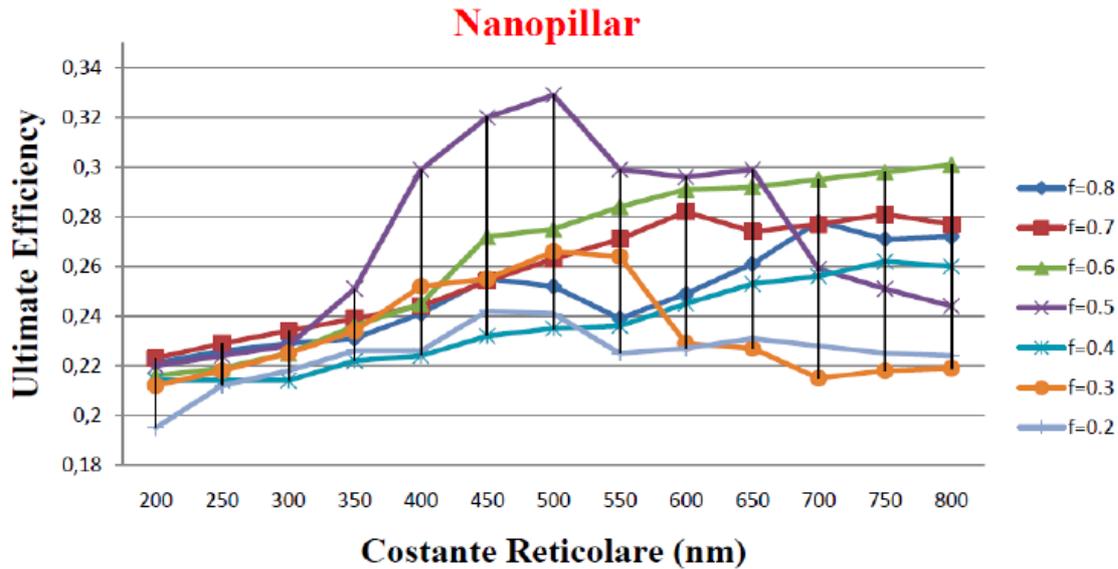


Fig. 7 – Nanostrutture con pillar: *Ultimate Efficiency* vs *Costante Reticolare* per *fill factor* compresi nel range (0.2 – 0.8).

I risultati ottenuti, riportati solo in parte nelle figure 6- 7 e successive, evidenziano come che i valori ottimali sono sia per i nanohole che per i nanopillar rispettivamente:  $a_{opt} = 500$  nm,  $f_{opt} = 0.5$  ed  $a_{opt} = 500$  nm,  $f_{opt} = 0.5$ , valori che ottimizzano la *Ultimate Efficiency*, che è in genere il parametro usato per valutare le prestazioni dei dispositivi fotovoltaici e che è definita come l'efficienza di una cella fotovoltaica a 0°K quando ogni fotone con energia maggiore della *Bandgap* produce una coppia elettrone-lacuna:

$$\eta = \frac{\int_0^{\lambda_g} I(\lambda) A(\lambda) \frac{\lambda}{\lambda_g} d\lambda}{\int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda}$$

Dove:

$I(\lambda)$  è l'irradianza spettrale (*Power Density*) dello spettro ASTM AM1.5 incidente normalmente al dispositivo,  $A(\lambda)$  è l'assorbanza della cella solare,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione solare,  $\lambda_g$  è la lunghezza d'onda corrispondente alla *Bandgap* del silicio ed infine  $\lambda_g = 1127$  nm è la lunghezza d'onda corrispondente ad  $E_g = 1.1$  eV della *Bandgap* del silicio cristallino.

Le prestazioni delle celle fotovoltaiche sono, quasi sempre, riferite ad una sorgente luminosa incidente perpendicolarmente alla cella, però anche in questo caso per valutare dettagliatamente il

contributo della nanofotonica in ambito fotovoltaico, abbiamo ritenuto utile correlare la *Ultimate Efficiency* di hole e pillar con la dipendenza angolare della sorgente di illuminazione e per i modi TE / TM. Osservando le figure 8 e 9 notiamo che con entrambe le nanostrutture, per i modi TE vi è una forte dipendenza dall'angolo di incidenza rispetto ai modi TM. Le nanostrutture di pillar presentano mediamente una maggiore assorbanza degli hole, mentre per quanto riguarda i modi TE, si ha una leggerissima supremazia degli hole sui pillar per angoli  $\theta > 60^\circ$  vedi figura 8. Va rilevato che ad angoli così ampi la quantità di luce incidente è veramente ridotta, per cui questa leggerissima supremazia diventa trascurabile ai fini pratici.

Per i modi TM la supremazia dei pillar rispetto agli hole è più marcata ed è anche molto meno dipendente dalla dipendenza angolare, in particolare nel range ( $0^\circ - 10^\circ$ ) è molto pronunciata la differenza in termini di *Ultimate Efficiency*, mentre nel range tra ( $18^\circ - 36^\circ$ ) si ha anche in questo caso una leggerissima inversione dell'andamento, in cui l'*Ultimate Efficiency* degli hole è superiore a quella dei pillar.

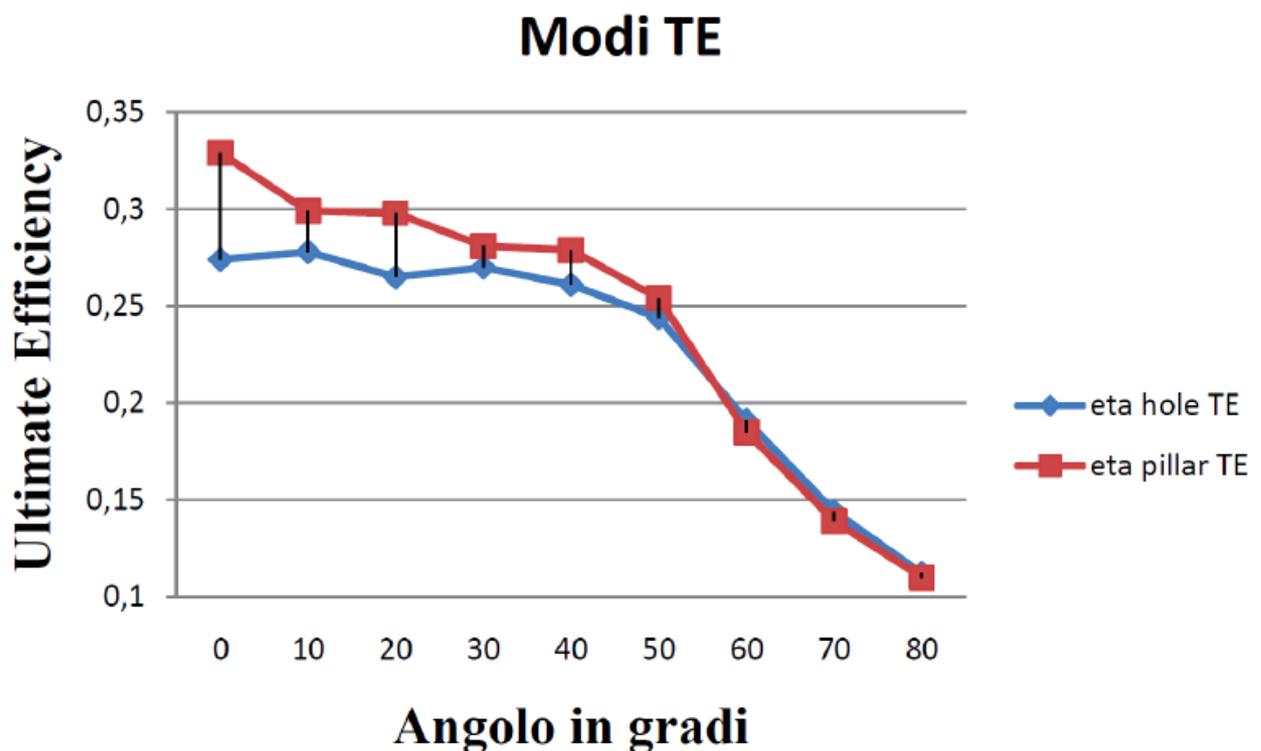
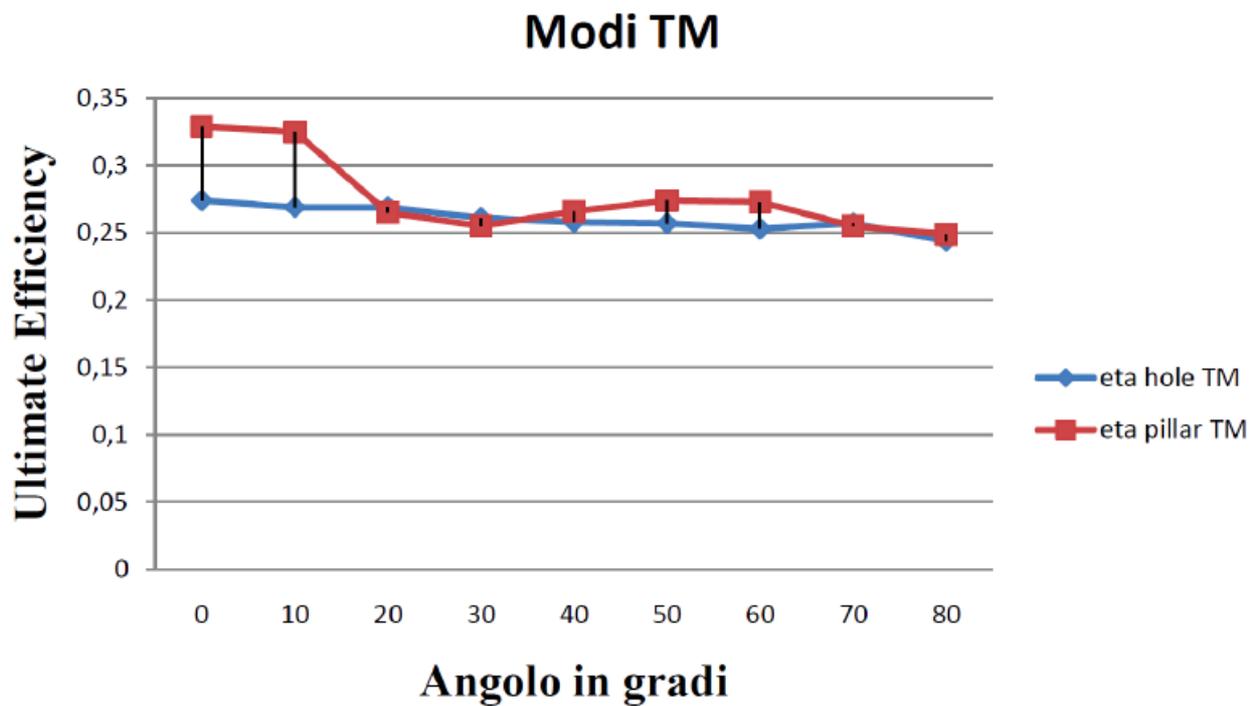


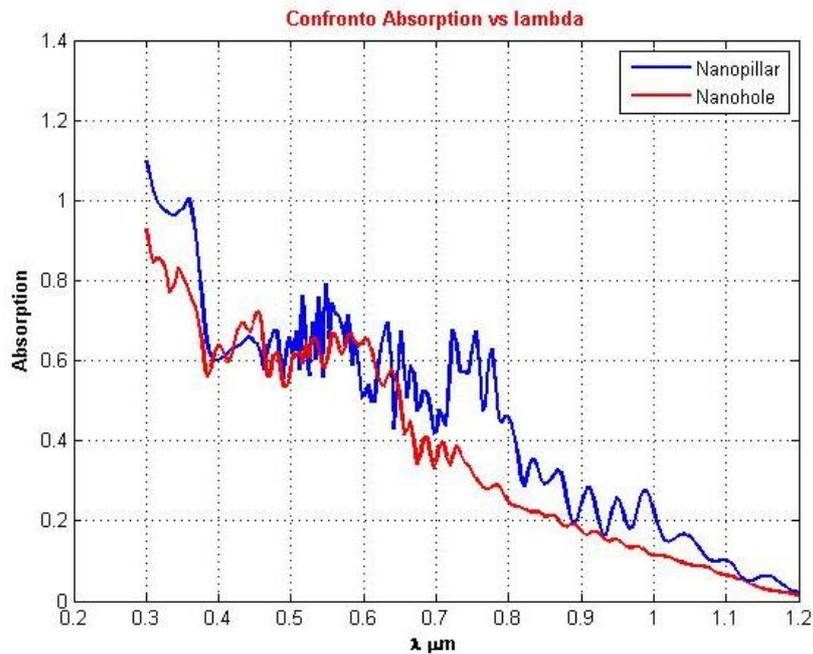
Fig. 8 – Andamento della *Ultimate Efficiency* per hole e pillar vs la dipendenza angolare e per polarizzazione TE. Sorgente di illuminazione variabile fuori piano in angolo lungo la direzione  $\Gamma$ .



**Fig. 9 – Andamento della *Ultimate Efficiency* per hole e pillar vs la dipendenza angolare e per polarizzazione TM. Sorgente di illuminazione variabile fuori piano in angolo lungo la direzione  $\Gamma$ .**

In definitiva il risultato dello studio è che per i nanohole i valori geometrici ottimali sono  $a_{\text{opt}} = 500$  nm e  $f_{\text{opt}} = 0.5$ , i quali hanno consentito di raggiungere valori della *Ultimate Efficiency*  $\eta = 0.2741$  valore superiore del 98% rispetto ad un ugual spessore di un film sottile di silicio cristallino. Per i nanopillar abbiamo ottenuto gli stessi valori geometrici ottimali dei nanoholes (d'altra parte un fill factor nel piano pari a 0.5 indica l'eguale densità di aria e silicio in entrambe le strutture)  $a_{\text{opt}} = 500$  nm e  $f_{\text{opt}} = 0.5$  i quali ci hanno permesso di raggiungere prestazioni ancor migliori ed esattamente una *Ultimate Efficiency*  $\eta = 0.3291$  valore superiore del 138% rispetto al riferimento del film sottile di silicio cristallino.

A titolo esemplificativo in figura 11 è riportato l'andamento dell'assorbimento in funzione della lunghezza d'onda per  $a_{\text{opt}} = 500$  nm e  $f_{\text{opt}} = 0.5$ , da cui è possibile notare la supremazia della struttura a nanopillar rispetto a quella dei nanohole, contrariamente a quanto riportato in letteratura [5].



**Fig. 11 Absorption vs lunghezza d'onda dei Nanopillar e dei Nanohole con  $f = 0.5$ ;  $a = 500$  nm;**

Per concludere vale la pena soffermarsi sul confronto con i soli dati disponibili in letteratura che effettuano un'analisi approfondita del confronto delle prestazioni di strutture basate su nanopillars e su nanoholes. Riferendosi in particolare ai risultati riportati in [5] notiamo come i nostri risultati siano in ottimo accordo per le strutture basate sui nanoholes (meno del 2% di scarto), mentre abbiamo un valore sostanzialmente differente nel caso di strutture a nanopillars. Riteniamo che tale disaccordo sia da imputarsi al metodo approssimato (Matrici di Trasferimento equivalenti) utilizzato in [5] che tendono a trascurare la presenza di componenti evanescenti che amplificano il campo in presenza di risonanze rilevanti come quelle delle strutture a nanopillars, che presentano risonanze estremamente localizzate ed intense che sono sottostimate da tali metodi. Il metodo completamente vettoriale e tridimensionale da noi adottato (FDTD 3D) riproduce più fedelmente l'andamento del campo in vicinanza di tali risonanze.

Una sintesi dei principali risultati ottenuti è riportata in Tab.1.

| <b>Tipo di Nanostruttura</b>               | <b>Miglioramento della Ultimate Efficiency rispetto a [ref 5]</b> | <b>Miglioramento della Ultimate Efficiency rispetto ad uno strato di Thin Film di ugual spessore</b> |
|--|---|--|
| <b>Nanohole</b><br>$a = 500$ nm; $f = 0.5$ | <b>(- 1.756 %)</b>  | <b>(+ 98 %)</b>  |
| <b>Nanopillar</b> $a = 500$ nm; $f = 0.5$  | <b>(+ 27.6 %)</b>   | <b>(+ 138%)</b>  |

**Tab. 1 Confronto delle prestazioni in termini di ultimate efficiency di strutture a nanopillars ed a nanoholes rispetto ai dati disponibili in letteratura ed all'efficienza di film sottili equivalenti.**

## Riferimenti bibliografici

- [1] W. Shockley, H.J. Queisser, “**Thermodynamic Efficiency Limits for Semiconductor Solar Cells with Carrier Multiplication**” J. Appl. Phys. 32 (3), 510 (1961).
- [2] Tom Tiedje, Eli Yablonovitch, George D. Cody, and Bonnie G. Brooks “**Limiting Efficiency of Silicon Solar Cells**”, IEEE Volume 31 NO. 5, May 1984.
- [3] K.S. Yee, “**Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell ’s Equations in Isotropic Media**” IEEE Trans. Antennas Propagat., AP-14, 302 (1966).
- [4] Chenxi Lin and Michelle L. Povinelli “**Optical Absorption Enhancement in Silicon Nanowire Arrays with a Large Lattice Constant for Photovoltaic Applications**” - 26 October (2009) / Vol. 17, No. 22 / Optics Express 19371
- [5] S. E. Han, G. Chen **Analysis of Optical Absorption in Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications** - Nano Lett., (2010), 10 pp 1012-1015.