



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA
TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione di film di grafene per applicazione in celle solari innovative

A. D'Orazio, M. Grande, L. Lancellotti, G. Bruno



Politecnico di Bari

Report RdS/PTR(2021)/320

OTTIMIZZAZIONE DI FILM DI GRAFENE PER APPLICAZIONE IN CELLE SOLARI INNOVATIVE

A. D’Orazio¹, M. Grande¹, L. Lancellotti², G. Bruno¹

¹Dipartimento di Ingegneria Elettrica e dell’Informazione, Politecnico di Bari,

² ENEA – TERIN FSD DIN

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.1 “Fotovoltaico ad alta efficienza”

Work package 1: Studio e sviluppo di materiali innovativi per applicazioni fotovoltaiche

Linea di attività: LA1.15 Materiali innovativi: Ottimizzazione di film di grafene per applicazione in celle solari innovative

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all’interno dell’Accordo di collaborazione “Sviluppo ed ottimizzazione di film di grafene e dei processi di trasferimento per applicazioni in celle solari”

Responsabile scientifico ENEA: Laura Lancellotti

Responsabile scientifico Politecnico di Bari: Prof. Antonella D’Orazio

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 MESSA A PUNTO DI PROCESSI DI OSSIDAZIONE/RIDUZIONE DEL GRAFENE.	6
2.2 PREPARAZIONE DI MULTISTRATI DI GRAFENE CVD SU SUBSTRATI IDONEI PER CELLE SOLARI FLESSIBILI	9
3 CONCLUSIONI.....	11
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	11

Sommario

L'attività di ricerca svolta sul tema *“Materiali innovativi: Ottimizzazione di film di grafene per applicazione in celle solari innovative*, nell'ambito della collaborazione con il Politecnico di Bari, ha riguardato due aspetti: (1) Messa a punto di processi di ossidazione/riduzione del grafene. E' stata ottimizzata la funzionalizzazione della superficie del grafene allo scopo di migliorare le interfacce in celle ibride inorganiche-organiche. L'indagine ha riguardato la ossidazione e la idrogenazione della superficie del grafene, sia singolo strato che multistrato, con processi plasmochimici. In particolare, è stato validato un processo ossidativo della superficie del multistrato di grafene (capping layer) in grado di aumentare la bagnabilità della superficie senza inficiare significativamente la trasparenza e la conduttività. (2) Preparazione di multistrati di grafene CVD su substrati idonei per celle solari flessibili. La sperimentazione ha riguardato la messa a punto di procedure di trasferimento di grafene su supporti plastici flessibili (PC, PET, FEP) con metodologia layer-by-layer. Il doping di un tipico campione multistrato su PET costituito da 5-layer di grafene ha prodotto un substrato con sheet resistance di 35 Ohm/square e con 85% di trasparenza a 550nm.

1 Introduzione

L'attività di ricerca svolta nell'ambito della collaborazione con il Politecnico di Bari fa riferimento alla possibilità di utilizzare film di grafene ad elevata conducibilità e trasparenza ottica in sostituzione di strati di TCO (Transparent Conductive Oxides) e specificatamente di AZO (Ossido di Zinco drogato Alluminio) in celle fotovoltaiche a base di silicio e in celle solari di nuova generazione in cui si integrano materiali inorganici e organici. L'obiettivo ultimo è quello di risolvere le problematiche connesse alla stabilità delle celle fotovoltaiche e, in particolare, la diffusione dei metalli, sia dei contatti che degli elettrodi trasparenti (TCO), alle interfacce che compongono la cella.

Lo studio ha riguardato due aspetti: (a) Messa a punto di processi di ossidazione/riduzione del grafene e (b) Preparazione di multistrati di grafene CVD su substrati idonei per celle solari flessibili. Per il primo punto, vista la elevata inerzia del sistema π -coniugato del grafene, è stato progettato un esperimento di trattamento in plasma modulato in grado di effettuare processi di idrogenazione e di ossidazione del grafene in assenza di bombardamento ionico. L'interazione di atomi di idrogeno e di ossigeno con il grafene consente di controllarne il grado di idrogenazione e ossidazione in dipendenza delle condizioni di plasma e del tempo di esposizione. La formazione di legami sp^3 (C-H) e (C-OH) sulla superficie del grafene ne determina una significativa variazione delle proprietà di trasporto e di energia superficiale, modulabili in un ampio intervallo. In particolare, il processo plasmochimico di ossidazione, quando applicato a sistemi multistrato di grafene, è un passaggio chiave per lo sfruttamento di tale materiale come strato conduttore trasparente. Infatti, l'ossidazione controllata del grafene migliora la bagnabilità della superficie e la sua interfaccia con metalli o strati organici. Per il secondo punto, si è proceduto alla messa a punto di processi di trasferimento del grafene in grado di soddisfare le diverse possibilità di preparazione di elettrodi trasparenti su diverse configurazioni di celle fotovoltaiche. In particolare, per la preparazione di elettrodi trasparenti di multistrato di grafene su substrati plastici flessibili, è stata utilizzata la procedura di trasferimento layer-by-layer con metodologia "thermal-tape". Processi plasmochimici sono integrati nella procedura di preparazione dei substrati trasparenti-conduttori allo scopo di migliorare le interfacce grafene/substrato plastico e grafene/materiale organico.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Messa a punto di processi di ossidazione/riduzione del grafene.

Il controllo del processo di funzionalizzazione del grafene è principalmente correlato alla possibilità di generare specie radicaliche interagenti alla superficie del grafene. Diverse strategie sono state studiate che si basano principalmente su trattamenti di tipo termico, fotochimico e processi al plasma [1-5]. In particolare, la funzionalizzazione tramite plasma consente di operare processi di ossidazione e riduzione a temperatura ambiente facilmente scalabili a livello industriale. Tuttavia, il processo plasmochimico applicato al grafene spesso si traduce in un basso controllo della funzionalizzazione e nel danneggiamento strutturale del reticolo esagonale. In particolare, il bombardamento ionico e di elettroni è responsabile del danneggiamento del reticolo del grafene [6]. L'utilizzo di una configurazione in plasma remoto anche modulato consente di funzionalizzare il grafene con specie atomiche (H e O) evitando qualsiasi interazione con ioni ed elettroni.

In figura 1 è riportata una foto descrittiva della configurazione remota di plasma e lo schema di riduzione/ossidazione del reticolo di grafene con atomi di idrogeno e ossigeno.

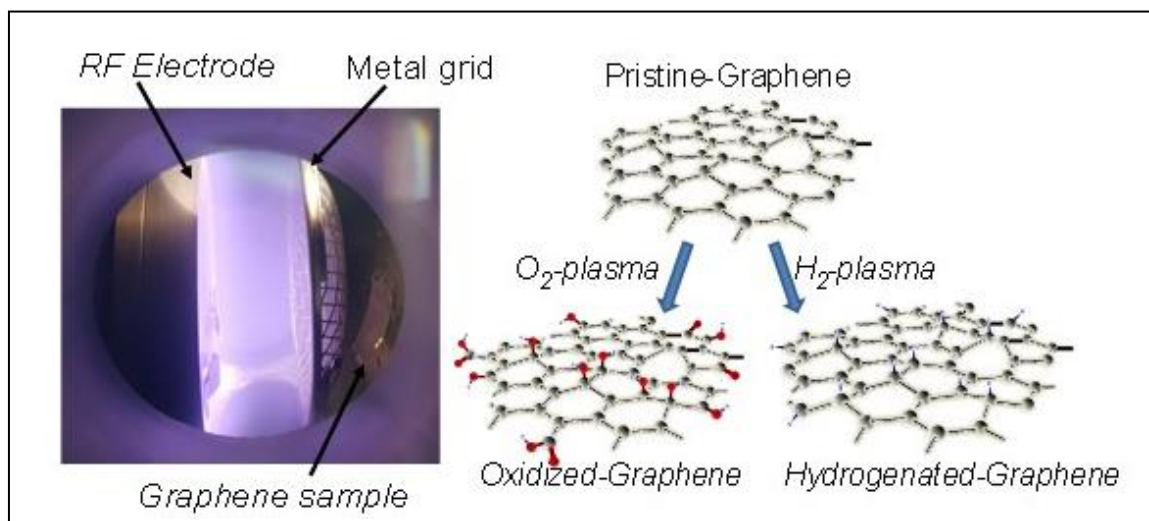


Figura 1. Foto del bagliore di plasma (13.56 MHz) in configurazione remota. La griglia metallica consente di confinare il “glow” di plasma e quindi la componente ionica. E’ riportato lo schema dei cambiamenti nel reticolo del grafene relativi agli stati di ibridazione degli atomi di carbonio da C-sp² a C sp³ con la formazione di legami C-H e C-OH a seguito dei processi, rispettivamente, di riduzione e ossidazione. La funzionalizzazione con atomi di idrogeno è stata effettuata in plasma modulato (10 KHz, duty cycle, DC ¼ 30%) con potenza rf di 4 Watt, flusso H₂=30 sccm e pressione di 0,3 Torr. Per il plasma di ossigeno sono state impiegate le seguenti condizioni di processo: potenza r.f.=2 Watt, flusso O₂=4 sccm, flusso He =16 sccm e pressione totale = 0,3 Torr. I tempi di trattamento al plasma sono specificati nel testo.

Lo studio del processo di riduzione del grafene CVD è stato effettuato sia sul monolayer che su multilayer a diversi tempi di esposizione agli atomi di idrogeno. In figura 2 è riportata l’evoluzione dello spettro Raman del grafene singolo strato a diversi tempi di esposizione. La comparsa del picco D a 1350 cm⁻¹ è una misura della formazione di difetti C-sp³ a seguito della formazione di legami C-H all’interno del reticolo del grafene.

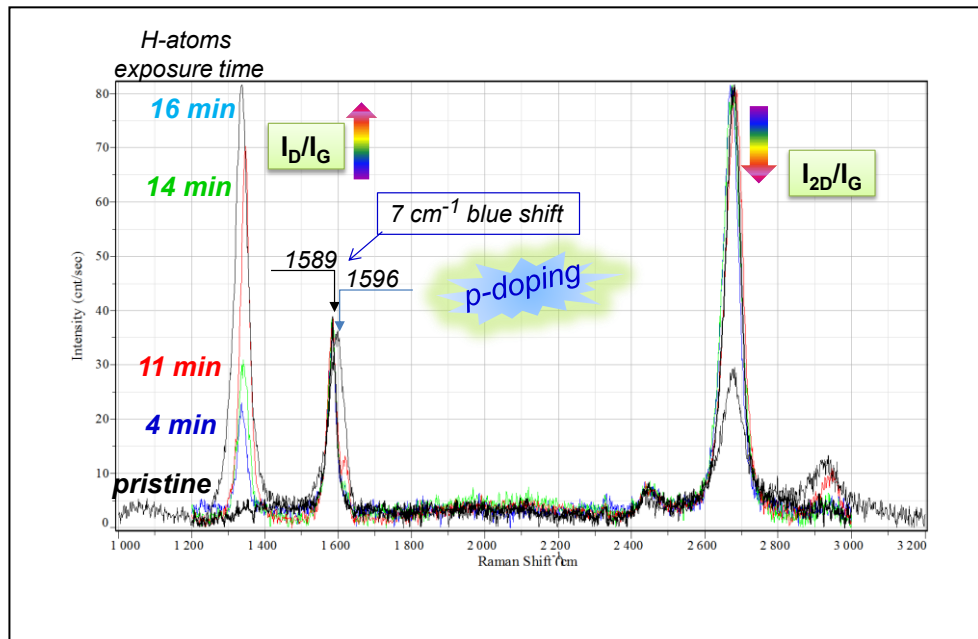


Figura 2. Spettri Raman di grafene CVD (singolo strato su vetro Corning) a diversi tempi di esposizione a plasma di idrogeno. Le significative variazioni delle intensità dei picchi D (1350 cm^{-1}), G (1590 cm^{-1}), e 2D (2680 cm^{-1}), e dei rapporti (I_D/I_G) e (I_{2D}/I_G) sono una misura del grado di idrogenazione del reticolo del grafene. Lo shift del picco G a più alti numeri d'onda è evidenza di p-doping.

L'aumento dei difetti C-sp³ e quindi la diminuzione della nucleazione comporta una variazione della conducibilità elettrica dello strato. In figura 3 è riportata la variazione della sheet resistance del monolayer di grafene in funzione del tempo di esposizione al plasma di idrogeno. Si osserva una variazione di ordini di grandezza fino a oltre 10 MOhm/square per circa 50 sec di esposizione agli atomi di idrogeno. In figura 3b, il dato di sheet resistance è riportato per sistemi multistrato fino a 5-layer. Si osserva che la sheet resistance per lunghi tempi di esposizione raggiunge un livello di saturazione. Questo indica che la diffusione degli atomi di idrogeno all'interno del multistrato è limitata dalla ricombinazione degli atomi sulla superficie. Pertanto, il processo plasmochimico di idrogenazione di un sistema multistrato, consente di idrogenare la superficie in modo esteso senza modificare significativamente le proprietà elettriche.

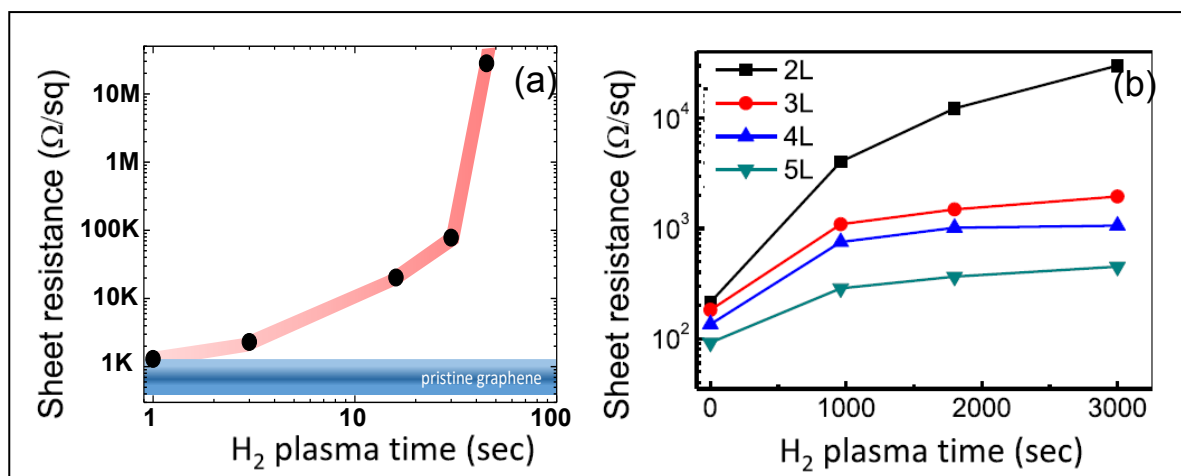
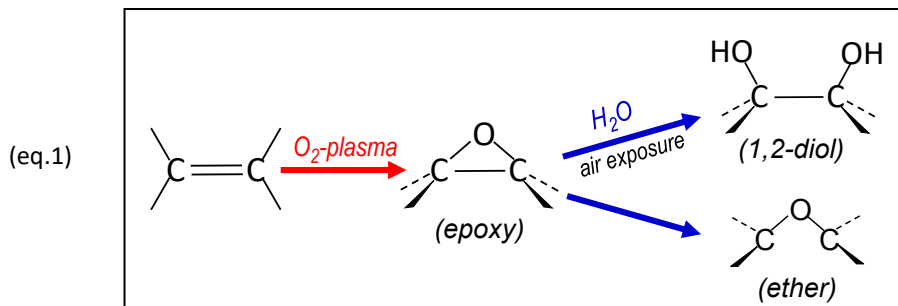


Figura 3. Evoluzione della sheet resistance in funzione del tempo di trattamento in plasma di idrogeno di (a) singolo strato di grafene e (b) di multistrati (da 2 a 5 strati) di grafene

Nelle stesse condizioni di plasma remoto è stato ottimizzato il processo di ossidazione del grafene. In questo caso l'ossidazione del grafene comporta la formazione di strutture epossidiche sulla superficie che possono evolvere a strutture con legame etereo [7], o per successiva esposizione all'aria e in presenza di umidità, idrolizzano a dioli (vedi eq 1):



La caratterizzazione del grafene ossidato è stata effettuata sia con misure di spettroscopia Raman che di sheet resistance. In figura 4 sono riportati gli spettri Raman del grafene tal quale, del grafene ossidato e del grafene ossidato dopo esposizione all'aria. E' interessante osservare le variazioni delle intensità dei tre picchi significati D, G e 2D.

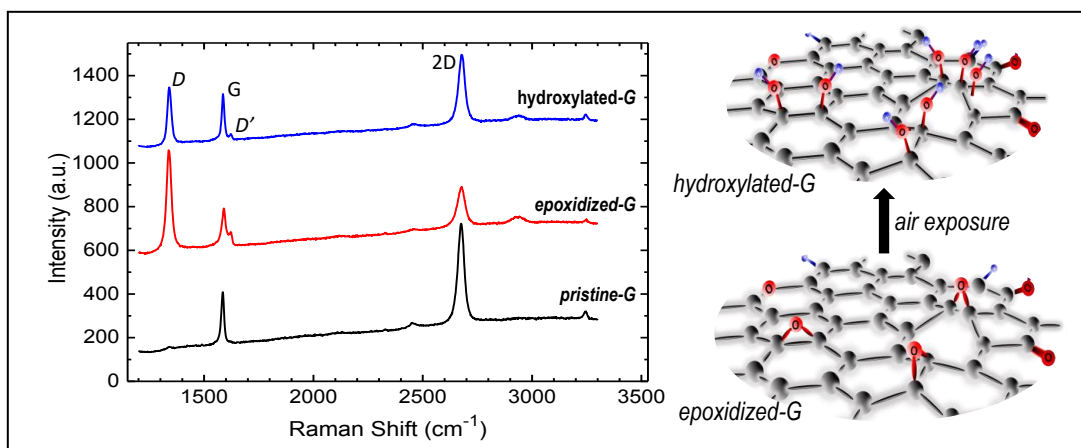


Figura 4. Evoluzione dello spettro Raman di un singolo strato di grafene (pristine-G), dopo ossidazione con plasma di ossigeno (epoxidized-G) e successiva esposizione all'aria (hydroxylated-G). Lo schema sulla destra è per indicare il processo di idrolisi, dovuto all'umidità dell'aria, della struttura epossidica a idrossilica.

L'evoluzione della chimica di superficie del grafene epossidato via plasma per esposizione all'aria comporta anche modifiche significative delle proprietà di trasporto come dimostrato dai dati in Fig. 5. Figura 5a riporta i valori di sheet resistance, R_s , del singolo strato di grafene per diversi tempi di esposizione al plasma di ossigeno. Nella stessa figura sono riportati i valori di sheet resistance degli stessi campioni dopo un giorno di esposizione all'aria. Subito dopo esposizione al plasma di O_2 si osserva un forte aumento della sheet resistance (fino a tre ordini di grandezza per 5 sec di esposizione) conseguente alla formazione di strutture epossidiche con forte riduzione del sistema coniugato- π . Tuttavia, dopo un giorno di esposizione all'aria, a seguito dei processi schematizzati in eq.1, si osserva una forte diminuzione a valori di R_s . Questo fenomeno è da associare alla formazione delle strutture a ponte di ossigeno (etere), con recupero della configurazione $C-sp^2$, e alla formazione di gruppi idrossilici, $C-OH$, che inducono un forte carattere drogante di tipo p al grafene.

In figura 5b è riportato il dato di sheet resistance misurato per sistemi multistrato fino a 5-layer di grafene dopo trattamento in plasma di ossigeno, a diversi tempi di esposizione, e dopo esposizione all'aria. L'andamento dimostra come il plasma di ossigeno è confinato alla modificazione dell'ultimo

strato di grafene. Infatti, nel caso di un multistrato di 5-layers il valore di R_s ultimo, dopo trattamento al plasma ed esposizione all'aria, è equivalente a quello di un campione costituito da 4-layer.

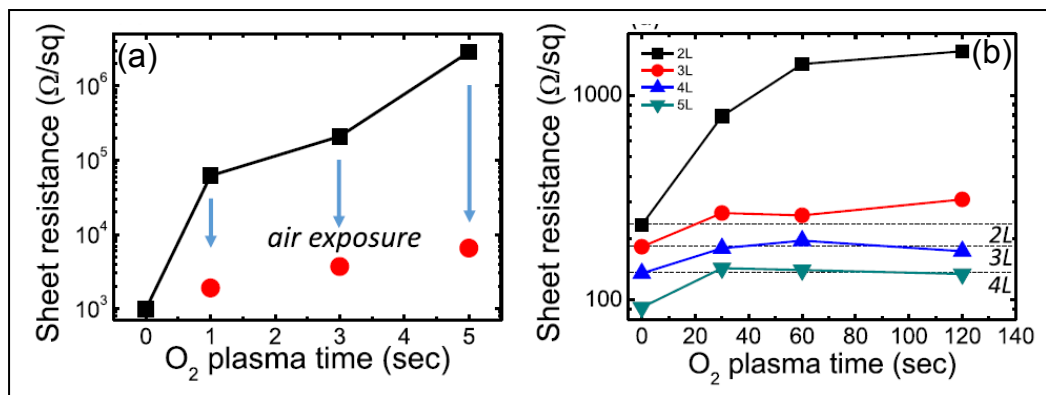


Figura 5. Evoluzione della sheet resistance in funzione del tempo di trattamento in plasma di ossigeno e dopo esposizione all'aria di (a) singolo strato di grafene e (b) di multistrati (da 2 a 5 strati) di grafene.

2.2 Preparazione di multistrati di grafene CVD su substrati idonei per celle solari flessibili

Oggetto del presente studio è la preparazione di substrati a base di grafene alternativi all'ITO su substrati plastici flessibili da impiegare in celle innovative anche di tipo organico. L'utilizzo del grafene quale elettrodo trasparente conduttore in dispositivi fotovoltaici comporta l'impiego di multistrati di grafene e di procedure di drogaggio post-crescita per massimizzare la conducibilità (bassa sheet resistance) [8]. A questo scopo sono state impiegate plastiche flessibili quali polycarbonato (PC), polietilene tereftalato (PET) e fluoroetilene-propilene (FEP). La procedura di trasferimento layer-by-layer viene effettuata sul supporto plastico dopo trattamento con plasma di ossigeno della superficie del substrato, allo scopo di aumentare l'energia superficiale del supporto plastico e quindi l'adesione del grafene. In figura 6 sono riportati i valori di sheet resistance di campioni multistrato fino a 6-layer di grafene su PC, PET e FEP. Nella stessa figura è mostrata la foto di due campioni di grafene 5-L su PET sia non drogato ($R_s=76 \Omega/\square$) che drogato con procedura da $SOCl_2$ ($R_s=31 \Omega/\square$).

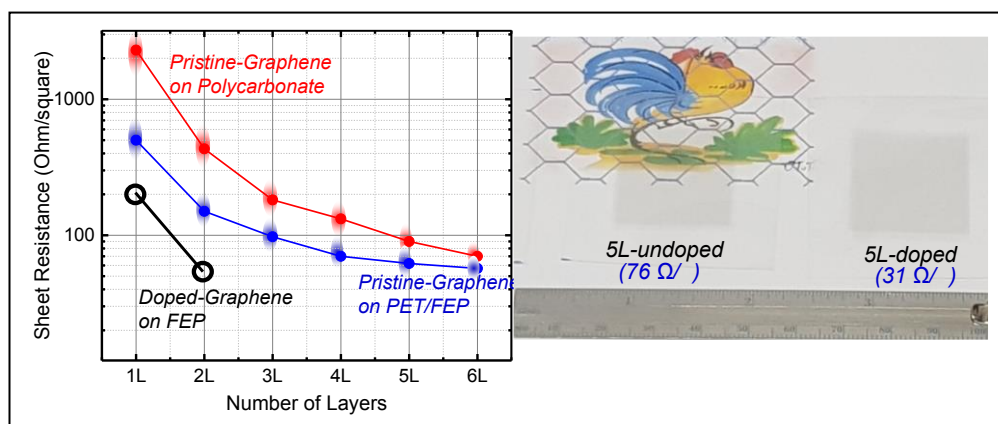


Figura 6. Caratterizzazione elettrica di campioni multistrato di grafene su substrati plastici flessibili. Le misure sono state effettuate in configurazione Van der Pauw (4-probe). I valori di sheet resistance (linea blu e rossa) sono riferiti a campioni fino a 6-L di grafene non drogati, i due punti in nero sono riferiti a campioni di grafene drogati su FEP. L'immagine mostra due campioni di grafene 5-L di dimensioni $1'' \times 1''$ su PET sia non drogato che drogato.

Un aspetto importante che limita le applicazioni del grafene CVD in celle solari innovative è la scarsa bagnabilità della superficie del grafene. La strategia della ossidazione via plasma modulato, utilizzata nel presente studio, ha permesso di idrossilare la superficie dell'ultimo strato del grafene multilayer con conseguente aumento della bagnabilità. In figura 7 sono riportati i dati di sheet resistance di due campioni multilayer (4L e 5L) su PET esposti al plasma di ossigeno per diversi tempi di processo e per successiva esposizione all'aria. Si osserva la saturazione della sheet resistance a valori equivalenti a un 3L e 4L e, tuttavia una forte riduzione dell'angolo di contatto (aumento della bagnabilità) da 100° a 45°. Pertanto, partendo da un multistrato drogato (layer-by-layer doped) di grafene 5L e integrando un ultimo strato superficiale (capping layer) con successiva ossidazione plasmochimica, è possibile preparare substrati conduttori con trasparenza di circa 85 % e sheet resistance di circa 45 $\Omega/\square$.

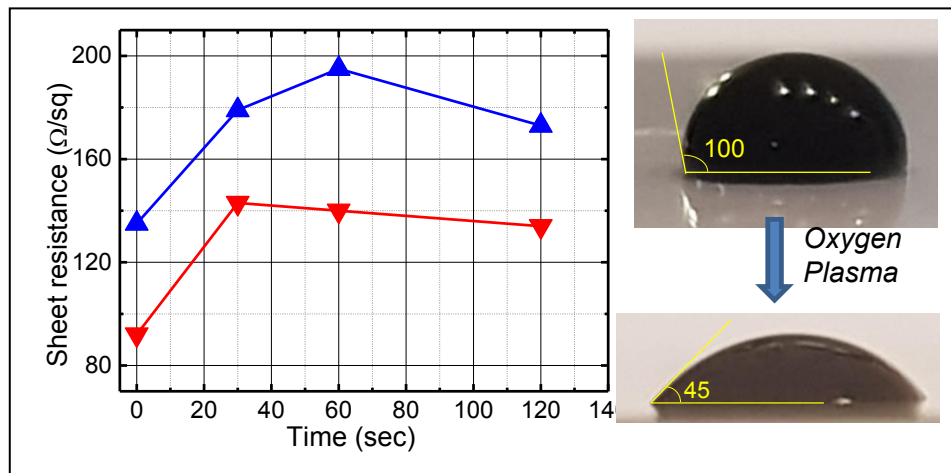


Figura 7. Evoluzione della sheet resistance di campioni di 4-L e 5-L di grafene su PET in funzione del tempo di trattamento in plasma di ossigeno e dopo esposizione all'aria. L'immagine sulla destra mostra i valori di angolo di contatto misurati sulla superficie del multistrato di grafene prima (100°) e dopo (45°) trattamento della superficie con plasma di ossigeno.

La validazione della strategia di doping integrata con trattamento di plasma di ossigeno del "capping layer" è stata confermata con la realizzazione di una cella fotovoltaica di tipo organico. In figura 8 sono riportate le caratteristiche I-V relative a cella con catodo di grafene non drogato e drogato.

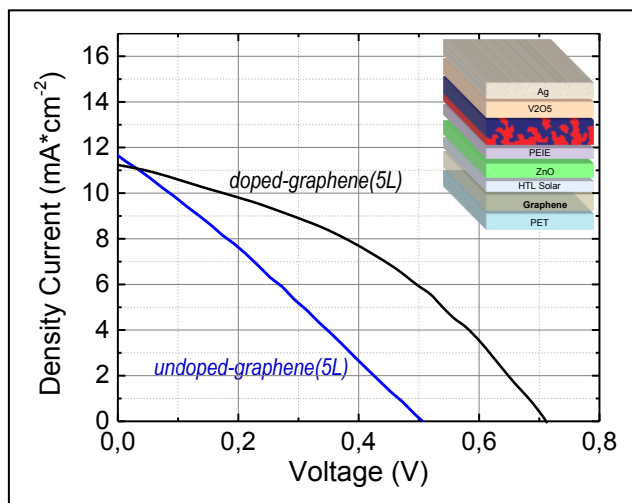


Figura 8. Caratteristiche I-V per celle fotovoltaiche organiche realizzate con grafene-5L drogato (linea nera) e non drogato (linea blu). L'efficienza stimata è di circa 3%.

3 Conclusioni

In questo studio riportiamo la funzionalizzazione di grafene con legami C-H e C-OH per modulare le proprietà di trasporto e per aumentare l'energia superficiale della superficie del grafene e quindi la bagnabilità. In particolare, la bagnabilità della superficie di grafene è un aspetto importante che limita le applicazioni del grafene CVD come strato conduttore trasparente in celle solari innovative. Sono state descritte e discusse le metodologie plasmochimiche in condizioni modulate per (a) la riduzione del grafene con plasma di idrogeno e (b) la ossidazione della superficie del grafene con plasma di ossigeno. La riduzione con plasma di idrogeno consente di variare le proprietà di trasporto del grafene idrogenato in un ampio intervallo (sheet resistance fino a 5 ordini di grandezza, anche in dipendenza del numero di strati) conservando la trasparenza dello strato. La ossidazione via plasma di grafene singolo strato e multistrato ha evidenziato la possibilità di aumentare la bagnabilità della superficie senza inficiare significativamente le proprietà di trasporto. A seguito della ossidazione, limitata solo all'ultimo strato di superficie, e successiva esposizione all'aria si osserva, per un multistrato di 5L-grafene, una variazione di sheet resistance di circa il 20%. In questo contesto è stata ottimizzata una procedura di trasferimento di grafene su substrati plastici flessibili (PC, PET, FEP) su larga area 1"x1". La procedura di ossidazione plasmochimica applicata a substrati di grafene multistrato su PET ha permesso di ottenere substrati trasparenti e conduttori con alta bagnabilità e quindi idonei per celle innovative anche organiche. La validazione delle potenzialità di questi substrati è stata effettuata con la realizzazione di celle fotovoltaiche organiche.

4 Riferimenti bibliografici

1. R.R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V.G. Kravets, L. Britnell, et al., Fluorographene: a two-dimensional counterpart of teflon, *Small* 6 (2010) 2877-2884.
2. B. Li, L. Zhou, D. Wu, H. Peng, K. Yan, Y. Zhou, Z. Liu, Photochemical chlorination of graphene, *ACS Nano* 5 (2011) 5957-5961.
3. Dey, A. Chronos, N. St J. Braithwaite, R.P. Gandhiraman, S. Krishnamurthy, Plasma engineering of graphene, *Appl. Phys. Rev.* 3 (2016), 021301.
4. T. Gokus, R.R. Nair, A. Bonetti, M. Bohmler, A. Lombardo, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, A. Hartschuh, Making graphene luminescent by oxygen plasma treatment, *ACS Nano* 3 (2009) 3963-3968.
5. M. Rybin, A. Pereyaslavtsev, T. Vasilieva, V. Myasnikov, I. Sokolov, A. Pavlova, et al., Efficient nitrogen doping of graphene by plasma treatment, *Carbon* 96 (2016) 196-202,
6. J. Wu, L. Xie, Y. Li, H. Wang, Y. Ouyang, J. Guo, H. Dai, Controlled chlorine plasma reaction for noninvasive graphene doping, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 19668-19671.
7. Xu Z, Xue K Engineering graphene by oxidation: a first-principles study. *Nanotechnology*. 21 (2010) 045704.
8. Ning J, Wang D, Zhang C, Wang Z, Tang S, Chen D, et al. Electrical and optical properties of layer-stacked graphene transparent electrodes using self-supporting transfer method. *Synth Met.* 203 (2015) 215-220.
9. N.N. Rosli, M.A. Ibrahim, N.A. Ludin, M.A.M. Teridi, K. Sopian. A review of graphene based transparent conducting films for use in solar photovoltaic applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 99 (2019) 83-99

APPENDICE

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro: *Politecnico di Bari, Ingegneria elettronica*

Il gruppo di ricerca guidato dalla Prof.ssa A.D'Orazio, opera all'interno del Dipartimento di Ingegneria Elettrica del Politecnico di Bari. L'attività di ricerca è incentrata nella: progettazione, fabbricazione e caratterizzazione ottica di dispositivi integrati, cristalli fotonici, optoelettronici e nano strutture plasmoniche che possono servire per lo sviluppo di dispositivi in una ampia gamma di applicazioni.

Recentemente, l'attività di ricerca è stata finalizzata allo studio di dispositivi ottici e fotonici che vedono come materiale di interesse il grafene. In particolar si affrontano i problemi correlati al controllo delle proprietà di trasporto degli strati grafenici trasparenti sia con comportamento quasi-metallico che con caratteristiche di quasi-semiconduttore.

I laboratori di ricerca sono dotati di Clean Room (Class 100-1000). Le metodologie a disposizione per la fabbricazione di materiali e dispositivi includono: la litografia elettronica fascio, foto-litografia, incisione a secco, evaporazione termica, sputtering e deposizione da fase vapore. Per la manipolazione e caratterizzazione dei materiali/dispositivi il laboratorio dispone di Spinner, 3D Profilometro, Ellissometro, sistema di polverizzazione, spettrometro ottico per VIS e NIR, microscopio confocale, laser sintonizzabili, OSA, VIS / NIR videocamera e un amplificatore EDFA (Erbium-Doped Fiber Amplifiers).