



Ricerca di Sistema elettrico

## Ottimizzazione delle proprietà ottiche e di trasporto di strati di grafene da impiegare in celle ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si

A. D'Orazio, V. Petruzzelli, G. Bruno, L. Lancellotti, E. Bobeico,  
I. Usatii, N. Lisi, P. Delli Veneri

## OTTIMIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ OTTICHE E DI TRASPORTO DI STRATI DI GRAFENE DA IMPIEGARE IN CELLE AD ETEROGIUNZIONE A-SI:H/C-SI

A. D’Orazio<sup>1</sup>, V. Petruzzelli<sup>1</sup>, G. Bruno<sup>1</sup>, L. Lancellotti<sup>2</sup>, E. Bobeico<sup>2</sup>, I. Usatii<sup>2</sup>, N. Lisi<sup>2</sup>, P. Delli Veneri<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Ingegneria Elettrica e dell’Informazione, Politecnico di Bari

<sup>2</sup> ENEA

Settembre 2017

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

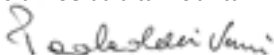
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016


Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: B.1.2 “Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative”

Obiettivo b: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si - Subtask b.2: Ottimizzazione del guadagno ottico in celle ad eterogiunzione di silicio: texturing del silicio e sviluppo di TCO ad alta mobilità

Responsabile del Progetto ENEA: 

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all’interno dell’Accordo di collaborazione “Ottimizzazione delle proprietà ottiche e di trasporto di strati di grafene da impiegare in celle ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si”

Responsabile scientifico ENEA: Laura Lancellotti 

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

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 SVILUPPO DI FILM DI GRAFENE.....	5
2.2 APPLICAZIONE DEI FILM DI GRAFENE SVILUPPATI IN CELLE SOLARI.....	10
3 ATTIVITÀ SULLA CRESCITA DI GRAFENE CVD ALTAMENTE CONDUTTIVO ED APPLICAZIONE PER CELLE FOTOVOLTAICHE DI TIPO SCHOTTKY GRAFENE/SILICIO. ....	13
4 CONCLUSIONI.....	15
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	15
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	15

## Sommario

Nel presente report vengono illustrati i risultati relativi al proseguimento dell'attività di ricerca svolta in collaborazione con il Politecnico di Bari che ha come obiettivo la realizzazione di film di grafene da utilizzare come TCO (Transparent Conductive Oxides) non convenzionali per celle solari ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si. I risultati ottenuti nella scorsa annualità applicando film di grafene sull'emitter n della cella realizzata su wafer di tipo p avevano evidenziato la necessità di ottimizzare la workfunction del grafene e migliorare l'interfaccia tra il silicio ed il grafene ottimizzando il processo di crescita di quest'ultimo. A questo obiettivo si è aggiunta l'idea di valutare le potenzialità dell'utilizzo di film di grafene interfacciandolo con lo strato di silicio a film sottile di tipo p: ciò ha richiesto la deposizione di tale strato sulla parte posteriore del dispositivo quando esso è stato realizzato su wafer p e sulla parte frontale nel caso invece del wafer n. Sono quindi stati realizzati, caratterizzati e trasferiti film di grafene su diversi dispositivi. Le prestazioni delle celle ottenute sono state confrontate con quelle relative alla configurazione standard in cui vengono utilizzati film di ossido di zinco drogato con alluminio (AZO).

## 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 in sostituzione di strati di TCO (Transparent Conductive Oxides) e specificatamente di AZO (Ossido di Zinco drogato Alluminio) in celle fotovoltaiche ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si.

Lo studio è proseguito, nella seconda annualità, perseguendo la ottimizzazione di strati di grafene sia singolo strato che multistrato da impiegare in strutture fotovoltaiche ad eterogiunzione. In particolare, la sperimentazione ha riguardato due aspetti: (1) la ottimizzazione della metodologia di crescita CVD e (2) il post-trattamento del grafene trasferito. Per il primo punto, la metodologia di crescita CVD è stata implementata con un processo plasmico chimico (plasma di idrogeno) per il trattamento del foglio di rame allo scopo di migliorare la morfologia del grafene e conseguentemente le proprietà di trasporto. Per il secondo punto, si è proceduto alla messa a punto di un processo di funzionalizzazione del grafene in grado di agire sulle proprietà di trasporto (riduzione della sheet resistance) sia attraverso un doping covalente che non-covalente. A questo riguardo il processo covalente di funzionalizzazione con cloruro di tionile ( $\text{SOCl}_2$ ) è stato integrato con il processo redox che vede nanoparticelle di oro (np-Au) coinvolte nel trasferimento di carica non-covalente con il grafene. La metodologia di doping sinergico covalente/non-covalente consente, in aggiunta alla forte riduzione della sheet resistance, di integrare nel dispositivo fotovoltaico un potenziale effetto plasmonico di implementazione dell'efficienza di conversione.

Inoltre, sono stati effettuati preliminari esperimenti sul controllo delle proprietà di trasporto del grafene a seguito di processi di idrogenazione via plasma. Il processo plasmico chimico sarà esteso anche a plasmi di azoto. I film di grafene realizzati sono stati trasferiti sulle celle ad eterogiunzione basate sia su c-Si di tipo n che su c-Si di tipo p allo scopo di testarne l'utilizzo sia sul "front-contact" che sul "back-contact".

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Sviluppo di film di grafene

Lo studio, nel secondo anno, è proseguito su tre linee di attività:

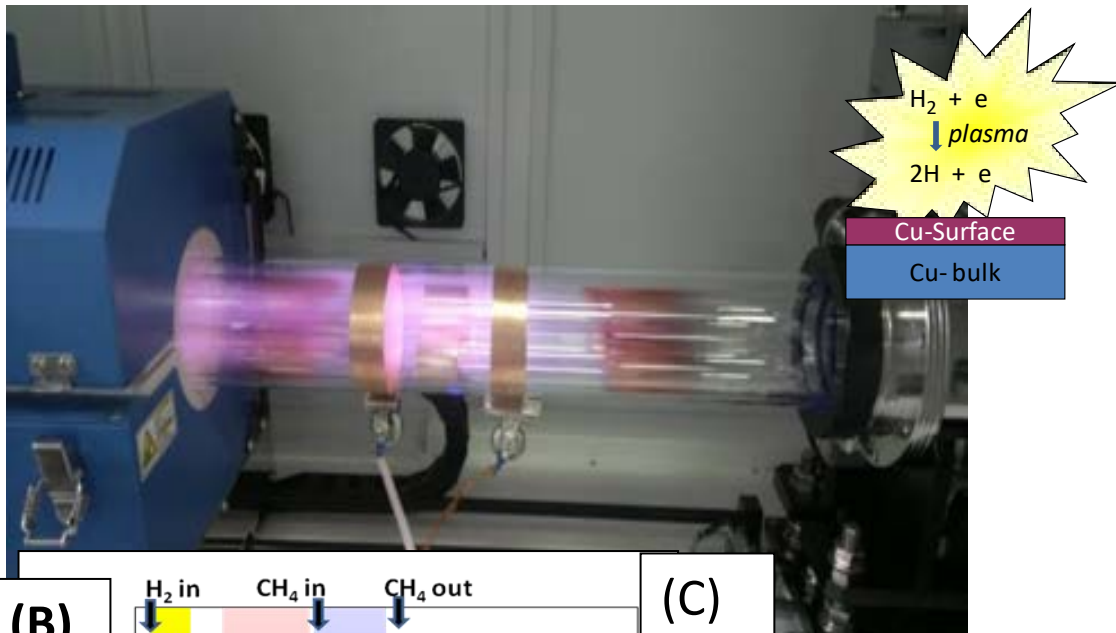
#### **1. Ottimizzazione della metodologia di crescita CVD di strati di grafene**

Il lavoro di crescita e caratterizzazione del grafene è stato indirizzato verso l'ottimizzazione della metodologia di crescita e, in particolare, all'integrazione di una metodologia plasmico-chimica per la completa rimozione dei contaminanti (ossidi e residui carboniosi) presenti sulla superficie del foglio di rame [1]. In Figura 1 è mostrata la foto del reattore CVD di crescita del grafene durante la fase iniziale del plasma di idrogeno realizzato con elettrodi anulari esterni alimentati a 13.56 MHz (potenza rf=100 watt, pressione di idrogeno=0.1 torr, flusso di  $\text{H}_2=50$  sccm). Il processo di "cleaning" del foglio di rame è risultato più efficace del semplice trattamento termico ad alta temperatura in quanto ha consentito, in aggiunta alla riduzione degli ossidi di rame a rame metallico, di rimuovere completamente i contaminanti carboniosi di tipo avventizio presenti sulla superficie del rame. In Figura 2 sono riassunti i dati relativi alle misure Raman del foglio di rame senza e con trattamento di plasma di idrogeno e i corrispondenti spettri Raman effettuati dopo la crescita di grafene.

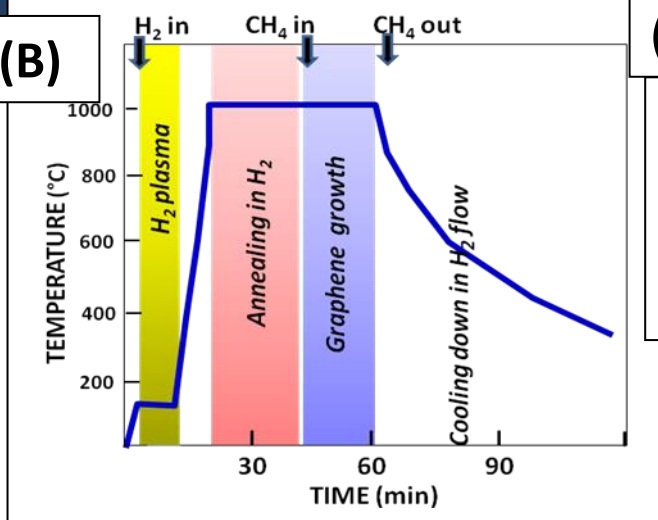
La "nuova" metodologia di crescita a quattro fasi ha consentito di produrre strati di grafene con proprietà morfologiche nettamente migliorate rispetto a quelli prodotti in assenza del processo di "cleaning" plasmico chimico. In Figura 3 si mostrano le microscopie ottiche (a) del foglio di rame ricoperto di grafene, dopo parziale ossidazione per esposizione all'aria, che mette in evidenza le aumentate dimensioni dei "flakes" di grafene ( $100\text{-}400\mu\text{m}^2$ ) e quindi la riduzione di "grain boundaries" e (b) del grafene trasferito su vetro con evidenziata la bassa densità di difetti morfologici quali "wrinkles", "IWC -bilayers", "cracks" e di "peeling" del grafene dal substrato. È evidente che minimizzare i difetti (confini di grano, rughe e increspature) è importante per migliorare la conducibilità. Infatti, rispetto ai valori medi di "sheet resistance" ottenuti in precedenza il grafene cresciuto nelle attuali condizioni di processo mostra valori di "sheet resistance" più

bassi appartenenti all'intervallo di valori (390-585  $\Omega/\text{sq}$ ) invece di (800-1400  $\Omega/\text{sq}$ ) misurati per il grafene ottenuto con la procedura senza la fase di "cleaning" plasmochimico.

(A)



(B)



(C)

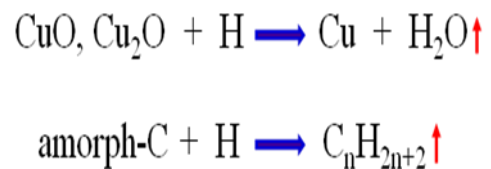


Figura 1. (a) Reattore CVD utilizzato per la crescita di grafene su foglio di rame nella fase di trattamento dei fogli di rame con plasma di idrogeno (b) La metodologia di crescita consiste di quattro fasi: (i) un trattamento in plasma di idrogeno per rimuovere i contaminanti organici presenti sul foglio di rame e ridurre l'ossido di rame a rame metallico (fig.1c) (ii) un processo di annealing, alla temperatura di 1000°C in flusso di idrogeno per 30min, del foglio di rame per completare la rimozione dell'ossido di rame e favorire la cristallizzazione del rame, (iii) un processo di crescita alla temperatura di 1000°C in flusso di CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> per 25 min e (iv) un raffreddamento rapido fino a raggiungimento della temperatura ambiente.

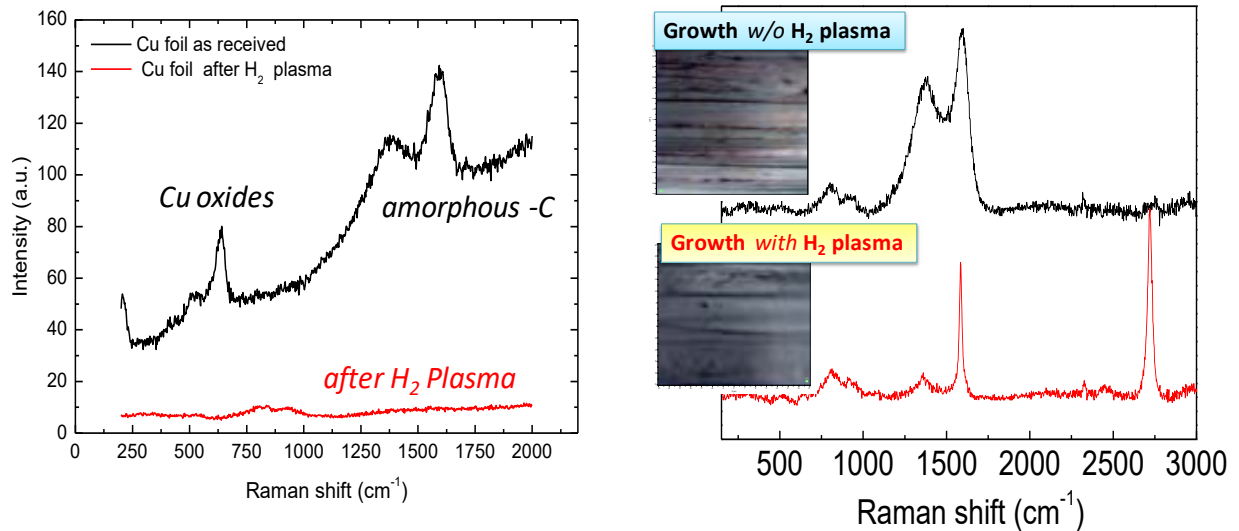


Figura 2. (a) Spettri Raman del foglio di rame commerciale prima e dopo trattamento con plasma di idrogeno. Si evidenziano la presenza di ossidi di rame e delle contaminazioni carboniose. (b) Spettri Raman e relative foto di microscopia ottica (60 $\mu\text{m}$  x 70 $\mu\text{m}$ ) del grafene cresciuto su rame senza e con processo di “cleaning” con plasma di idrogeno. Si evidenzia una perfetta crescita di grafene monolayer su tutta la superficie di rame a seguito del processo di plasma-cleaning” mentre in assenza la superficie mostra ampie zone ricoperte da residui carboniosi/grafitici.

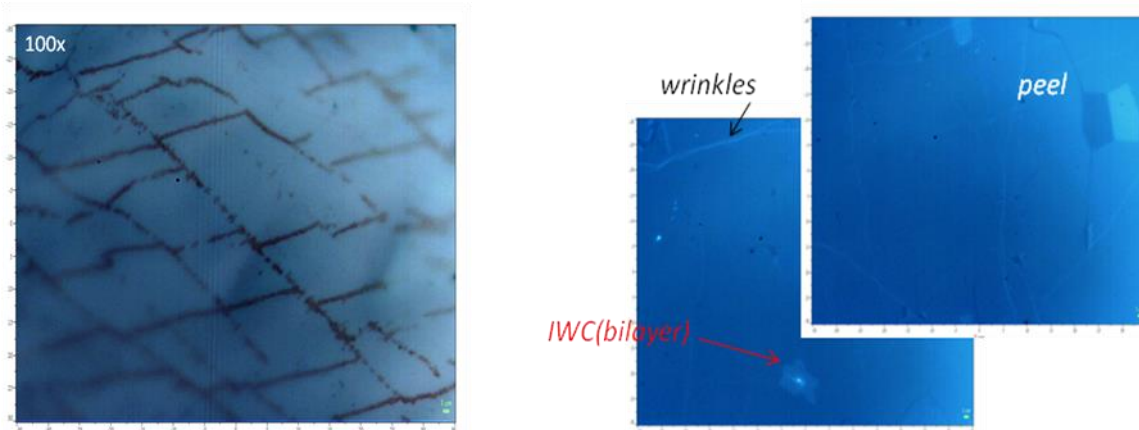


Figura 3. Microscopie ottiche (a) del foglio di rame ricoperto di grafene. Si evidenziano i “grain boundaries” delle isole (flave) di grafene con dimensioni nell’intervallo 100÷400  $\mu\text{m}^2$  e (b) grafene trasferito su vetro con in evidenza la bassa densità di pieghe (wrinkles), bilayers (IWC, Inverted Wedding Cakes) e di fratture e buchi. Il grafene è cresciuto su rame pretrattato con plasma di idrogeno.

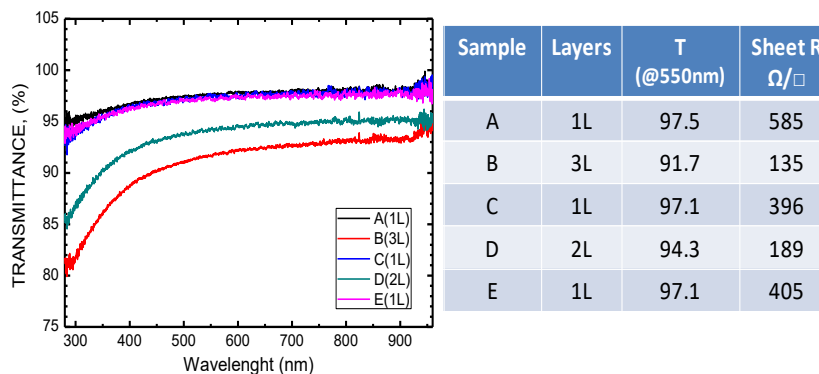
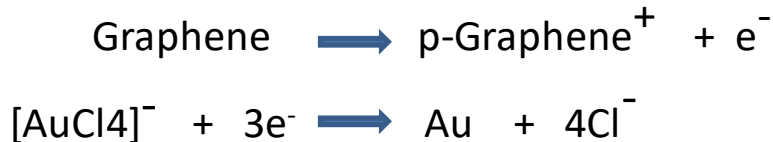


Figura 4. Trasmittanza ottica e sheet resistance di campioni di grafene depositati con metodologia CVD assistita da pretrattamento di “cleaning” plasmico chimico. I valori di trasmittanza a 550 nm e di sheet resistance dimostrano la efficacia della procedura di crescita a 4-fasi

**2. Utilizzo di diverse procedure di drogaggio**

Tali procedure consentono di ridurre la “sheet resistance” in condizioni di alta trasparenza ottica.

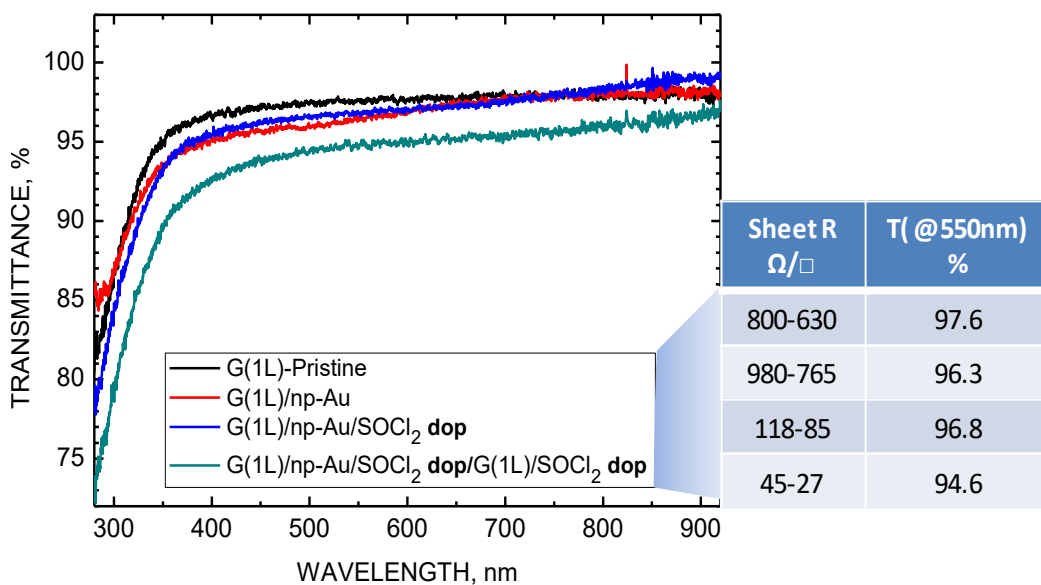
La metodologia di doping di tipo p del grafene, sia singolo strato che multistrato, con un processo di funzionalizzazione covalente del grafene, che fa uso di cloruro di tionile (SOCl<sub>2</sub>), è stato implementato con un processo di doping non covalente che fa uso di nano particelle di oro. E’ ben noto che il doping con cloruro aurico (AuCl<sub>3</sub>•HCl), consente attraverso un trasferimento di carica di ottenere grafene di tipo p con bassi valori di sheet resistance [2]. Dal punto di vista elettrochimico il meccanismo, nello schema seguente, è del tipo redox: il cloruro aurico si riduce a oro metallico mentre il grafene si ossida con un accumulo di cariche positive (p-doping).



**Schema I- Doping di tipo p- del grafene per trasferimento di carica attraverso un processo redox. Il grafene si ossida (p-doping) trasferendo elettroni al cloruro aurico con conseguente riduzione a oro metallico.**

La metodologia, consiste nella deposizione, per evaporazione, di uno strato estremamente sottile di oro sotto forma di nano particelle (np-Au) sul grafene. Il layer grafene /np-Au viene successivamente trattato con SOCl<sub>2</sub> con formazione di legami covalenti carbonio-cloro (doping covalente) e contemporanea ossidazione delle np-Au con formazione di ioni Au<sup>3+</sup> il cui forte carattere ossidante implica una ulteriore ossidazione del grafene per trasferimento di carica come descritto nello schema I.

I dati relativi al doping sinergico covalente/non-covalente sono riportati in Figura 5 in termini di trasmittanza ottica e di sheet resistance. In Figura 6 sono riportati i valori di trasmittanza e sheet resistance a confronto con i valori di strati di grafene non drogato e drogato in modo covalente.



**Figura 5. Spettri di trasmissione ottica di grafene 1L e 2L drogato con metodologia covalente (SOCl<sub>2</sub> doping) e non covalente (np-Au). In tabella sono riportati i valori di trasmittanza a 550nm e di sheet resistance. I dati sono inseriti per confronto con quelli di semplice doping covalente in Fig. 6.**

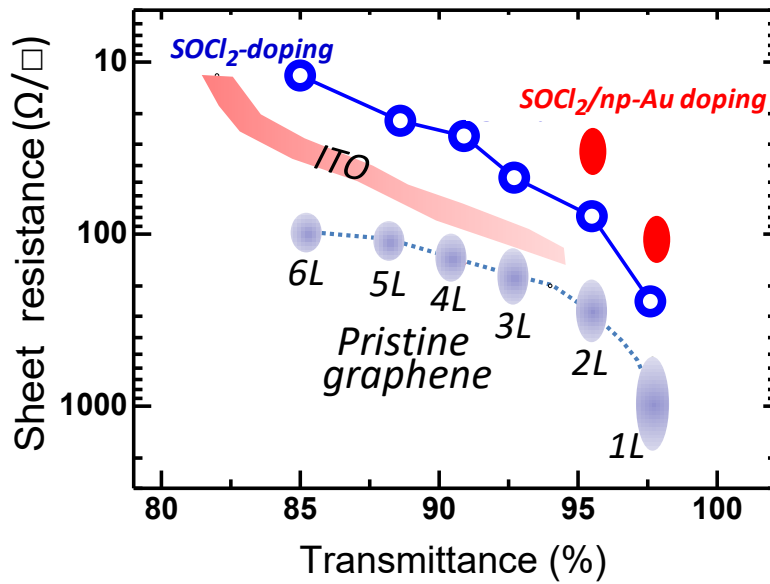


Figura 6. Dati di sheet resistance e trasmittanza ottica per campioni di grafene singolo strato e multistrato (fino a 6 strati) nelle diverse condizioni di non drogato (Pristine graphene) drogati in modo covalente ( $\text{SOCl}_2$ -doping) e drogati con procedura covalente/non-covalente ( $\text{SOCl}_2/\text{np-Au}$  doping). Nel grafico è mostrata la regione in cui si collocano i dati relativi a strati di ITO. E' evidente la forte diminuzione della sheet resistance ottenuta con la procedura sinergica covalente/non-covalente: il bilayer, con una trasparenza del 95%, ha una sheet resistance equivalente a quella che si ottiene con un film di ITO con una trasparenza di circa 85%

**3. Funzionalizzazione via plasma di grafene.** Sono stati effettuati preliminari esperimenti sul controllo delle proprietà di trasporto del grafene a seguito di processi di idrogenazione via plasma [3]. Il trattamento è stato effettuato in un reattore plasmico chimico tipo parallel-plate a radiofrequenza (13 MHz) in condizione di modulazione a 100KHz allo scopo di evitare il danneggiamento dello strato a causa del bombardamento ionico. In figura 7 sono riportati gli spettri Raman di un singolo strato sottoposto a diversi tempi di idrogenazione: si evince un perfetto controllo del processo e conseguentemente delle proprietà del grafene. Il processo plasmico chimico sarà esteso anche a plasmi di azoto.

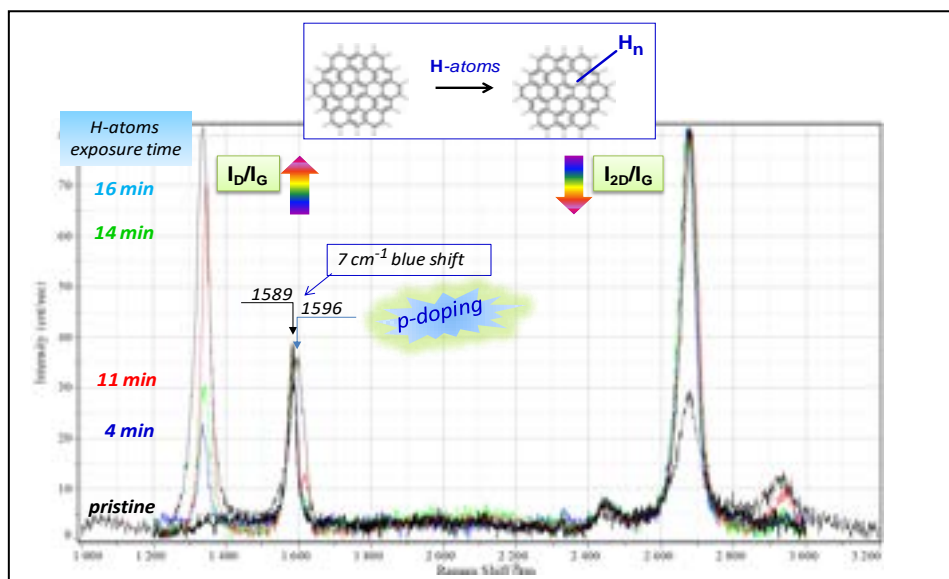


Figura 7. Spettri Raman di grafene singolo strato sottoposto a trattamento di idrogenazione plasmochimica in condizioni di modulazione. Lo shift del picco G a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  è rappresentativo di un doping di tipo p così come la variazione dei rapporti  $I_D/I_G$  e  $I_{2D}/I_G$ .

## 2.2 Applicazione dei film di grafene sviluppati in celle solari

I film di grafene sviluppati sono stati integrati in celle solari ad eterogiunzione basate sia su silicio cristallino di tipo p che su silicio cristallino di tipo n. Su silicio cristallino con drogaggio p la struttura è del tipo front Al/AZO/n- $\mu\text{cSiOx/aSi/p-cSi/aSi/p-}\mu\text{cSi/grafene/Al}$  back, mentre su silicio cristallino di tipo n la struttura è del tipo front Al/**grafene**/p- $\mu\text{cSi/aSi/n-cSi/aSi/n-}\mu\text{cSiOx/AZO/Al}$  back.

Per il momento è stato utilizzato grafene non drogato poiché è necessaria una sperimentazione a parte per rendere le procedure di drogaggio del grafene compatibili con la struttura del dispositivo.

Allo scopo di poter effettuare un confronto, sono state realizzate e caratterizzate celle ad eterogiunzione di tipo standard, in cui al posto del grafene c'è il classico TCO utilizzato per questa tipologia di dispositivo e cioè un film di AZO spesso 70 nm. In tutti i dispositivi, sul TCO frontale viene poi depositata una griglia di Al utilizzando una maschera metallica che consente di definire l'area della cella finale pari a  $1\text{cm}^2$ . Per ulteriori dettagli sulle condizioni di realizzazione delle celle si può fare riferimento al report dello scorso anno RdS/2015/289.

In Figura 8 sono riportate le curve densità di corrente-tensione sotto illuminazione dei dispositivi realizzati; sullo stesso grafico vengono riportate, per confronto, le curve relative ai dispositivi che utilizzano l'elettrodo in AZO. Il grafene trasferito è un materiale formato da 4 o 5 strati. La Tabella 1 riassume i parametri calcolati dalle curve di Fig.8.

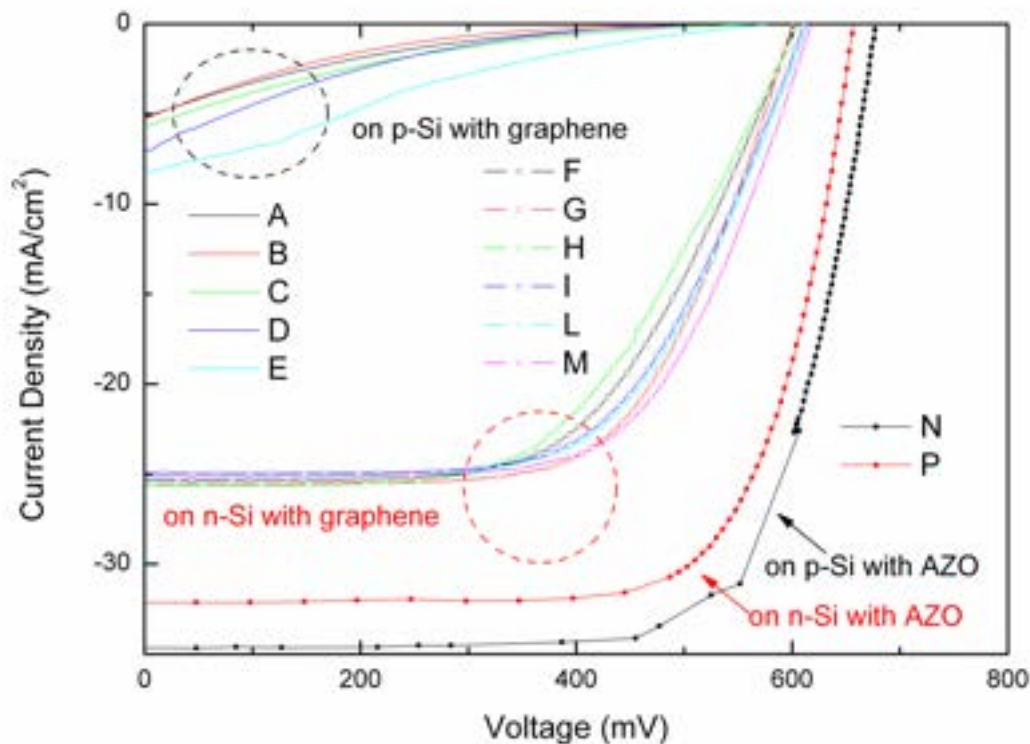
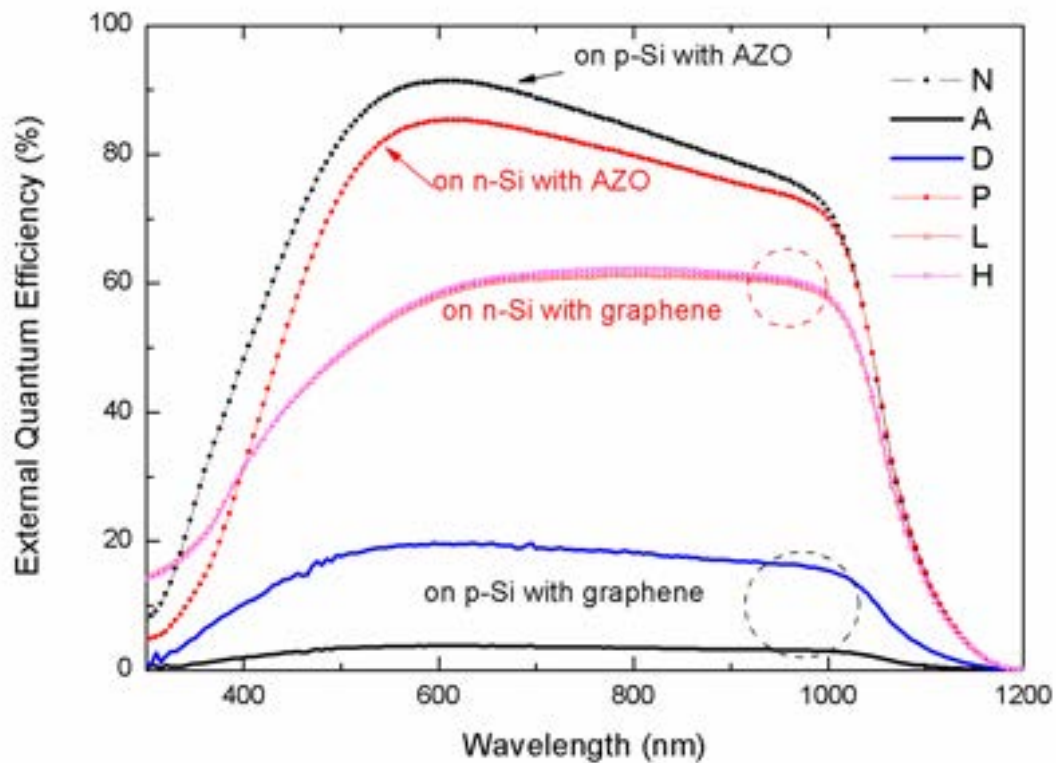


Figura 8. Caratteristiche corrente-tensione sotto illuminazione delle celle solari ad eterogiunzione.

**Tabella 1: parametri elettrici delle celle solari ad eterogiunzione realizzate.**

Struttura dispositivo	Sigla cella	N. strati del grafene	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) (area 1cm <sup>2</sup> )	FF(%)	Eff(%)
front_Al/AZO/n- $\mu$ cSiOx/aSi/p-cSi/aSi/p- $\mu$ cSi/ <b>grafene</b> /Al_back	A	5	527	5.2	13.9	0.38
	B	5	494	5.3	12.9	0.33
	C	5	556	5.7	14.7	0.47
	D	4	532	7.2	14.3	0.55
	E	4	577	8.3	19.6	0.94
front_Al/ <b>grafene</b> /p- $\mu$ cSi/aSi/n-cSi/aSi/n- $\mu$ cSiOx/AZO/Al_back	F	4	603	25.3	58.9	8.98
	G	4	601	25.5	64.0	9.81
	H	4	606	25.6	55.4	8.61
	I	5	612	24.9	61.5	9.38
	L	5	615	25.3	61.1	9.48
	M	5	618	25.1	64.2	9.95
front_Al/AZO/n- $\mu$ cSiOx/aSi/p-cSi/aSi/p- $\mu$ cSi/ <b>AZO</b> /Al_back	N	-	678	34.6	73.1	17.16
front_Al/ <b>AZO</b> /p- $\mu$ cSi/aSi/n-cSi/aSi/n- $\mu$ cSiOx/AZO/Al_back	P	-	657	32.1	72.1	15.21



**Figura 9. Curve di efficienza quantica acquisite in presenza di bias ottico.**

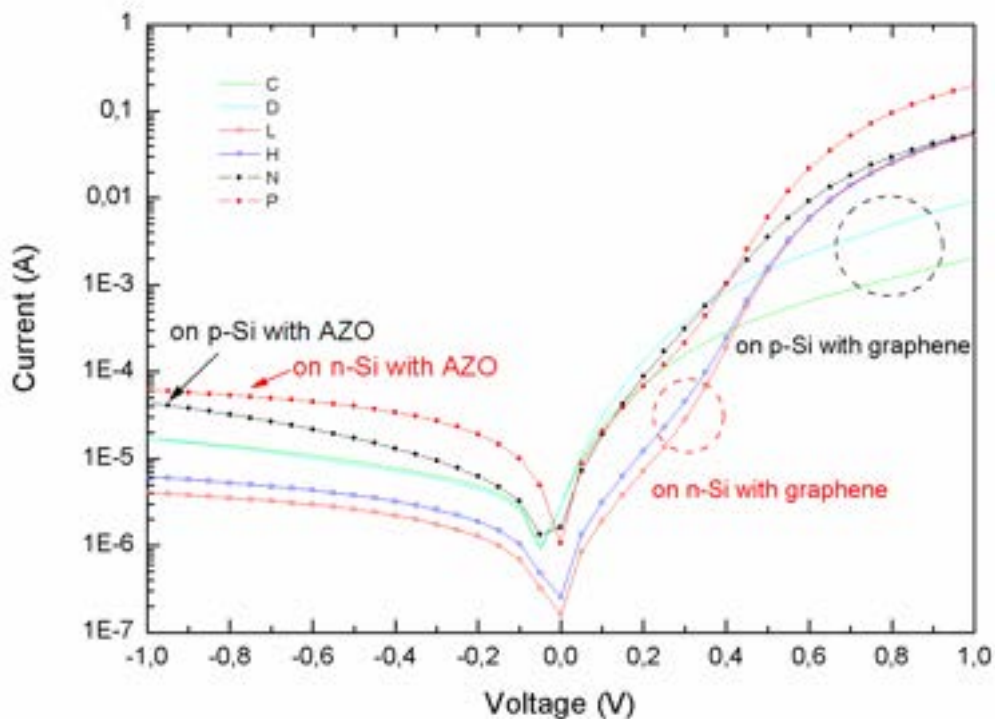


Figura 10. Caratteristiche corrente-tensione al buio delle celle solari ad eterogiunzione.

Le caratteristiche in Figura 8 ed i valori dei parametri riportati in Tabella 1 mostrano per i dispositivi basati su silicio cristallino di tipo n, che quindi utilizzano il grafene sulla parte frontale, valori di  $V_{oc}$  fino a 618 mV e di  $J_{sc}$  (fino a  $25.6 \text{ mA/cm}^2$ ), mentre il valore massimo di efficienza ottenuto è pari a 9.81%. La riduzione di  $V_{oc}$  rilevata nel caso delle celle completate con grafene rispetto a quanto misurato sulla cella standard completata sul front con l'AZO è probabilmente indicativa della necessità di migliorare ulteriormente la qualità dell'interfaccia silicio/grafene. Un lavoro in questo ambito è stato già condotto ed ha permesso di migliorare le prestazioni delle celle col grafene rispetto ai risultati discussi nella scorsa annualità, ma evidentemente tale lavoro non è ancora sufficiente per ottenere prestazioni confrontabili o addirittura migliori di quelle ottenibili con TCO di tipo standard.

Le curve di EQE di Figura 9 confermano il buon funzionamento dei dispositivi realizzati su silicio n e sono in linea con i valori attesi per questa tipologia di dispositivo. I dispositivi su silicio n che utilizzano grafene sulla parte frontale hanno, rispetto a quelli che utilizzano AZO, valori inferiori di corrente di corto circuito (e quindi anche valori di EQE più bassi) in quanto l'AZO funziona anche da antiriflesso sui dispositivi. Per ottenere dispositivi con  $J_{sc}$  maggiori si dovrebbe depositare un opportuno antiriflesso sulle celle con grafene.

Per quanto riguarda invece i test realizzati su wafer di tipo p, i parametri elettrici ottenuti per i dispositivi con grafene sono, al momento, molto inferiori rispetto a quelli che utilizzano AZO: ciò è molto probabilmente dovuto ad un non corretto allineamento delle bande dei diversi strati del dispositivo ed alla qualità delle regioni di interfaccia tra il grafene e gli strati con cui esso viene a contatto. Le EQE ottenute per i dispositivi basati su silicio p, ne confermano il cattivo funzionamento.

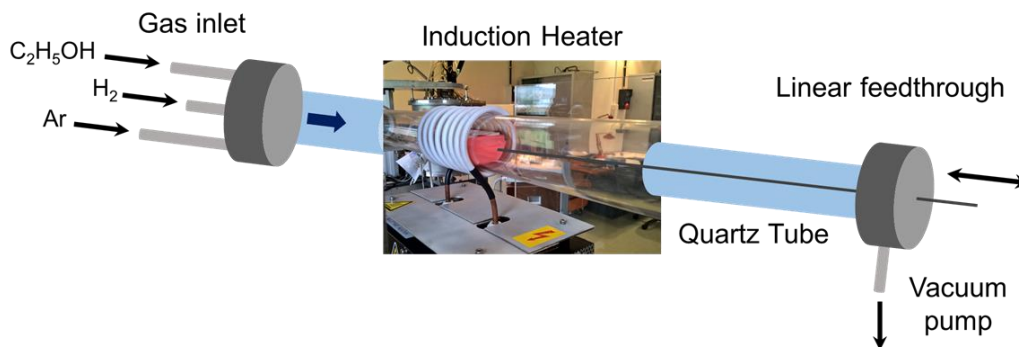
Per quanto riguarda le caratteristiche corrente-tensione al buio mostrate in Fig. 10 è da notare che le celle su silicio n con grafene hanno un comportamento di tipo rettificante, un ottimo rapporto tra corrente diretta ed inversa e mostrano correnti di ricombinazioni basse. Le caratteristiche corrente-tensione al buio delle celle realizzate su silicio p, pur mostrando un comportamento rettificante, hanno un rapporto tra corrente diretta ed inversa basso ed un'elevata influenza della resistenza serie (visibile principalmente nell'andamento della corrente diretta alle tensioni più alte) che condiziona anche l'efficienza finale dei dispositivi.

### 3 Attività sulla crescita di grafene CVD altamente conduttivo ed applicazione per celle fotovoltaiche di tipo Schottky grafene/silicio.

Nel corso dell'attività è stato implementato, presso i laboratori dell'ENEA di Casaccia, un nuovo sistema di deposizione di grafene altamente innovativo. I sistemi tradizionali consistono di fornaci tubolari che scaldano camere di reazione e deposizione costituite da tubi di quarzo. In questi sistemi l'intera camera di reazione contenente gli apparati di deposizione viene riscaldata ad alta temperatura. Per il grafene le temperature tipiche di crescita sono di 1000°C e superiori.

Questi apparati sperimentali presentano di conseguenza degli inconvenienti: 1) non si può superare la temperatura operativa del quarzo (ovvero ossido di silicio vetroso o *fused silica*). 2) Le camere in quarzo a lungo andare possono essere sorgente di inquinamento in presenza dei vapori di rame che si producono durante la crescita CVD del grafene.

Il sistema che è stato realizzato dalla ditta IONVAC PROCESS S.r.l. su disegno ENEA, consiste invece in una camera di reazione fredda, dotata di guarnizioni da alto vuoto, e di un sistema di riscaldamento ad induzione elettromagnetica, che permette di riscaldare rapidamente la zona ove avviene la crescita del grafene. All'interno della camera tubolare è infatti posto un suscettore di grafite su cui vengono riscaldati i substrati su cui si desidera effettuare la crescita del grafene.



**Figura 11. Schema del sistema di deposizione. Il suscettore nell'immagine centrale è qui mantenuto alla temperatura di 1000°C.**

Il sistema ha operato da subito secondo le specifiche permettendo la crescita di grafene sia di tipo multistrato sia monostrato di alta qualità. Per quanto riguarda il suo impiego nelle celle fotovoltaiche di tipo Schottky, l'obiettivo è quello di crescere grafene multistrato con una bassa resistenza di superficie per aumentare l'efficienza di raccolta delle cariche che si generano alla giunzione grafene silicio ed aumentare quindi l'efficienza.

Le celle di tipo Schottky, al di là di un possibile impiego in pannelli fotovoltaici per la raccolta di energia, sono interessanti perché permettono una effettiva verifica delle prestazioni del grafene come materiale. Da una lato la loro geometria le rende dei sistemi di semplice fabbricazione, dall'altro le proprietà e la tecnologia del silicio sono ben note e permettono quindi una effettiva qualificazione del grafene come materiale per l'energia.

La qualità della produzione di grafene è attestata dagli spettri Raman che permettono una valutazione quantitativa della difettosità del reticolo grafiteo. In figura 2 è riportato uno spettro Raman del grafene multistrato, in cui è visibile una bassa difettosità reticolare (valutata dal rapporto tra le bande D e G). La resistenza di superficie di questo grafene, dopo il trasferimento su substrato isolante, prima di qualsiasi forma di drogaggio è risultata di circa 300 Ohm sq.

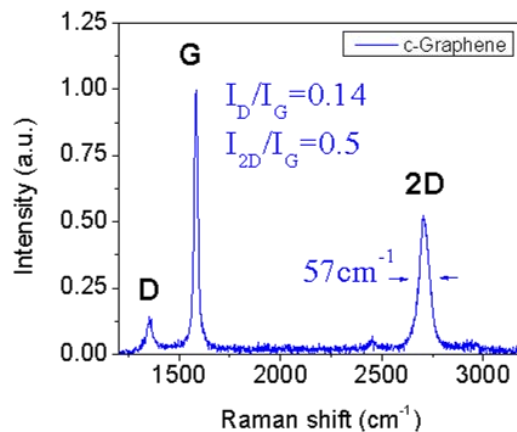


Figura 12. Spettro Raman del grafene prodotto con il nuovo apparato.

Questo tipo di grafene ha portato in maniera riproducibile alla fabbricazione di celle solari di tipo Shottky di alta qualità, mai realizzate prima. Infatti l'efficienza delle celle misurata subito dopo la fabbricazione, ovvero prima del drogaggio e prima della deposizione dello strato antiriflesso è risultata del 5% circa, un risultato mai ottenuto prima.

Infine menzioniamo che con questo tipo di materiale il processo di doping è risultato meno efficace nell'aumentare le prestazioni della cella, rispetto a quanto avveniva in passato con un grafene indubbiamente di peggiore qualità. Riteniamo che il minor numero di difetti e l'elevato spessore giustificano queste differenze e sono al momento allo studio ed in corso di sperimentazione delle strategie di drogaggio specifiche.

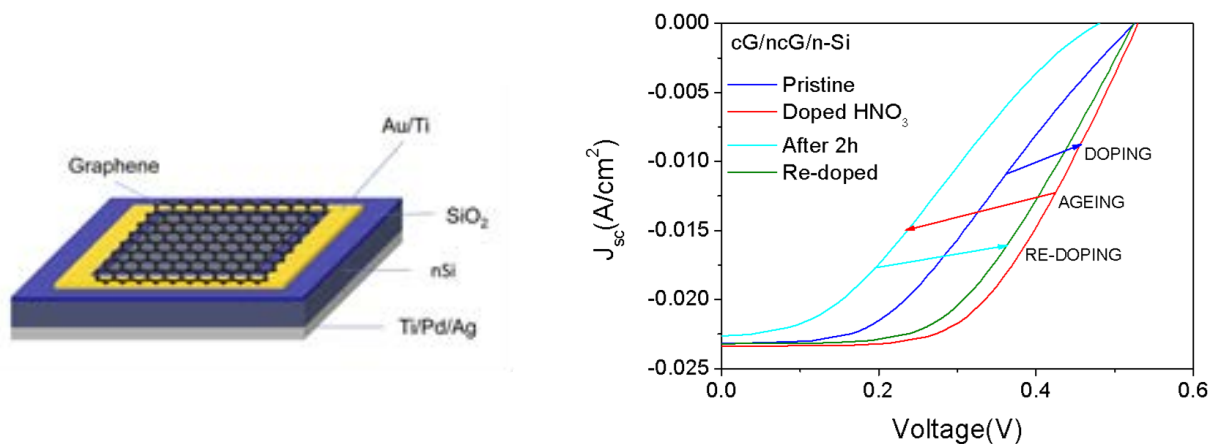


Figura 13. Schema della cella e sue caratteristiche corrente tensione sotto luce (effetto del doping).

Tabella 2. Prestazioni di una cella di prova. Effetto del doping

Process step	$J_{sc}$ (mA/cm²)	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	PCE (%)	$R_{serie}$ ( $\Omega$ )
Pristine	23.1	0.52	39.4	4.8	17.5
Doped HNO <sub>3</sub> 3min	23.3	0.53	54.2	6.7	7.8
After 2h	22.6	0.48	32.7	3.5	32.3
Re-doped HNO <sub>3</sub> 3min	23.2	0.52	50.7	6.2	9.0

In prospettiva il sistema di deposizione permetterà di esplorare la crescita del grafene in una regione dei parametri più vasta di quanto effettuato finora, dato che permette il superamento di alcuni vincoli di processo (compatibilità dei materiali, temperatura di crescita). Si potrà, quindi, ottenere un materiale più cristallino e conduttivo, e su dimensioni maggiori ( $50 \times 100 \text{mm}^2$ ) di quanto finora possibile, oltre alla possibilità di sperimentare con materiali e tecnologie differenti.

## 4 Conclusioni

Nel presente lavoro è stata riportata la sperimentazione riguardante la fabbricazione e la caratterizzazione di film di grafene da integrare in dispositivi fotovoltaici ad eterogiunzione basati su c-Si. Lo scopo è quello di sostituire lo strato finestra di TCO e specificatamente di ossido di zinco drogato alluminio (AZO) usato solitamente.

Una nuova metodologia di crescita a quattro fasi ha consentito di produrre strati di grafene con proprietà morfologiche nettamente migliorate rispetto alla scorsa annualità. E' stato, in tal modo, possibile ottenere un migliore controllo dell'interfaccia grafene/silicio, altro elemento fondamentale da ottimizzare per ottenere miglioramenti nelle prestazioni dei dispositivi.

E' stata inoltre messa a punto una procedura di drogaggio basata sulla combinazione di doping covalente e doping non covalente che ha consentito la riduzione della "sheet resistance" del grafene in condizioni di alta trasparenza ottica.

Film di grafene non drogati a 4 e 5 strati sono stati integrati in celle ad eterogiunzione realizzate sia su silicio cristallino di tipo p che di tipo n. Le caratterizzazioni elettriche effettuate sui dispositivi finiti hanno evidenziato risultati promettenti in particolare per i dispositivi realizzati su silicio cristallino di tipo n, dove il grafene sostituisce l'AZO sulla parte frontale del dispositivo. Non sono state evidenziate grosse differenze di funzionamento delle celle al variare del numero di strati del grafene. Il lavoro futuro riguarderà, principalmente, l'integrazione dei processi di doping del grafene con il processo di fabbricazione delle celle, allo scopo di migliorare le prestazioni dei dispositivi attraverso il tuning della sheet resistance e della funzione lavoro del grafene e un ulteriore lavoro di ottimizzazione dell'interfaccia grafene silicio.

## 5 Riferimenti bibliografici

- [1] S.M. Kim, A. Hsu, Y.H. Lee, M.Dresselhaus<sup>1</sup>, T. Palacios, K.K. Kim and J.Kong. Nanotechnology, 24 365602 (2013).
- [2] K.K. Kim, A. Reina, Y. Shi, H. Park, L.J. Li, Y. H. Lee and J. Kong. Nanotechnology, 21 285205(2010)).
- [3] M. Grande, G. V. Bianco, M. A. Vincenti, D. De Ceglia, P. Capezzuto, V. Petruzzelli, M. Scalora, G. Bruno, and A. D'orazio. Optics Express.24(20) 22789 (2016)

## 6 Abbreviazioni ed acronimi

a-Si:H silicio amorfo idrogenato  
AZO ossido di zinco drogato alluminio, ZnO:Al  
c-Si silicio cristallino  
 $J_{sc}$  densità di corrente di corto circuito  
 $V_{oc}$  tensione di circuito aperto  
EQE External Quantum Efficiency  
c-Si silicio cristallino  
TCO Transparent Conductive Oxide

## 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 particolare 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).