



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di film di grafene e dei processi di trasferimento per celle solari realizzate su wafer di Si testurizzati

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

SVILUPPO DI FILM DI GRAFENE E DEI PROCESSI DI TRASFERIMENTO PER CELLE SOLARI REALIZZATE SU WAFER DI SI TESTURIZZATI

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

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

² ENEA, TERIN FSD DIN

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II 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 LA1.14 - Materiali innovativi: Sviluppo di film di grafene e dei processi di trasferimento per celle solari realizzate su wafer di Si testurizzati

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.....	5
2.1 SINTESI CON TECNOLOGIA CVD DI STRATI DI GRAFENE AD ALTA CONDUCIBILITÀ.	5
2.2 SVILUPPO DI METODOLOGIE PER IL TRASFERIMENTO DEL GRAFENE SU SUPERFICI DI SILICIO TESTURIZZATE	9
3 CONCLUSIONI.....	12
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	13
5 APPENDICE	14

Sommario

L'attività di ricerca svolta sul tema *“Sviluppo ed ottimizzazione di film di grafene e dei processi di trasferimento per applicazioni in celle solari”*, nell'ambito della collaborazione con il Politecnico di Bari, ha riguardato due aspetti: (1) Implementazione del processo di crescita CVD del grafene. E' stata ottimizzata la procedura di crescita del grafene con l'integrazione del processo CVD di crescita sul foglio di rame con processi plasmochimici di pretrattamento con idrogeno e azoto per la formazione di cluster rame-azoto. La sperimentazione ha permesso di produrre grafene contenente azoto sostituzionale (grafitico, pirrolico e piridinico) con proprietà di trasporto modulabili e, in particolare, con una aumentata conducibilità elettrica (Sheet resistance singolo strato 350 Ohm/square). (2) Messa a punto di metodologie di trasferimento del grafene. La sperimentazione ha riguardato sia la ottimizzazione della metodologia “layer-by-layer” di trasferimento con supporto (thermal tape) che la messa a punto di una nuova metodologia (“solution-processed”) senza supporto in grado di trasferire grafene multistrato (4÷6 strati) per realizzare un elettrodo trasparente. Questa metodologia “support-free” è stata sperimentata nel trasferimento di un foglio di 5 strati di grafene sul silicio testurizzato, ottenendo una sheet resistance di 150 Ohm/square. L'attività prosegue con lo sviluppo di procedure di drogaggio e di trasferimento di grafene su substrati anche flessibili per celle solari innovative anche a base organica.

1 Introduzione

L'attività di ricerca svolta dal 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) produrre con tecnologia CVD strati di grafene ad alta conducibilità e (b) sviluppare metodologie idonee al trasferimento dei film conduttori e trasparenti di grafene sui substrati e celle fotovoltaiche tipicamente realizzate all'interno del progetto. Per il primo punto, è stato progettato un esperimento di crescita CVD per la produzione di grafene drogato con azoto con funzionalità utili al fine della riduzione della resistività (sheet resistance). La crescita via CVD di grafene drogato con azoto può essere effettuata con diversi approcci e tuttavia i risultati in letteratura riportano tre principali contorni chimici per l'azoto nel reticolo del grafene: N-grafitico, N-pirrolico e N-piridinico. Con la formazione di azoto piridinico si può favorire la produzione di grafene drogato per buche e, quindi, produrre strati intrinsecamente più conduttivi senza dover ricorrere a processi di drogaggio post crescita. Pertanto, la metodologia di crescita CVD è stata implementata con un processo, preliminare alla crescita, di trattamento del foglio di rame con plasma di azoto allo scopo di integrare nel rame una sorgente di atomi di azoto per la produzione di grafene drogato con azoto. 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 su substrati rugosi o testurizzati, la procedura layer-by-layer è stata implementata con una procedura "solution-processed" in analogia alla metodologia utilizzata nel caso del grafene esfoliato da grafite. In questo caso per i film di grafene, costituiti da una rete casuale di "flakes" di grafene sovrapposti, sono desiderabili "flakes" di dimensioni opportune per ottimizzare il ricoprimento, la interconnessione e quindi la conducibilità e la trasparenza ottica.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi con tecnologia CVD di strati di grafene ad alta conducibilità.

La sintesi di grafene con tecnologia CVD (Chemical Vapor Deposition), a partire da miscele metano e idrogeno, è un processo catalitico che fa uso del rame per la dissociazione del metano a temperature di circa 1000°C. Il grafene singolo strato prodotto con la convenzionale procedura di crescita presenta proprietà di trasparenza ottica e di "sheet resistance" di, rispettivamente, ≈ 97.5 % (trasmissione) e $800 \div 1200 \text{ Ohm}/\square$. Pertanto, 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.

Oggetto del presente studio è la sintesi di grafene drogato con una metodologia di crescita innovativa che sfrutta l'inserimento nel tessuto del reticolo grafitico di atomi di azoto in configurazione idonea per un aumento della conduttività del singolo strato di grafene. Il panorama delle forme funzionali azotate eventualmente presenti nei materiali grafenici drogati con azoto è molto ricco. Nel grafene CVD drogato con azoto, a seconda della procedura di drogaggio, le frazioni di azoto includono N-grafitico, combinato con N-pirrolico e N-piridinico [1,2]. Tra queste configurazioni di legame, N-grafitico induce un effetto di drogaggio di tipo n, mentre N-pirrolico e N-piridinico possono provocare un debole drogaggio di tipo n o di tipo p [3]. Ad oggi, ci sono un certo numero di studi focalizzati sulla crescita del grafene drogato con N mediante processi diretti o post-trattamento (vedi ad esempio rif. [4]), che mostrano la capacità di regolare le proprietà chimiche e fisiche del grafene. Tuttavia, nessuno di loro ha riportato la possibilità che le funzionalità dell'azoto inserite nel piano reticolare di carbonio possano essere modificate per migliorare ulteriormente la

conduttività dello strato. Dal punto di vista chimico, le funzionalità azotate e, in particolare, l'azoto piridinico possono essere un centro reattivo e attivare nuovi centri reattivi negli atomi di carbonio adiacenti ai legami CN funzionalizzati per post reazione come l'ossidazione.

Per quanto riguarda la crescita CVD del grafene drogato con azoto su un foglio di rame, la sfida principale è il controllo delle diverse funzionalità azotate. Nello specifico, per realizzare un aumento del drogaggio di tipo p, occorre minimizzare l'azoto grafítico a favore dell'azoto pirrolico e, meglio ancora, piridinico; questo perché ogni azoto che sostituisce un carbonio grafítico aumenta il numero di elettroni π coniugati, migliorando così la conduttività di tipo n. È importante sottolineare che l'atomo di N-grafítico, come l'atomo di carbonio nel grafene puro, ha una bassa reattività. Tra le diverse metodologie proposte in letteratura abbiamo optato per la crescita CVD su un foglio di rame trattato con plasma di azoto [5]. Dimostriamo che questo approccio consente di ottenere strati di grafene drogati con N con piccole dimensioni dei grani e quindi un'alta densità di bordi di grano, che sono i siti preferiti per l'inclusione di azoto piridinico e pirrolico (in altre parole, i difetti del bordo di grano di grafene non danneggia le proprietà del materiale ma anzi le migliora). Il trattamento post-crescita del grafene drogato con N per realizzare modifiche chimiche nei siti reattivi all'azoto viene eseguito per ossidazione selettiva mediante foto-irradiazione con lampada Xe del campione di N-grafene in aria. La chimica, che coinvolge l'interazione dell'ossigeno singoletto fotocataliticamente attivato su N-grafene, è altamente selettiva verso i siti attivi della piridina lasciando intatte le componenti del reticolo sp^2 . Mostriamo che l'anello piridinico quasi scompare a favore delle strutture piridina N-ossido e piridone, entrambe con un forte effetto p-doping (Figura 1).

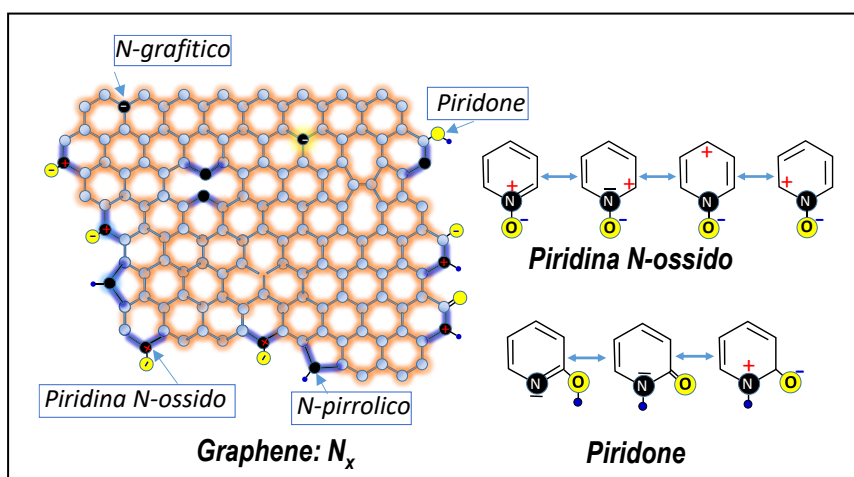


Figura 1. Struttura del grafene drogato con azoto dopo esposizione a lampada allo Xe in aria. Sono evidenziate le funzionalità azotate e le strutture risonanti che concorrono al p-doping del grafene.

La sintesi CVD del grafene drogato con azoto (G:N) è stata effettuata con la integrazione di un processo plasmochimico di nitrurazione (plasma di azoto a 13.56 MHz) del foglio di rame allo scopo di produrre “cluster” di rame nitrurato (CuN_x) quale precursore di atomi di azoto durante la successiva crescita del grafene. Il processo di crescita effettuato su fogli di rame di larga area (10 cm x 10 cm) produce strati di grafene policristallino contenente azoto con dimensioni di grano dell'ordine di $3 \div 6 \mu m$. In figura 2 sono riportate (a) le immagini di microscopia ottica del foglio di rame con il grafene appena depositato e dopo esposizione a acqua ossigenata per evidenziare i “flakes” di grafene; (b) gli spettri XPS del C1s e del N 1s del grafene drogato con azoto e (c) gli spettri Raman registrati per il grafene su rame prima e dopo esposizione ai vapori di acqua ossigenata. L'analisi XPS conferma la presenza significativa di azoto piridinico, seguita da azoto pirrolico; mentre la componente grafítica che tipicamente produce un effetto doping di tipo n risulta minoritaria. Gli spettri Raman mostrano i caratteristici picchi G e 2D del grafene singolo strato con, in particolare, rapporto 2D/G >1.5 e, la presenza di isole “bilayer” (2L) con rapporto 2D/G=1.

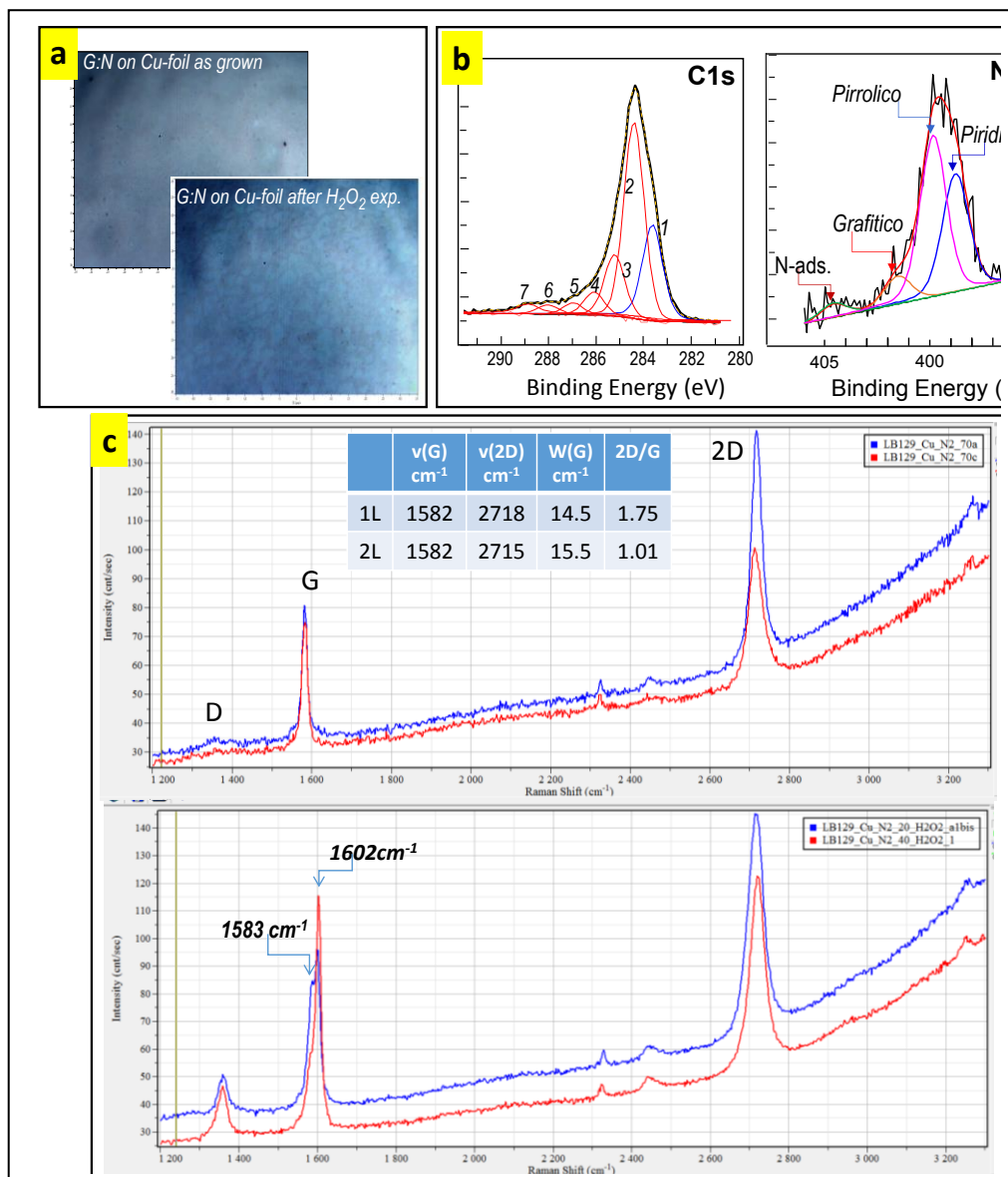


Figura 2. Caratterizzazione del grafene drogato con azoto (G:N) cresciuto su foglio di rame.

(a) Microscopia ottica della superficie del G:N su foglio di rame come cresciuto e dopo esposizione a vapori di acqua ossigenata (H_2O_2). L'attacco ossidativo del rame attraverso i bordi di grano dei «flakes» di grafene mette in evidenza le dimensioni dei singoli cristalli. **(b)** Spettri XPS del C1s e del N1s. La deconvoluzione dello spettro C1s evidenzia la presenza di 7 picchi del carbonio a 283.2 (1), 284.5 (2), 285.5 (3), 286.5 (4), 287.6 (5), 288.9 (6), 290.0 eV (7) correlati al carbonio nelle seguenti configurazioni C nel rame, C-C (sp^2), C-OH, C-O-C/C-N, C=O, O=C-O e picco «shake-up». La deconvoluzione dello spettro N1s evidenzia la presenza delle tre configurazioni di N-Piridinico, N-Pirrolico ed N-Grafico. Si evidenzia la più bassa quantità di azoto grafico e quindi il trascurabile contributo ad un doping di tipo n del grafene. **(c)** Spettri Raman registrati per il grafene su foglio di rame come cresciuto (spettro in alto) e dopo ossidazione per esposizione a vapori di acqua ossigenata, H_2O_2 (spettro in basso). Il grafene su rame, registrato in due diversi punti, mostra i caratteristici picchi G e 2D della struttura del reticolo sp^2 del carbonio. E' importante notare la bassissima intensità del picco D caratteristico della presenza dei difetti sp^3 del carbonio. La linea blu è per lo spettro della regione singolo strato (1L), la linea rossa è lo spettro delle regioni doppio strato (2L) dovute alla presenza dei tipici difetti IWC («Inverted Wedding Cake»). A seguito dell'ossidazione (spettro in basso) si osserva la comparsa del picco D, e quindi una ossidazione del carbonio a sp^3 e, contemporaneamente uno sdoppiamento del picco G con un forte «shift» a più alti numeri d'onda indicativo di un significativo effetto doping [6].

A seguito della ossidazione con vapori di acqua ossigenata, si osserva la presenza di una componente del picco G spostata a più alti numeri d'onda di circa 20 cm^{-1} , significativa di un forte effetto doping. Tuttavia, si osserva la comparsa del picco D e, quindi, un aumento dei difetti sp^3 nel reticolo coniugato- π del grafene con conseguente effetto sulla mobilità dei portatori. Pertanto, è stata ottimizzata una procedura di doping che fa uso della irradiazione con lampada allo Xe. Questa procedura consente, anche grazie alla attività catalitica del grafene, di produrre ossigeno nello stato eccitato di singoletto con capacità ossidativa selettiva nei confronti dell'azoto piridinico.

In **figura 3** sono riportati gli spettri XPS e Raman del grafene singolo strato trasferito su Si/SiO_2 dopo fotoirradiazione con lampada allo Xe.

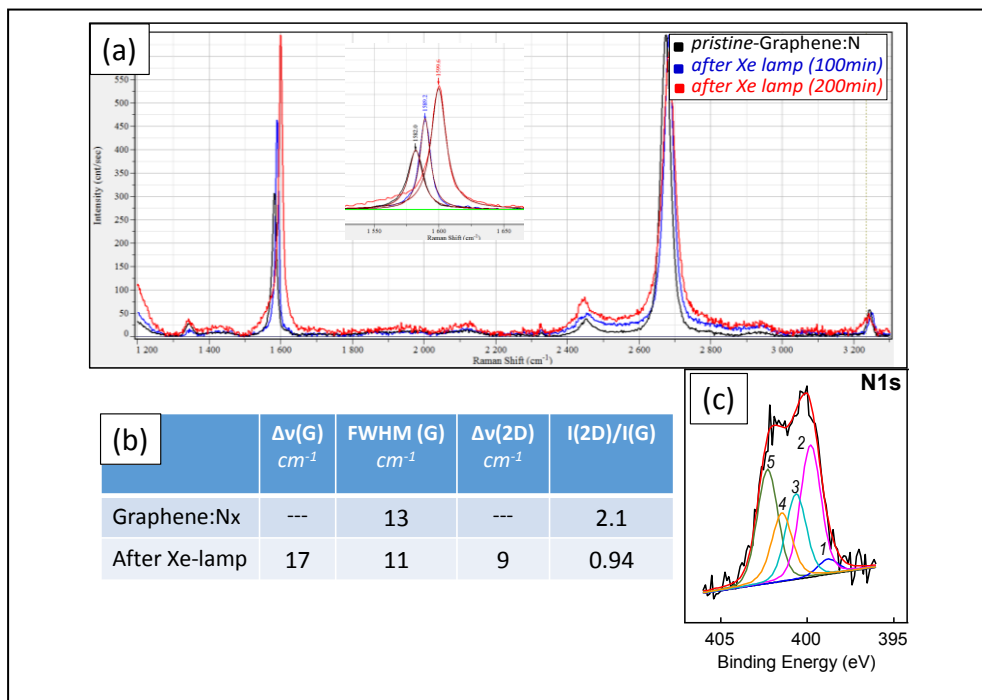


Figura 3. Caratterizzazione del grafene drogato con azoto (G:N) trasferito su Si/SiO_2 e sottoposto a irradiazione con lampada allo Xe. **(a)** Spettri Raman registrati per il grafene singolo strato prima (linea nera) e dopo ossidazione per irradiazione (linea blu e rossa). Importante è la bassa intensità del picco D, a seguito della ossidazione fotochimica, a conferma della selettività del processo ossidativo che non modifica il tessuto sp^2 del grafene. **(b)** Le modifiche ai picchi G e 2D di shift ($\Delta\nu$), larghezza dei picchi (FWHM) e rapporto delle intensità (2D/G) sono il “fingerprint” dell’effetto doping di tipo p ben descritto in [6]. **(c)** Spettro XPS del N1s. La deconvoluzione dello spettro N1s evidenzia la presenza di 5 picchi a 398.8 (1), 399.8 (2), 400.7 (3), 401.5 (4) e 402.3 eV (5) correlati a azoto nelle seguenti configurazioni N-Piridinico, N-Pirrollico ed N-piridone, N-grafitico e N-ossido piridina [7]. Si evidenzia, a seguito della irradiazione (confronto con figura 2), la significativa riduzione del picco di N-piridinico e la comparsa di due nuovi picchi correlati a N-ossido piridina e a N-piridone. Il lieve aumento del picco N-grafitico è dovuto al contributo dello ione piridinico quale forma risonante del piridone.

L'efficacia del doping di tipo p del grafene drogato con atomi di azoto a seguito della foto-ossidazione è stata quantificata con misure di sheet resistance in configurazione Van der Pauw. I dati sono riassunti in **figura 4**. Le misure sono state effettuate sia su singolo strato di grafene che su doppio e triplo strato. Nella stessa figura è riportata la cinetica di foto-ossidazione da cui si evince la significativa riduzione della sheet resistance ($\Delta R/R_0 \approx 40\%$) a seguito della irradiazione. Il processo di ossidazione selettiva applicato al doppio strato e al triplo strato di grafene:N risulta in valori di sheet resistance di circa, rispettivamente, 140 e 100 $\text{Ohm}/\square$, significativamente più bassi confrontati con campioni di grafene non drogati con azoto.

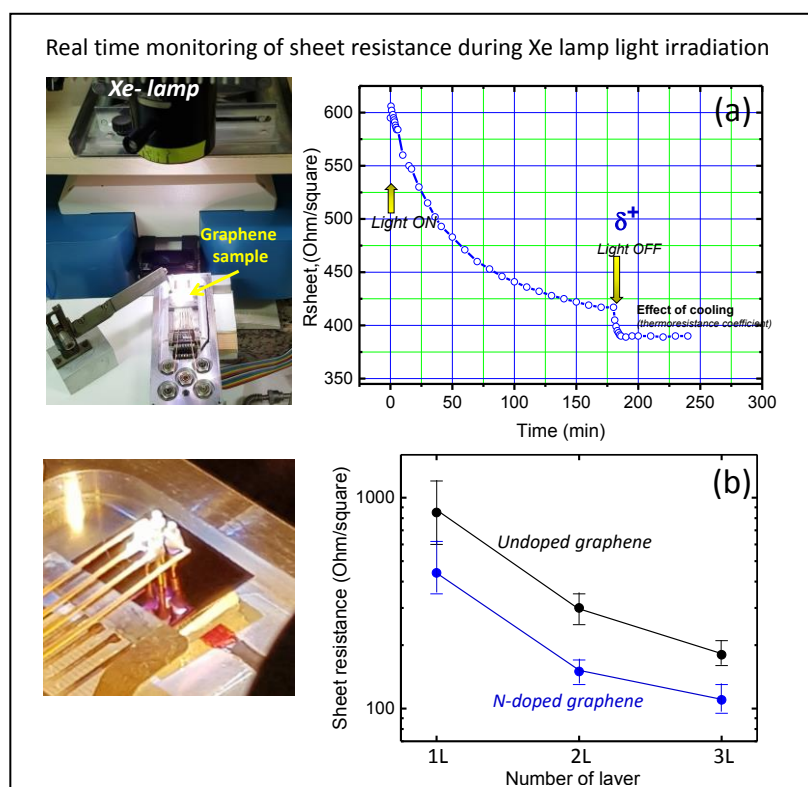


Figura 4. Caratterizzazione elettrica del grafene drogato con azoto (G:N) trasferito su Si/SiO₂ e sottoposto a irradiazione con lampada allo Xe. Le misure sono state effettuate in configurazione Van der Pauw (4-probe) **(a)** Evoluzione della sheet resistance in tempo reale su un campione singolo strato durante la irradiazione. **(b)** Sheet resistance di campioni 1-3 strati di grafene drogato con azoto dopo irradiazione (linea blu). Per confronto sono riportati i dati di grafene non drogato (linea nera).

2.2 Sviluppo di metodologie per il trasferimento del grafene su superfici di silicio testurizzate

L'utilizzo del grafene di alta qualità prodotto con la deposizione chimica da fase vapore (CVD) sulla superficie catalitica del rame richiede una procedura di trasferimento per rimuovere il sottostante substrato metallico e che ne consente l'utilizzo su vari substrati. A tale scopo sono state sviluppate diverse procedure che fanno uso di strati di supporto polimerico. Tra tutti i metodi, il trasferimento di grafene mediante uso di polimetilmetacrilato (PMMA) è quello più popolare per la sua facile applicazione [8-10].

Tuttavia il grafene trasferito usando questo metodo presenta problematiche dovute alla presenza di difetti morfologici (crepe, buchi) e, in modo particolare, di contaminazioni (il PMMA non può essere rimosso completamente con i solventi) che inficiano le proprietà elettriche del grafene e rendono difficile l'impiego nello sviluppo di sistemi multistrato a bassa conduttività [11,12]. Queste problematiche diventano particolarmente importanti nel trasferimento di grafene su substrati particolarmente rugosi così come silicio testurizzato impiegato in dispositivi fotovoltaici [13].

Per questi motivi sono state sviluppate, nei nostri laboratori, due metodologie che utilizzano un nastro adesivo (Thermal Release Tape, TRT) per il grafene che può essere facilmente rilasciato per riscaldamento a seguito dell'azzeramento della forza di adesione. L'uso del TRT è facile, veloce e adatto per il trasferimento di grandi aree. In **figura 5** è schematizzata la procedura di trasferimento del grafene dal foglio di rame al foglio di TRT. Il TRT è stato utilizzato come strato di supporto e vettore per il trasferimento di grafene su vari substrati (vetro, silicio, PET, PI...).

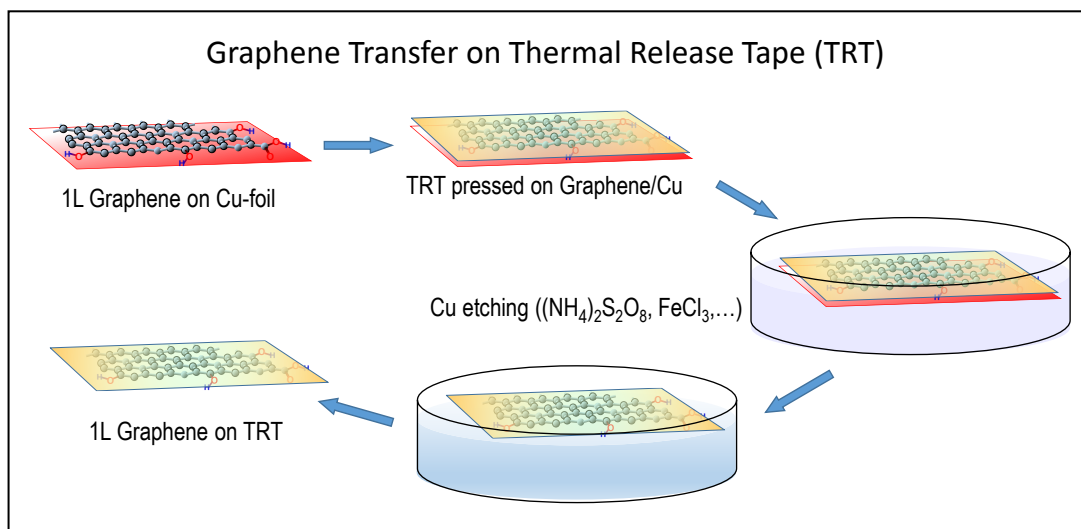


Figura 5. Illustrazione schematica delle diverse fasi per il trasferimento di un singolo strato di grafene CVD su una pellicola adesiva (TRT): (1) rivestimento per pressione del TRT, (2) attacco del rame Cu con soluzione ossidante (ammonio perdisolfato o ferro tricloruro). Il foglio di grafene su TRT viene lavato in acqua distillata e asciugato in aria.

Lo studio dimostra che TRT è un ottimo vettore per il trasferimento “layer-by-layer” del grafene anche con l’integrazione di procedure di doping nella preparazione di strati finestra ad alta conducibilità. Lo schema in **figura 6**, riporta la sequenza delle fasi nella preparazione di un multistrato di grafene.

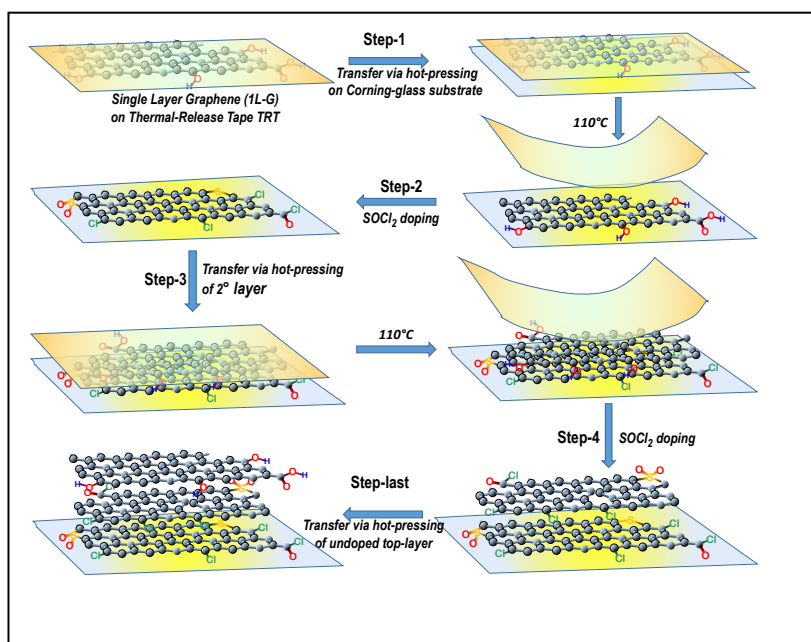


Figura 6. Illustrazione schematica delle diverse fasi per la preparazione con metodologia “layer-by-layer” di un multistrato di grafene ad alta conducibilità su un substrato (vetro Corning) tra cui: trasferimento di grafene su substrato per “hot pressing” con rilascio della pellicola del TRT; (2) drogaggio per via chimica del grafene (cloruro di tionile); (3) trasferimento di un secondo strato di grafene (4) drogaggio e (5) trasferimento di uno strato di copertura di grafene. La procedura è stata utilizzata fino alla preparazione di campioni con 5 strati di grafene con trasparenza 87% (550nm) e “sheet resistance” di 25 Ohm/□ e 90 Ohm/□ rispettivamente, senza e con drogaggio.

Tuttavia, le suddette procedure di trasferimento layer-by-layer con l'impiego di un vettore polimerico (PMMA, TRT, ...) del grafene presentano delle difficoltà quando applicate al trasferimento su substrati che presentano superfici con morfologie particolari quali terrazze, scanalature e rugosità. Abbiamo verificato, così come riportato da altri ricercatori, che il grafene trasferito su tali superfici risulta discontinuo e presenta buchi che ne inficiano le proprietà elettriche di trasporto [14-16]. In particolare, è stato osservato che se una certa regione del grafene non ha un buon contatto con il substrato, quella regione si romperà nella fase di rimozione del TRT. Questa difficoltà del trasferimento del grafene limita l'uso del grafene in molte importanti applicazioni con caratteristiche irregolari nella topologia superficiale così come nel caso di substrati di silicio testurizzato. Pertanto, abbiamo sviluppato una procedura che non comporta l'impiego di alcun supporto polimerico nella procedura di trasferimento. La metodologia "support-free" è illustrata in figura 7. E' evidente che per avere il grafene da trasferire con successo su substrati rugosi con zone di rottura minime, un buon contatto conforme è essenziale. Per questo motivo è necessario mantenere buone proprietà meccaniche (flessibilità) dello strato di grafene nella preparazione del grafene multistrato su foglio di rame.

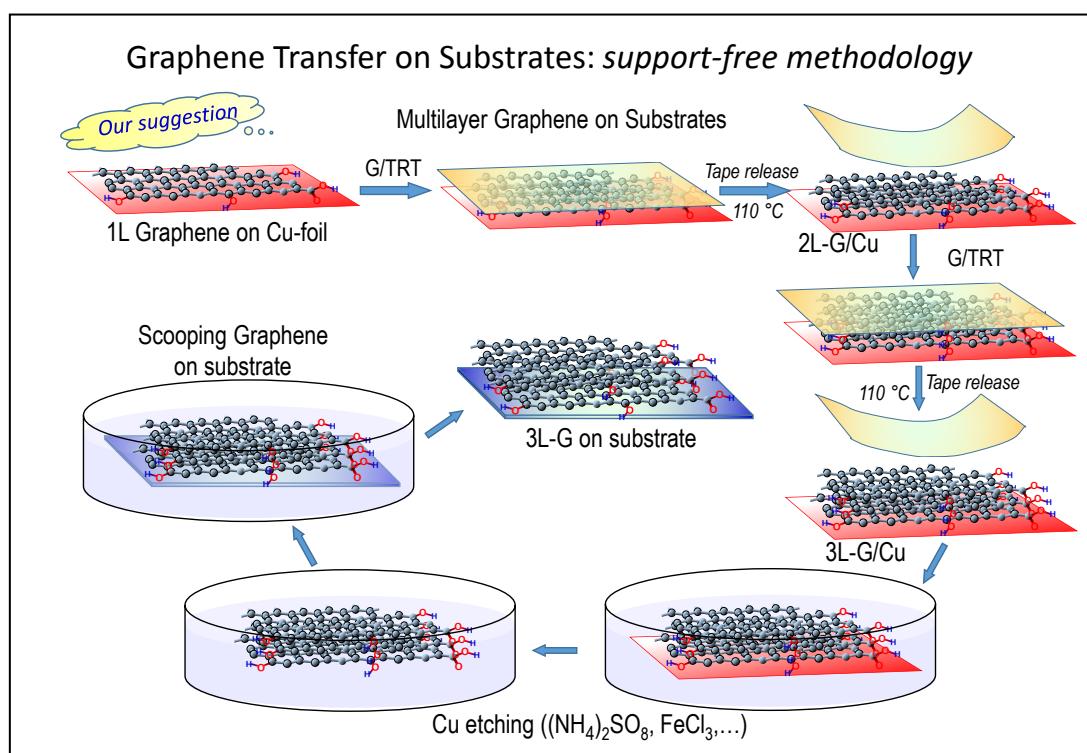


Figura 7. Illustrazione schematica della metodologia "support-free" per il trasferimento di un multistrato di grafene (3L in figura). Il trasferimento layer-by-layer viene effettuato direttamente su foglio di rame prima dell'attacco ossidativo (solubilizzazione) del rame. La procedura per via umida di trasferimento del multistrato sul substrato viene effettuata con una procedura di raccolta ("scooping") direttamente dal bagno di acqua distillata.

La metodologia "support-free" è stata applicata nel trasferimento diretto di grafene multistrato su silicio testurizzato ottenendo risultati ottimali per l'impiego in celle fotovoltaiche testurizzate. In **figura 8** sono riassunti i risultati relativi al trasferimento di un multistrato (5-layer) di grafene su silicio testurizzato.

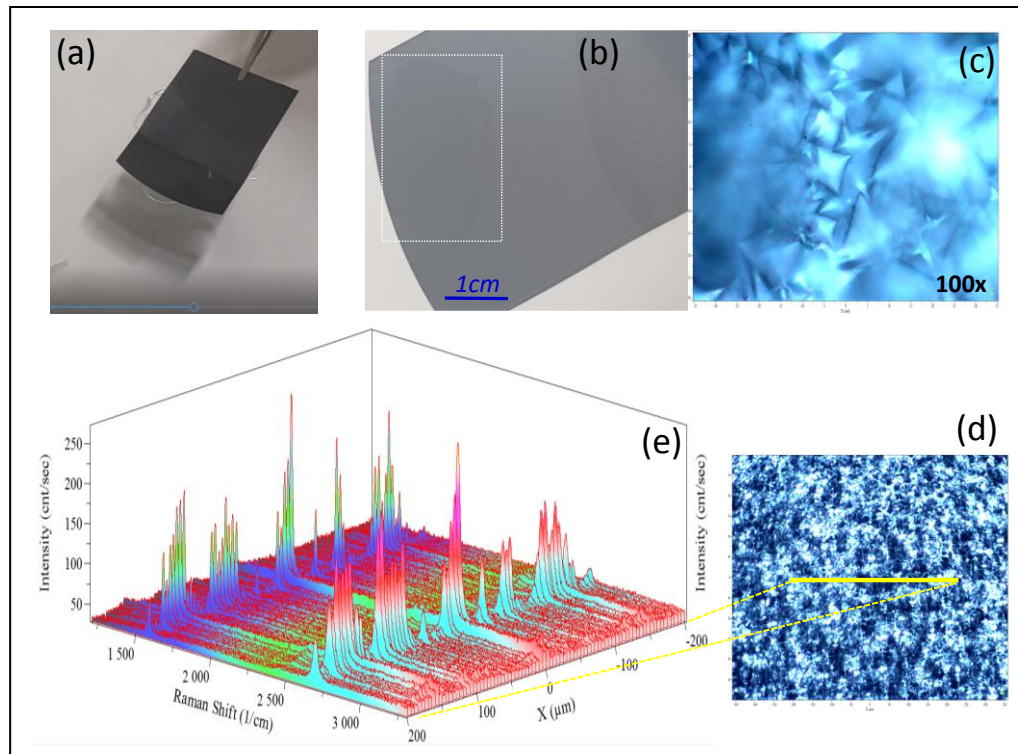


Figura 8. Fotografie e caratterizzazione Raman del campione di grafene 5 strati trasferito su substrato di silicio testurizzato (a) operazione di “scooping” del foglio di grafene 5-strati dal bagno di lavaggio. (b) wafer di silicio testurizzato con indicazione dell’area ricoperta con il grafene; (c) microscopia ottica della morfologia superficiale. (d) microscopia ottica con evidenziata la linea di scansione Raman di 400 μm; (e) mappa Raman nella scansione lineare; L’alternarsi delle intensità dei picchi si correla alla tessitura superficiale del wafer.

La caratterizzazione elettrica effettuata sul grafene 5 strati trasferito sul wafer testurizzato ha confermato la continuità dello strato con una sheet resistance di 150 Ohm/square.

3 Conclusioni

In questo studio riportiamo per la prima volta il grafene drogato con N, cresciuto per CVD, e la sua successiva modificazione chimica per migliorare la conduttività di tipo p, sfruttando la presenza di funzionalità dell'azoto come nuovi siti attivi per reazioni selettive, senza modificare il reticolo sp² del grafene. Sono state descritte e discusse le metodologie (a) di crescita del grafene drogato con atomi di azoto con l'integrazione di un processo plasmochimico (plasma di azoto) di nitrurazione del foglio di rame, preliminare alla crescita e (b) di ossidazione fotochimica (irradiazione con lampada allo Xe) del grafene:N con la modificazione chimica selettiva delle funzionalità azotate. La caratterizzazione del mono e multistrato (2L e 3L) hanno evidenziato una significativa riduzione della “sheet resistance” con valori di circa 100 Ohm/square con una trasparenza ottica del 93% a 550 nm. Queste proprietà lo rendono idoneo in tutte quelle applicazioni laddove viene richiesta una procedura di doping del grafene chimicamente non aggressiva.

Inoltre, per l'utilizzo del grafene su vari substrati, è stato affrontato l'interesse per le tecniche di trasferimento ed è stato sviluppato un metodo “support-free”, in particolare per il trasferimento di grafene su superfici testurizzate di silicio. Infatti, secondo il metodo di trasferimento utilizzato, superfici con particolari morfologie come rugosità, terrazze, o con residui inquinanti possono deteriorare la qualità del grafene. Con la metodologia sviluppata nei nostri laboratori è stato realizzato un trasferimento di un film di 5 strati di grafene non-drogato su silicio testurizzato con una “sheet resistance” di 100 Ohm/square. L'attività proseguirà con l'impiego di strati di grafene:N anche foto-ossidati per il doping di tipo-p.

4 Riferimenti bibliografici

1. M. Rybin et al., "Efficient nitrogen doping of graphene by plasma treatment", *Carbon* 96 (2016), 196-202.
2. J. Moon et al., "One-Step Synthesis of N-doped Graphene Quantum Sheets from Monolayer Graphene by Nitrogen Plasma", *Adv. Mater.* 26 (2014), 3501-3505.
3. S. Chae, "p-Type Doping of Graphene with Cationic Nitrogen", *ACS Appl. Nano Mater.*, 2 (2019), 1350-1355.
4. R. Yadav, C.K. Dixit, "Synthesis, characterization and prospective applications of nitrogen-doped graphene: A short review", *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 2 (2017), 141-149.
5. B. Liu, C.-M. Yang, Z. Liu and C.-S. Lai, "N-Doped Graphene with Low Intrinsic Defect Densities via a Solid Source Doping Technique", *Nanomaterials* 7 (2017), 302-313.
6. A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U.V. Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, A.K. Geim, A.C. Ferrari, A.K. Sood, "Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor", *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 210-215.
7. H. Wang, T. Maiyalagan, and X. Wang, "Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications", *ACS Catal.* 2 (2012), 781-794.
8. Z. Yan, J. Lin, Z. Peng, Z. Sun, Y. Zhu, L. Li, C. Xiang, E. L. Samuel, C. Kittrell, J. M. Tour, "Toward the Synthesis of Wafer-Scale Single-Crystal Graphene on Copper Foils", *ACS Nano*, 6 (2012), 9110-9117;
9. N. Liu, L. Fu, B. Dai, K. Yan, X. Liu, R. Zhao, Y. Zhang, Z. Liu, "Universal Segregation Growth Approach to Wafer-Size Graphene from Non-Noble Metals", *Nano Lett.*, 11 (2011), 297-303.
10. P. Gupta, P. D. Dongare, S. Grover, S. Dubey, H. Mamgai, A. Bhattacharya, M. M. Deshmukh, "A facile process for soak-and-peel delamination of CVD graphene from substrates using water", *Sci. Rep.* 4 (2014), 3882.
11. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils", *Science*, 324 (2009), 1312-1314.
12. M. Jang, T. Q. Trung, J.-H. Jung, B.-Y. Kim, N.-E. Lee, "Improved performance and stability of field-effect transistors with polymeric residue-free graphene channel transferred by gold layer", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014), 4098-4105.
13. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition", *Nano Lett.*, 9 (2009), 30-35.
14. Y.-C. Lin, C. Jin, J.-C. Lee, S.-F. Jen, K. Suenaga, P.-W. Chiu, "Clean Transfer of Graphene for Isolation and Suspension Clean Transfer of Graphene for Isolation and Suspension", *ACS Nano*, 5 (2011), 2362-2368.
15. S. Gorantla, A. Bachmatiuk, J. Hwang, H. A. Alsalman, J. Y. Kwak, T. Seyller, J. Eckert, M. G. Spencere, M. H. Rummeli, "A universal transfer route for graphene", *Nanoscale*, 6 (2014), 889-896.
16. J. W. Suk, A. Kitt, C. W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A. K. Swan, B. B. Goldberg, R. S. Ruoff, "Transfer of CVD-Grown Monolayer Graphene onto Arbitrary Substrates", *ACS Nano*, 27 (2011), 6916-6924

5 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).