

# Ricerca di Sistema elettrico



Processi per la crescita e il drogaggio di film di grafene per  
dispositivi fotovoltaici innovativi (LA1.25)

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



PROCESSI PER LA CRESCITA E IL DROGAGGIO DI FILM DI GRAFENE PER DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI INNOVATIVI (LA1.25)

A. D'Orazio, M. Grande, L. Lancelotti, G. Magno

Dipartimento di Ingegneria Elettrica e dell'Informazione, Politecnico di Bari,

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.1 "Fotovoltaico ad alta efficienza"

Linea di attività: LA1.25

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Politecnico di Bari

Mese inizio previsto: 19

Mese inizio effettivo: 19

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di Collaborazione: "Processi per la crescita e il drogaggio di film di grafene per dispositivi fotovoltaici innovativi"

Responsabile scientifico ENEA: Laura Lancellotti

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Antonella d'Orazio

Si ringraziano la dott.ssa E. Bobeico, il dott. I. Usatii e il dott. G. Nasti per la realizzazione dei dispositivi.

## Indice

1	Risultati attesi .....	4
2	Risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi .....	6
4	Prodotti sviluppati .....	7
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	8
6	Sintesi delle attività svolte .....	9
7	Dettaglio delle attività svolte.....	10
7.1	Crescita e caratterizzazione di grafene drogato .....	10
7.2	Test di applicazione dei film di grafene in dispositivi.....	13
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	15
9	Pubblicazioni scientifiche .....	16
10	Eventi di disseminazione .....	17

## Indice delle figure

Figura 1. Rappresentazione schematica del grafene drogato con N così come preparato e dopo irradiazione luminosa in condizioni ambientali. Le sfere blu rappresentano atomi di azoto. Sono evidenziate le tre diverse configurazioni di legame C-N inserite nel reticolo di grafene. Dopo l'irradiazione luminosa, vengono introdotte due nuove funzionalità: N-ossido di piridina e piridone. Tra le tre diverse forme tautomeriche di piridone, viene sottolineata la separazione di carica netta nello zwitterione piridone così come nell'N-ossido di piridina, risultando così in un forte aumento del drogaggio di tipo-p. .... 11

Figura 2. **(a)** Cinetica della variazione della resistenza ( $R_{sheet}$ ) di un singolo strato G:N su substrato SiO<sub>2</sub>/Si sottoposto a irradiazione in aria con una lampada allo Xe. La resistenza del singolo strato si stabilizza al suo valore più basso dopo circa 3 ore. La diminuzione, non appena la lampada viene spenta, è dovuta al coefficiente termico della resistenza. Lo schema nella figura mostra le fasi di nitrurazione del rame (Cu:N<sub>x</sub>) e crescita del singolo strato di grafene (Grafene:N). **(b)** Dati di resistenza per multistrati di grafene drogato con azoto prima (G:N) e dopo l'irradiazione con lampada allo Xe (Irr-G:N). La linea tratteggiata indica i valori di della resistenza di grafene non drogato (pristine). .... 11

Figura 3. Proprietà elettriche del grafene incontaminato (p-G) e del grafene solforato (G:S) misurate tramite un dispositivo Hall con geometria Van der Pauw (configurazione a 4 sonde). I dati in giallo (stella) fanno riferimento ai campioni di grafene solforato e successivamente drogati con cloruro di tionile (SOCl<sub>2</sub>). .... 12

Fig.4: dispositivi ad eterogiunzione su cui è stato trasferito il grafene allo scopo di essere testato come TCE (CL266) o come HTL (CL271)

Fig.5: curva corrente-tensione sotto luce del dispositivo CL266\_3

## 1 Risultati attesi

Crescita di film di grafene CVD che integrino eteroatomi di N con specifica configurazione chimica per il controllo del tipo (buche o elettroni) e della densità dei portatori maggioritari. Trattamento post-crescita di film di grafene CVD con zolfo per il doping e la sanificazione dei difetti strutturali intrinseci del grafene. Drogaggio con atomi di cloro di film di grafene per la realizzazione di elettrodi trasparenti con bassa sheet resistance ( $< 30 \text{ Ohm/sq}$ ).

Sviluppo di film multistrato di grafene con drogaggio e funzione di lavoro controllati da utilizzare come elettrodi trasparenti e/o strati di trasporto di carica in celle solari innovative.

Integrazione di film di grafene in celle a perovskite o in celle ad eterogiunzione di silicio in collaborazione con ENEA. Le celle saranno realizzate con le geometrie standard utilizzate nei laboratori ENEA e avranno, quindi, aree inferiori al  $\text{cm}^2$  per le celle in perovskite e aree di almeno  $1 \text{ cm}^2$  per le celle in silicio. I parametri fotovoltaici delle celle integranti film di grafene ( $V_{oc}$ , FF,  $J_{sc}$ ) saranno confrontati con quelli delle celle di riferimento, realizzate con i materiali standard in uso, con l'obiettivo di ottenere valori quanto meno paragonabili. L'analisi delle varie architetture di dispositivo sperimentate e delle loro prestazioni consentirà di valutare le potenzialità dell'utilizzo di grafene in dispositivi a base di perovskite o di silicio.

## 2 Risultati ottenuti

L'attività ha prodotto la messa a punto di: 1) un processo di Crescita di film di grafene CVD integranti eteroatomi di N con specifica configurazione chimica per il controllo del tipo (buche o elettroni) e della densità dei portatori maggioritari; 2) un trattamento post-crescita di film di grafene CVD con zolfo per il doping e la sanificazione dei difetti strutturali intrinseci del grafene; 3) Drogaggio con atomi di cloro di film di grafene per la realizzazione di elettrodi trasparenti con bassa sheet resistance ( $< 30 \text{ Ohm/sq}$ ). Tali risultati hanno consentito lo sviluppo di film multistrato di grafene con drogaggio e funzione di lavoro controllati da utilizzare come elettrodi trasparenti e/o strati di trasporto di carica in celle solari innovative.

### 3 Prodotti attesi

Report tecnico-scientifico dal titolo "Processi per la crescita e il drogaggio di film di grafene per dispositivi fotovoltaici innovativi"

## 4 Prodotti sviluppati

Il presente report dal titolo "Processi per la crescita e il drogaggio di film di grafene per dispositivi fotovoltaici innovativi" - RdS\_PTR22-24\_PR1. 1\_LA1.25\_416

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non sono stati riscontrate criticità né scostamenti tecnici/economici rispetto al preventivo.

## 6 Sintesi delle attività svolte

L'attività di ricerca ha riguardato lo sviluppo di tecniche di drogaggio del grafene per la realizzazione di elettrodi ad elevata trasparenza e bassa sheet resistance, da impiegare in dispositivi fotovoltaici basati sia su silicio che su film sottili di perovskite. Sono stati prodotti film di grafene drogato con atomi di azoto con tecnologia CVD di crescita diretta ed è stata sviluppata un drogaggio post-crescita che fa uso dello zolfo quale eteroatomo da inserire nel reticolo del grafene ottenendo una riduzione della sheet resistance di un fattore 4 rispetto al grafene non drogato. Sono state effettuate misure di caratterizzazione chimica-strutturale, misure ottiche per la valutazione della trasparenza e misure elettriche per la valutazione della sheet resistance. La sheet resistance ottenuta per un singolo strato di grafene drogato con azoto e con zolfo è di circa 300 Ohm/□. Sono state realizzati test di integrazione dei film di grafene drogati in celle in silicio ed in perovskite.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

### 7.1 Crescita e caratterizzazione di grafene drogato

L'attività di ricerca ha riguardato prioritariamente la messa a punto e l'ottimizzazione di metodologie innovative per (i) la crescita CVD (Chemical Vapor Deposition) di grafene drogato e per (ii) il trattamento post-crescita di film di grafene per il controllo del tipo (buco o elettroni) e della densità dei portatori di carica maggioritari nel materiale. L'attività è stata finalizzata alla realizzazione di elettrodi in grafene con elevata trasparenza, bassa "sheet resistance" e funzione di lavoro modulabile da integrare in dispositivi fotovoltaici a base di silicio e a base organica/perovskiti.

Crescita di grafene-drogato con tecnologia CVD. È stata ottimizzata la metodologia di crescita catalitica CVD (Chemical Vapor Deposition) di film di grafene su rame [rif.1] allo scopo di produrre strati di grafene drogati a bassa sheet resistance. In particolare, è stata ottimizzata una metodologia di crescita di grafene drogato con azoto e la sua successiva modifica chimica per migliorare la conduttività di tipo p, sfruttando la presenza di funzionalità azotate come nuovi siti attivi per reazioni selettive, senza influenzare il reticolo  $sp^2$  del grafene.

Per quanto riguarda la crescita CVD del grafene drogato con N su foglio di rame, la sfida principale ha riguardato il controllo dell'inserimento delle diverse funzionalità N (grafitica, piridinica e pirrolica). Nello specifico, per realizzare un aumento del drogaggio di tipo p, dobbiamo minimizzare l'azoto grafitico a favore dell'azoto pirrolico e, ancora meglio, piridinico; questo perché ogni azoto che sostituisce un carbonio grafitico aumenta il numero di elettroni  $\pi$  coniugati, migliorando così la conduttività di tipo n. È importante sottolineare che l'atomo N-grafitico, 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 di grafene N-funzionalizzato (grafene:N) tramite atomi di N incorporati nel substrato di Cu e utilizzati come fonte solida di azoto.

La crescita del grafene drogato con azoto avviene in due fasi: la nitrurazione via plasma del foglio di rame (spessore 25  $\mu\text{m}$ ) e la crescita CVD catalitica. Entrambi i processi sono stati eseguiti nello stesso tubo di quarzo (diametro interno 10 cm) dotato di elettrodi esterni accoppiati capacitivamente per il processo di nitrurazione al plasma e forno per la crescita CVD. Il processo di nitrurazione del rame è stato eseguito con plasma di azoto nelle seguenti condizioni: flusso di  $\text{N}_2$  200 sccm, pressione 0,2 torr, potenza rf (13,56 MHz) 250 watt, tempo di esposizione 30 min. Successivamente, la temperatura è stata aumentata a 990 °C in flusso di  $\text{H}_2$  (10 sccm) e di  $\text{CH}_4$  (5 sccm) per un tempo di crescita di 20 min.

Il grafene singolo strato su rame viene trasferito su substrati di interesse (vetro Corning,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) utilizzando la procedura di "thermal release tape" (TRT). Il nastro è stato posizionato sopra il foglio di grafene/rame e pressato dal laminatore. Per la preparazione di substrati con multistrato di graphene (fino a 5 strati) è stata utilizzata la procedura di trasferimento strato per strato.

La caratterizzazione chimica, effettuata con XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) e con spettroscopia Raman, ha confermato che il grafene incorpora atomi di N durante la crescita e contiene "nuove" funzionalità azotate (C-N) senza introdurre difetti C- $sp^3$  significativi nel piano basale C- $sp^2$ . Qui, è importante sottolineare che l'N piridinico e l'N pirrolico si verificano principalmente al confine dei siti di C-vacanze o, ancora di più, al bordo dei grani di grafene. La presenza di azoto piridinico assume importanza poiché, attraverso l'attivazione fotochimica selettiva dell'azoto piridinico a N-ossi piridina e piridone, è possibile aumentare la delocalizzazione di carica positiva sul reticolo C- $sp^2$ . In figura 1 è riportata rappresentazione schematica di un grano cristallino di azoto-grafene (G:N) così come preparato e dopo la foto-

ossidazione aerobica con ossigeno singoletto generato dall'irradiazione con lampada allo Xe. Pertanto, poiché l'azoto piridinico è responsabile dell'attivazione di siti reattivi che portano al doping p+, una maggiore densità di difetti (C-vacanze e piccoli grani) in G:N introdotta durante la crescita consente un maggiore p-doping.

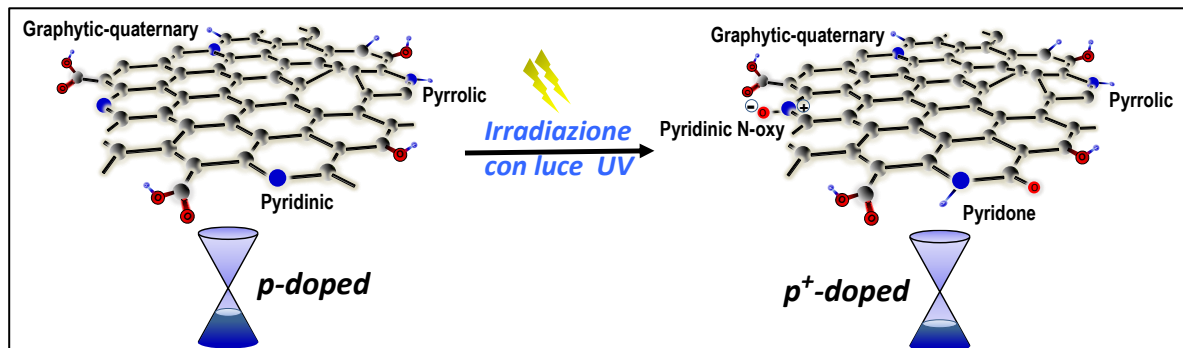


Figura 1. Rappresentazione schematica del grafene drogato con N così come preparato e dopo irradiazione luminosa in condizioni ambientali. Le sfere blu rappresentano atomi di azoto. Sono evidenziate le tre diverse configurazioni di legame C-N inserite nel reticolo di grafene. Dopo l'irradiazione luminosa, vengono introdotte due nuove funzionalità: N-ossido di piridina e piridone. Tra le tre diverse forme tautomeriche di piridone, viene sottolineata la separazione di carica netta nello zwitterione piridone così come nell'N-ossido di piridina, risultando così in un forte aumento del drogaggio di tipo-p.

La foto-irradiazione dei campioni è stata eseguita in condizioni ambientali di laboratorio, in aria utilizzando una lampada allo Xe da 75 watt con emissione di lunghezza d'onda massima a 470 nm. Durante l'irradiazione luminosa, la resistenza del foglio è stata monitorata in tempo reale per garantire il completamento del processo di variazione. In figura 2 sono riportate la cinetica di variazione della "sheet resistance" ( $R_{sheet}$ ) e la variazione della  $R_{sheet}$  di un singolo strato di G:N fino a tre strati (punti blu) senza e con irradiazione luminosa (punti rossi) strato per strato (ogni strato viene irradiato dopo il trasferimento). Più strati di grafene agiscono come resistori paralleli, fornendo così una riduzione nei valori  $R_{sheet}$  misurati con l'aumentare del numero di strati. È importante notare che la resistenza del foglio degli strati di grafene:N, come trasferiti sul vetro Corning, mostra già valori inferiori alla resistenza di campioni di grafene multistrato non drogati con azoto (linea nera tratteggiata).

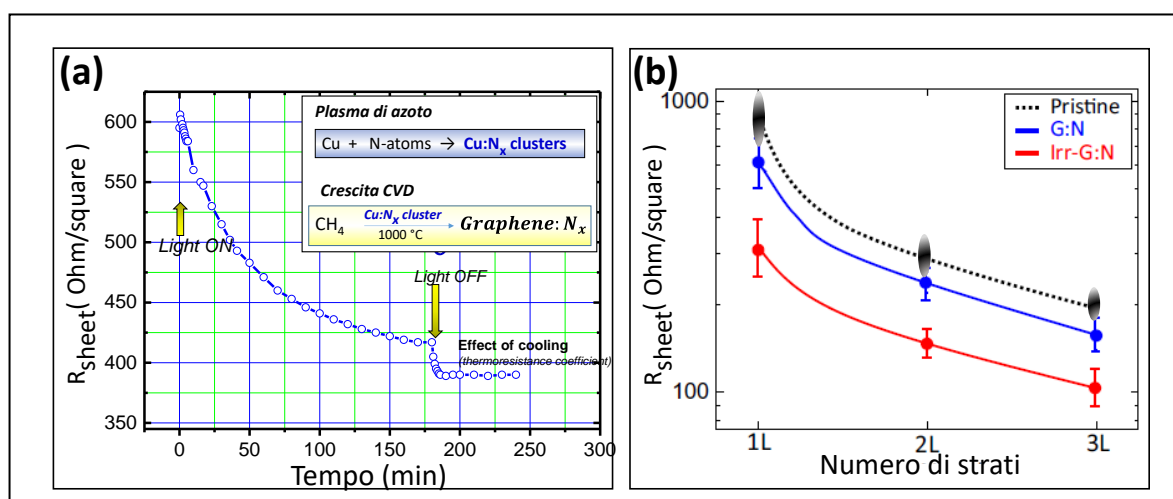


Figura 2. (a) Cinetica della variazione della resistenza ( $R_{sheet}$ ) di un singolo strato G:N su substrato SiO<sub>2</sub>/Si sottoposto a irradiazione in aria con una lampada allo Xe. La resistenza del singolo strato si stabilizza al suo valore più basso dopo circa 3 ore. La diminuzione, non appena la lampada viene spenta, è dovuta al coefficiente termico della resistenza. Lo schema nella figura mostra le fasi di nitrurazione del rame (Cu:N<sub>x</sub>) e crescita del singolo strato di grafene (Grafene:N). (b) Dati di resistenza per multistrati di grafene drogato con azoto prima (G:N) e dopo l'irradiazione con lampada allo Xe (Irr-G:N). La linea tratteggiata indica i valori di della resistenza di grafene non drogato (pristine).

I dati mostrano che gli strati di grafene:N irradiati dalla luce possono fornire valori di resistenza del foglio significativamente bassi a causa dei meccanismi di reazione descritti nella fig. 1. In particolare, la resistenza del grafene drogato con azoto irradiato dalla luce si riduce significativamente e può persino raggiungere un valore di  $100 \Omega/\square$  per un grafene a tre strati.

**Processi post-crescita di film di graphene.** Sono stati investigati trattamenti chimici post-crescita di film di grafene per aumentare la conduttività del materiale attraverso l'aumento della densità dei portatori e della mobilità. In particolare, è stato impiegato un processo di trattamento termico post-crescita con zolfo per la sanificazione dei difetti strutturali intrinseci del materiale che fungono da centri di scattering per i portatori di carica. Per il processo di solforazione termica, il grafene monostrato su substrati di vetro Corning e Si/SiO<sub>2</sub> è stato trattato termicamente in presenza di zolfo (polvere 99,98%) in un reattore batch in acciaio inossidabile. Il processo è stato eseguito in atmosfera inerte di He a una temperatura costante di 230 °C per 2 ore.

Misure di spettroscopia XPS e Raman hanno confermato la ricostruzione dei difetti ai bordi di grano attraverso il doping con zolfo (S) e la formazione di legami C-Sx-C (vulcanizzazione). La caratterizzazione elettrica, attraverso misure di mobilità Hall, su campioni di grafene su substrati Si/SiO<sub>2</sub> mostrano una significativa riduzione della resistenza (sheet resistance in fig.3a) principalmente legata al significativo aumento della mobilità dei portatori maggioritari (fig.3c), laddove la densità dei portatori maggioritari (buche) rimane costante (fig.3b).

Il miglioramento osservato nelle prestazioni elettriche del grafene dopo la solforazione è confermato anche dalla misurazione Hall eseguita su campioni solforati e successivamente trattati con SOCl<sub>2</sub> e il cui spettro Raman mostra un ulteriore effetto drogante. Valori tipici, della resistenza di un singolo strato di grafene solforato e trattato con SOCl<sub>2</sub> (G:S,Cl) mostrano una ulteriormente diminuzione a circa  $300 \text{ Ohm}/\square$ , mantenendo un'elevata mobilità dei portatori (vedere i dati contrassegnati con una stella gialla in Fig.3).

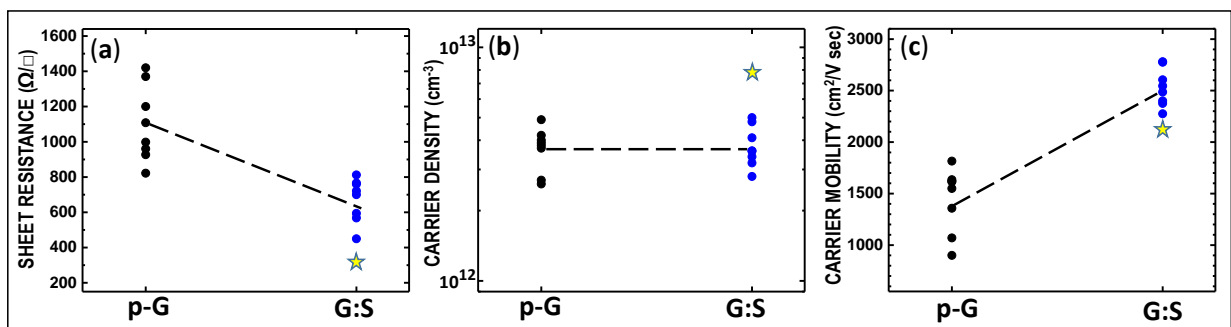


Figura 3. Proprietà elettriche del grafene incontaminato (p-G) e del grafene solforato (G:S) misurate tramite un dispositivo Hall con geometria Van der Pauw (configurazione a 4 sonde). I dati in giallo (stella) fanno riferimento ai campioni di grafene solforato e successivamente drogati con cloruro di tionile (SOCl<sub>2</sub>).

## 7.2 Test di applicazione dei film di grafene in dispositivi

Nell'ambito del progetto, sono stati trasferiti campioni di grafene multistrato drogati su vari substrati quali vetro/ITO e su eterogiunzioni fotovoltaiche basate su silicio.

Film di grafene sono stati trasferiti su celle solari in silicio (SHJ) come prosecuzione delle attività svolte in precedenza che avevano consentito di dimostrare il potenziale utilizzo del grafene come strato TCO indium free. In fig.4 vengono mostrati i dispositivi realizzati e, per ciascuno, è ben visibile l'area dove è stato trasferito il grafene (4 strati).

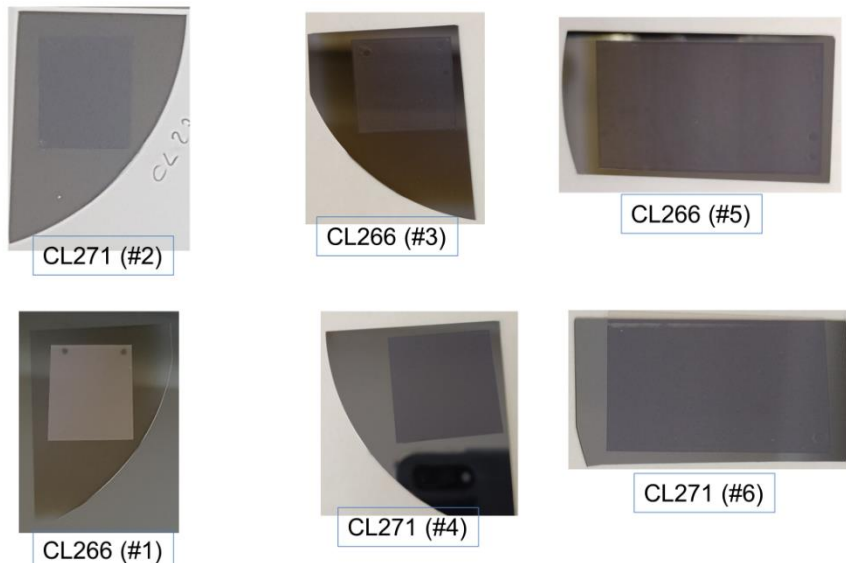


Fig.4: dispositivi ad eterogiunzione basati su silicio su cui è stato trasferito il grafene allo scopo di essere testato come TCE (CL266) o come HTL (CL271)

In particolare:

-I dispositivi siglati CL266 hanno struttura  $p(\text{uc})/i/n\text{Si}/i/n\text{SiO}_x/\text{AZO}/\text{Al}$  e sono stati realizzati allo scopo di testare il grafene come elettrodo trasparente e conduttivo (TCE).

-I dispositivi siglati CL271 hanno struttura  $i/n\text{Si}/i/n\text{SiO}_x/\text{AZO}/\text{Al}$  e sono stati realizzati per testare il grafene come trasportatore di carica positiva (HTL).

Su ciascuna delle strutture mostrate in figura è stata realizzata una griglia metallica. Sono state realizzate tre diverse tipologie di griglia, tutte da  $1\text{ cm}^2$ :

-100 nm Ag tramite evaporazione termica (CL266\_1; CL271\_2)

-100 nm Ag+100nm Al tramite evaporazione termica (CL266\_3; CL271\_4)

-1 $\mu\text{m}$  Al per e-beam (CL266\_5; CL271\_6)

I test sperimentali condotti non hanno tuttavia consentito di migliorare i risultati precedenti.

In Fig.5 è mostrata la curva corrente-tensione sotto luce del dispositivo CL266\_3, che è l'unico a mostrare passaggio di corrente. Le problematiche su tale tipologia di dispositivo sono probabilmente dovute ad una cattiva interfaccia tra grafene e strato p nel caso delle celle 266, dove il grafene dovrebbe funzionare da transparent conductive layer. Nel caso delle celle 271, dove il grafene dovrebbe avere la funzione sia di hole transport layer che di transparent conductive layer, oltre ad una cattiva interfaccia, potrebbe esserci un problema di tuning della workfunction del grafene.

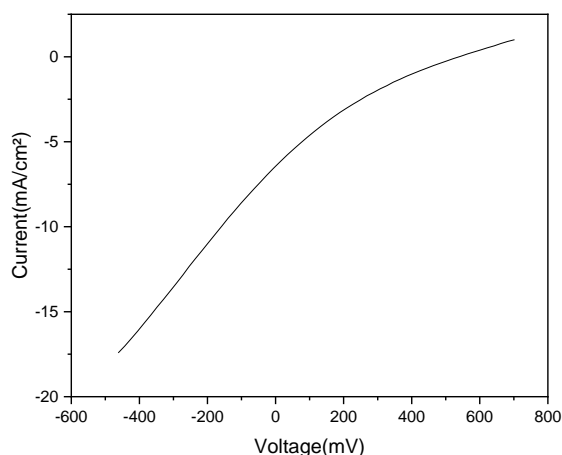


Fig.5: curva corrente-tensione sotto luce del dispositivo CL266\_3

Per quanto riguarda le indagini sul possibile utilizzo di film di grafene in celle in perovskite, è stato condotto uno studio sulla cristallizzazione di perovskite con composizione  $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.15})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$  su strati di grafene depositati su substrati in vetro/ITO. La presenza del grafene, utilizzato per la funzionalizzazione dell'ITO, ha modificato significativamente le proprietà di bagnabilità della superficie, ostacolando la distribuzione omogenea della soluzione precursore durante la fase di spin coating. Questa scarsa bagnabilità ha portato a un ricoprimento incompleto del substrato, compromettendo la cristallizzazione della perovskite e impedendo la formazione di film continui e di qualità sufficiente alla fabbricazione del dispositivo. Per migliorare l'interazione tra la soluzione precursore e la superficie, è stata inizialmente testata la funzionalizzazione del grafene con PFN-Br, una molecola comunemente impiegata come interfaccia nei dispositivi p-i-n a perovskite. Tuttavia, tale approccio non ha prodotto un miglioramento significativo nella morfologia del film. Successivamente, è stata adottata una strategia multilayer, consistente nella deposizione sequenziale di un film di PTAA seguito da uno strato di PFN-Br, configurazione standard nei dispositivi p-i-n. Questa architettura ha consentito di migliorare la bagnabilità della superficie, portando alla formazione di film di perovskite uniformi. Tuttavia, i dispositivi realizzati hanno mostrato un comportamento elettrico fortemente resistivo, indicativo della presenza di numerosi percorsi di shunt che compromettono la raccolta di carica. Questi risultati preliminari suggeriscono che, sebbene sia possibile ottenere una copertura omogenea della perovskite su substrati ITO/grafene, la dinamica di cristallizzazione risulta sensibilmente alterata dalla natura dell'interfaccia. Saranno pertanto necessari ulteriori studi volti all'ottimizzazione dei parametri di deposizione, in particolare durante lo spin coating, per ridurre la formazione di difetti e migliorare la qualità dei film attivi.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non è stata attivata alcuna consulenza

## 9 Pubblicazioni scientifiche

Non ci sono ancora pubblicazioni inerenti alle attività svolte in questa LA

## 10 Eventi di disseminazione

Nessun evento da segnalare