



Ricerca di Sistema elettrico

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

A. D'Orazio, V. Petruzzelli, G. Bruno, L. Lancellotti, E. Bobeico,
I. Usatii, 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'Orazio¹, V. Petruzzelli¹, G. Bruno¹, L. Lancellotti², E. Bobeico², I. Usatii², P. Delli Veneri²

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

²ENEA

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

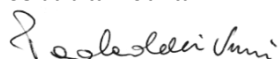
Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: B.1.2 Solare Fotovoltaico Piano Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: 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 2Ottimizzazione 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 ALLE CELLE SOLARI.....	8
CONCLUSIONI.....	12
APPENDICE.....	13

Sommario

L'utilizzo di grafene quale alternativa agli ossidi conduttori trasparenti (TCO) è condizionato dalla possibilità di ottenere un materiale con proprietà ottiche (trasparenza ottica nel visibile) e di trasporto (sheet resistance) confrontabili con quelle dei TCO. L'attività di ricerca svolta nell'ambito della collaborazione tra l'ENEA ed il Politecnico di Bari si pone come obiettivo quello di sostituire l'ossido di zinco drogato con alluminio (AZO) in celle ad eterogiunzione basate su silicio cristallino. Il grafene viene cresciuto su rame con tecnica CVD; il trasferimento del grafene sui substrati e sulle eterostrutture fotovoltaiche viene effettuato con il metodo dry "thermal tape" dopo aver solubilizzato il rame con ammonio persolfato. La qualità del grafene viene valutata con la spettroscopia Raman e con la microscopia ottica. Il controllo delle proprietà di trasporto è effettuato sia utilizzando multistrati di grafene che drogando il grafene per via covalente.

In questa annualità la metodologia di crescita CVD è stata implementata con un processo plasmochimico (plasma di azoto) preliminare alla crescita (before growth) per il trattamento del foglio di rame allo scopo di formare cluster di azoto in grado di rilasciare azoto durante la fase di crescita (sorgente solida di azoto). Le opportune caratterizzazioni effettuate hanno confermato un doping di tipo-p e "sheet resistance" più bassa del grafene non nitrurato. Questa metodologia è alternativa al drogaggio del grafene con cloruro di tionile (SOCl_2). L'attività di quest'anno, relativamente alle celle solari con grafene come TCO, si è svolta essenzialmente secondo i seguenti punti. 1. È stata ripetuta la sperimentazione dello scorso anno su celle realizzate su silicio cristallino di tipo n con emettitore in silicio microcristallino. È stata quindi testata la compatibilità tra il grafene trasferito sullo strato emettitore e la deposizione di un doppio strato antiriflesso realizzato con difluoruro di magnesio e solfuro di zinco (MgF_2/ZnS). 2. È stata ripetuta la sperimentazione su celle realizzate sempre su silicio cristallino di tipo n con emettitore sia in silicio microcristallino che in silicio amorfo.

1 Introduzione

L'attività di ricerca svolta nell'ambito della collaborazione tra l'ENEA ed 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 basate sul silicio cristallino.

Lo studio è proseguito 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 la messa a punto di una procedura per la produzione di grafene nitrurato e la conseguente valutazione delle proprietà di trasporto. La metodologia di crescita CVD è stata implementata con un processo plasmochimico (plasma di azoto) preliminare alla crescita (before growth) per il trattamento del foglio di rame allo scopo di formare cluster di azoto in grado di rilasciare azoto durante la fase di crescita (sorgente solida di azoto). Questa procedura di nitrurazione è stata confrontata con la procedura plasmochimica di nitrurazione effettuata sul grafene dopo la crescita (after growth). Le misure di spettroscopia Raman associate a misure di Van der Pauw e di Field Effect elettronico (eFET) hanno confermato un doping di tipo-p e "sheet resistance" più bassa del grafene non nitrurato. Questa metodologia consente di ottenere grafene drogato a bassa sheet resistance in alternativa alla metodologia che fa uso della chimica del cloruro di tionile (SOCl_2).

La sperimentazione sulle celle solari relativa durante questa annualità è stata focalizzata sulla sperimentazione su celle realizzate su silicio cristallino di tipo n con emettitore in silicio microcristallino e in silicio amorfo. È stata quindi testata la compatibilità tra il grafene trasferito sullo strato emettitore e la deposizione di un doppio strato antiriflesso realizzato con difluoruro di magnesio e solfuro di zinco (MgF_2/ZnS) che ha dato risultati soddisfacenti in termini di miglioramento dell'efficienza quantica del dispositivo.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sviluppo di film di grafene

Il lavoro di crescita del grafene su larga area con tecnologia CVD e la caratterizzazione degli strati anche dopo trasferimento su substrati rigidi è stato indirizzato alla messa a punto di procedure per modificare e controllare la morfologia e difettuosità del grafene e quindi i suoi parametri di trasporto. Il ruolo dei difetti, in particolare dei difetti strutturali, quali vacanze di carbonio, e composizionali quali gruppi ossidrilici (OH), carbossilici (COOH), aldeidici (CHO) ed epossidici (COC) si sono rivelati determinanti per il controllo della sheet resistance del graphene anche a seguito del doping con cloruro di tionile (SOCl_2).

Nel terzo anno di attività, lo studio sulla ottimizzazione di strati di grafene su larga area prodotti con metodologia CVD è proseguito con la messa a punto di una procedura di crescita del grafene integrata con un processo plasmochimico di azoto. L'obiettivo ultimo è quello di integrare azoto nella struttura del grafene con l'ottenimento di grafene nitrurato (G:N). In particolare, con il plasma di azoto "before growth" si ottiene la formazione di cluster di azoto nel foglio di rame (formazione di una sorgente solida di azoto) con successiva integrazione dell'azoto nel grafene senza variazione della componente sp^3 del carbonio. Mentre, la nitrurazione del grafene con un plasma di azoto effettuato dopo la crescita porta a un grafene nitrurato con formazione di legami sp^3 .

In figura 1 sono mostrati: (a) la foto del reattore CVD di crescita del grafene durante la fase di plasma di azoto preliminare alla crescita del grafene, (b) lo schema delle varie fasi del processo di crescita con plasma di azoto "before growth", (c) lo schema di clusterizzazione dell'azoto e successiva crescita di grafene nitrurato, (d) lo spettro di emissione del plasma di azoto con relativa relazione tra intensità di emissione e concentrazione di atomi di azoto.

In figura 2 è mostrato la fotografia di microscopia ottica del grafene nitrurato trasferito su Corning-glass con il relativo spettro Raman. Lo spettro Raman evidenzia l'assenza del picco D a 1350 cm^{-1} , e quindi

l'assenza di difetti associata alla presenza di carbonio-sp³.

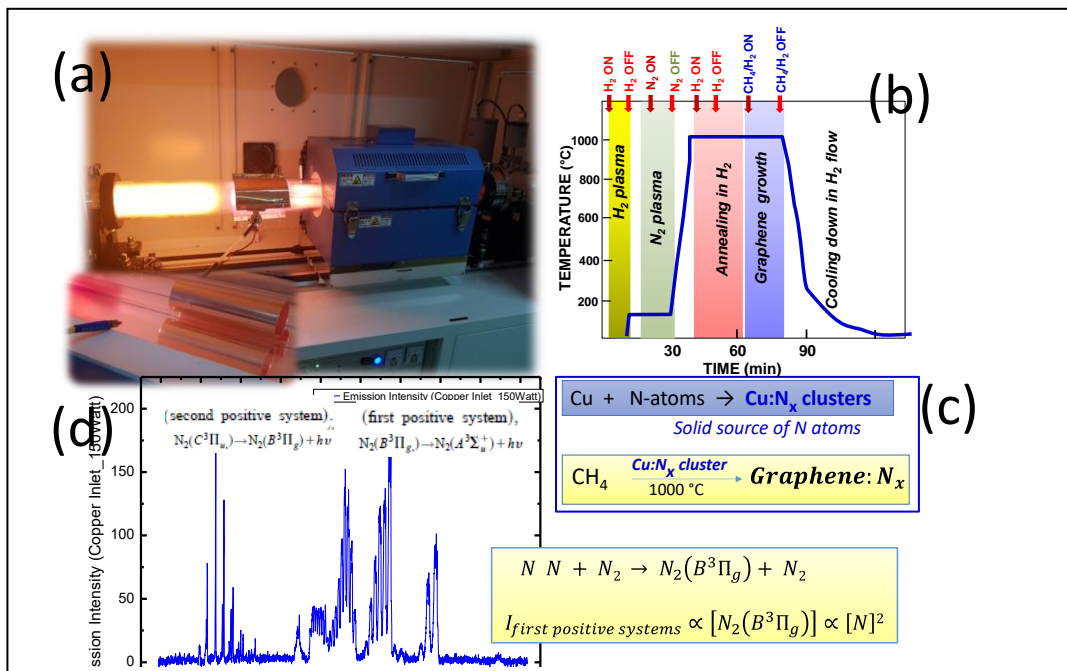


Figura 1. (a) Reattore CVD utilizzato per la crescita di grafene su foglio di rame nella fase di trattamento dei fogli di rame con plasma di azoto; (b) La metodologia di crescita consiste di cinque fasi: (i) un trattamento in plasma di idrogeno per rimuovere i contaminanti organici presenti sul foglio di rame e ridurre l'ossido di rame a rame metallico; (ii) plasma di azoto per la clusterizzazione di azoto nel rame e formazione della sorgente solida (Cu:Nx) di atomi di azoto per il successivo processo di crescita; (iii) 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, (iv) un processo di crescita alla temperatura di 1000°C in flusso di CH₄/H₂ per 25 min e (v) un raffreddamento rapido fino a raggiungimento della temperatura ambiente; (c) schema del processo di crescita di grafene nitrurato (G:Nx); (d) spettro di emissione del plasma di azoto e valutazione della presenza di atomi di azoto utili alla nitrurazione.

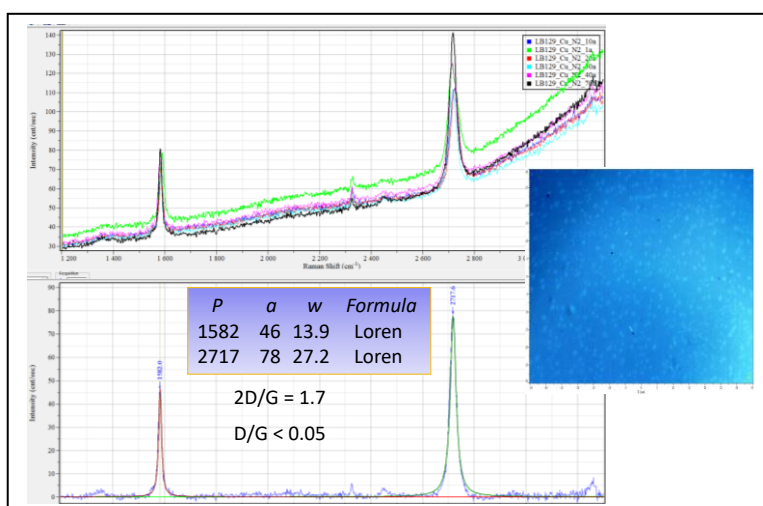


Figura 2. Spettri Raman del grafene nitrurato cresciuto su foglio di rame. Si nota la alta omogeneità su una scansione lineare di 7 cm e quasi assenza del picco D a 1350 cm⁻¹ (D/G<0.05) indice di una bassa difettuosità del grafene. L'immagine di microscopia ottica, del grafene trasferito su Corning-glass, evidenzia la presenza di un aumento della densità di IWC (inverted wedding cake) e quindi di isole a 2-3 strati.

In figura 3 sono riassunti i dati relativi alla nitrurazione plasmochimica dopo la crescita del grafene effettuata su foglio di rame. Le misure Raman effettuate direttamente sul grafene su rame mostrano evidente la presenza del picco D. L'entità del picco D è correlata al tempo di nitrurazione: aumentando il tempo di nitrurazione si osserva un incremento del picco D. Nella figura 3c si evidenzia la correlazione della sheet resistance e del rapporto picco D e picco G (I_D/I_G) per grafene monolayer e bilayer trasferiti su Corning glass e sottoposti a plasma di N_2 per diversi tempi di esposizione: un aumento del picco dei difetti corrisponde ad un aumento della sheet resistance.

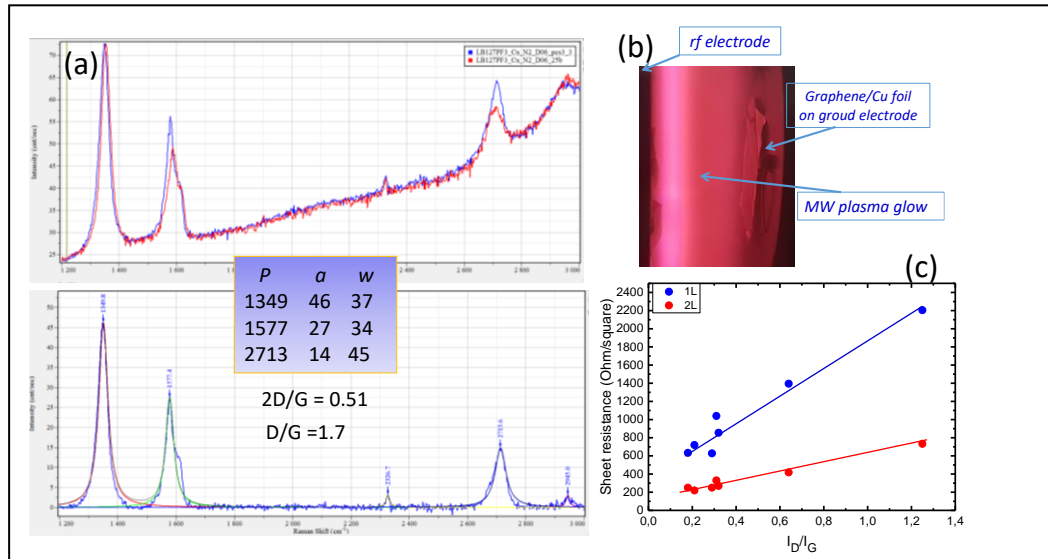


Figura 3. (a) Spettri Raman di grafene su rame dopo trattamento con plasma di azoto. Si evidenzia la presenza del picco D. (b) Foto del bagliore di plasma a radiofrequenza (13.56 MHz) durante il trattamento del grafene in condizioni di plasma modulato (MW). (c) Correlazione della sheet resistance e del rapporto picco D e picco G (I_D/I_G) per grafene monolayer e bilayer trasferiti su Corning glass e sottoposti a plasma di N_2 per diversi tempi di esposizione: un aumento del picco dei difetti corrisponde ad un aumento della sheet resistance.

La metodologia di crescita a cinque fasi, integrata con un plasma di azoto, ha consentito di produrre strati di grafene nitrurato con proprietà morfologiche idonee per il trasferimento su larga area e con conduttività nettamente più alta rispetto agli strati di grafene non nitrurato. In figura 4a si mostrano i dati di “sheet resistance” (R_s) del graphene nitrurato di un monolayer e di un bilayer. E' evidente la diminuzione della R_s sia per il monolayer che del bilayer, con valori che si avvicinano a quelli ottenuti con la procedura di doping del grafene che fa uso di $SOCl_2$. A conferma del doping di tipo p del grafene nitrurato si mostra in fig 4b la curva ambipolare misurata con il field effect elettronico per un grafene pristino e un grafene nitrurato.

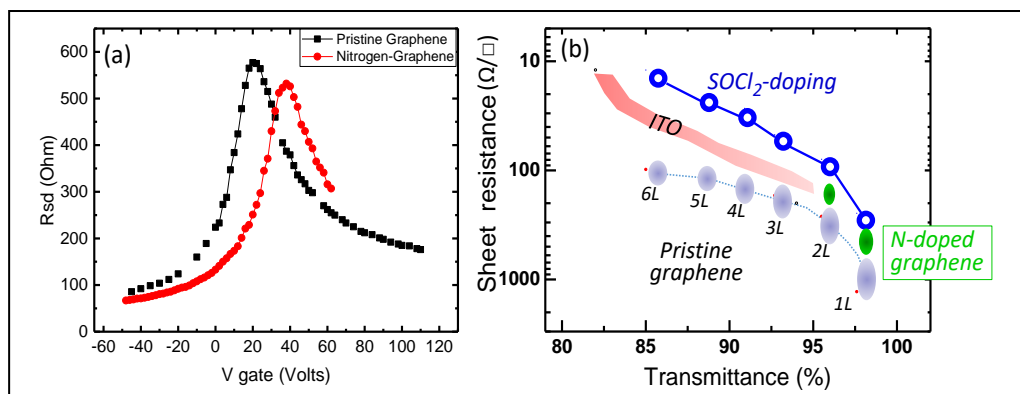


Figura 4. (a) Curva ambipolare, attraverso eFET, per un “pristine” grafene e per un grafene nitrurato. Si evidenzia il doping di tipo p in ambedue i casi, più alto per il grafene nitrurato. (b) Sheet resistance vs trasparenza ottica per campioni pristino e per campioni drogati con $SOCl_2$ e con azoto (N-doped Graphene)

2.2 Applicazione dei film di grafene alle celle solari

Nella prima fase del lavoro relativo all'ultima annualità è stata ripetuta la sperimentazione dello scorso anno su celle realizzate su silicio cristallino di tipo n con emettitore in silicio microcristallino.

I risultati ottenuti lo scorso anno avevano evidenziato un mal funzionamento dei dispositivi realizzati su wafer di tipo p (dove lo stato di grafene sostituisce l'AZO sul lato back del dispositivo), attribuito ad un non corretto allineamento delle bande dei diversi strati ed alla qualità delle regioni di interfaccia tra il grafene e gli strati con cui esso viene a contatto. Quest'anno si è quindi preferito approfondire la sperimentazione su wafer di tipo n realizzando strutture del tipo Al/grafene/p-mcSi/aSi/n-cSi/aSi/nSiOx/AZO/Al back, utilizzando ancora grafene non drogato. Le caratterizzazioni elettriche dei dispositivi hanno mostrato delle curve corrente-tensione molto simili a quelle dello scorso anno. Abbiamo quindi aggiunto un altro passo di processo alla fabbricazione del dispositivo depositando, come step finale di fabbricazione, un doppio strato antiriflesso di difluoruro di magnesio e solfuro di zinco (MgF₂/ZnS).

Le celle così realizzate sono state messe a confronto con le 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. L'area della cella finale è pari a 1cm² e viene definita dalla griglia metallica in Al depositata, per entrambe le tipologie di dispositivo, immediatamente dopo il TCO. Dettagli sulle condizioni di realizzazione delle celle sono già stati illustrati nei report precedenti RdS/PAR2015/289 e RdS/PAR2016/050.

In figura 5 vengono riportate le EQE (external quantum efficiency) relative ai migliori dispositivi realizzati mettendo a confronto la curva relativa al dispositivo che utilizza l'elettrodo in AZO con quelle relative al dispositivo con l'elettrodo in grafene acquisite prima e dopo la deposizione del doppio antiriflesso. Le curve di EQE relative ad un grafene a quattro strati sono sovrapponibili alle curve relative ad un grafene di cinque strati. In figura è indicato il valore di corrente di corto circuito relativo a ciascuna tipologia di dispositivo. Risulta quindi evidente l'incremento di corrente ottenuto utilizzando un dispositivo con elettrodo in grafene e doppio strato antiriflesso. L'esperimento ha consentito di dimostrare la compatibilità del grafene con il processo di deposizione del doppio strato antiriflesso e i vantaggi che l'abbinamento di tali materiali comporta.

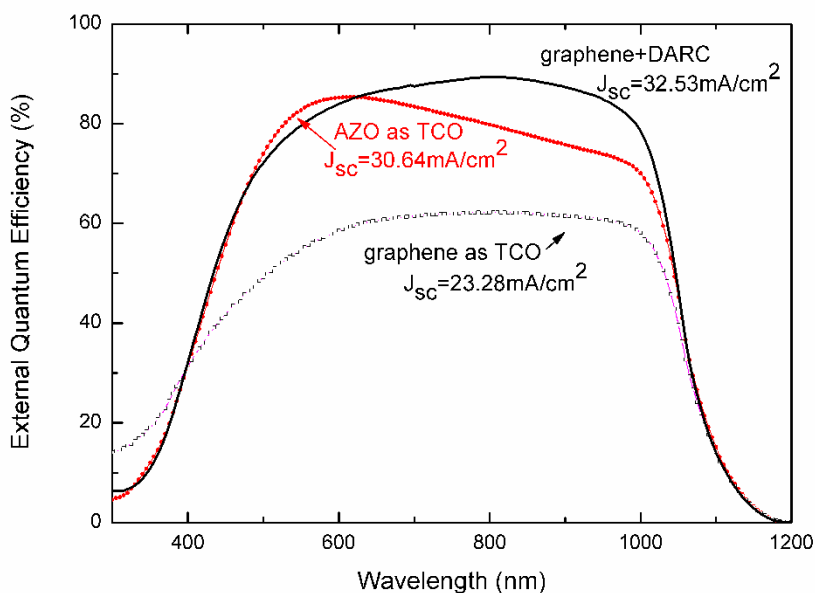


Figura 5. Confronto fra EQE relative a dispositivi con uguale struttura ma con elettrodo in grafene (quadrantini neri), elettrodo in AZO (linea rossa) e grafene più doppio strato antiriflesso (linea nera).

La seconda fase del lavoro è stata centrata sulla realizzazione di celle solari con diverse tipologie di strati emettitori e il grafene come TCO.

La struttura delle celle realizzate è la seguente

Al/grafene/p-mcSi /i-aSi/n-cSi/i-aSi/nSiOx/AZO/Al back (tali campioni hanno la sigla CL132)

Al/grafene/p-mcSi /i-aSi/n-cSi/i-aSi/nSiOx/AZO/Al back dove, prima della realizzazione dello strato p microcristallino, sul front è stato realizzato un trattamento al plasma (questi campioni hanno la sigla CL133)

Al/grafene/p-aSi /i-aSi/n-cSi/i-aSi/nSiOx/AZO/Al back (questi campioni hanno la sigla CL134).

I campioni realizzati su quarti di wafer sono stati inviati a Bari affinché venisse effettuato il trasferimento del grafene sullo strato p (figura 6). L'area di wafer ricoperta da grafene è pari a 3 cm x 3 cm (figura 7).

Su alcuni campioni sono stati trasferiti quattro strati di grafene, su altri 5 strati (figura 8).

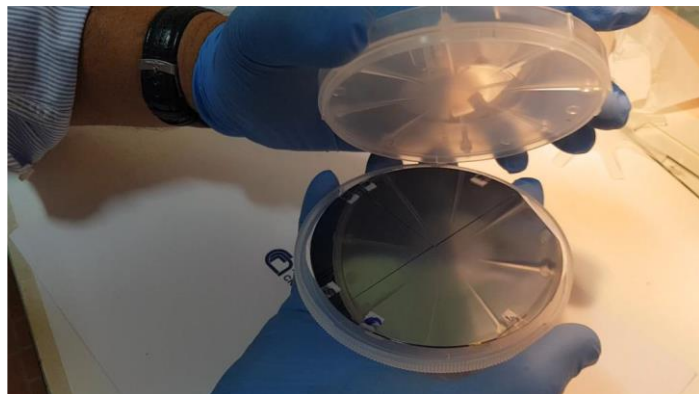
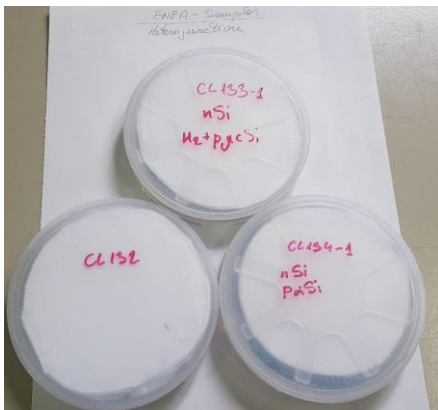
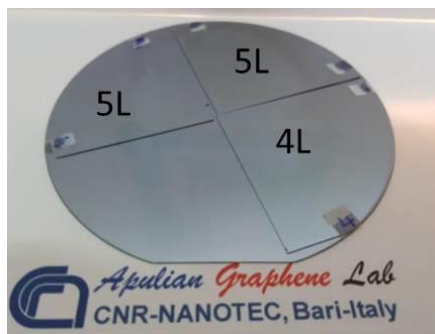


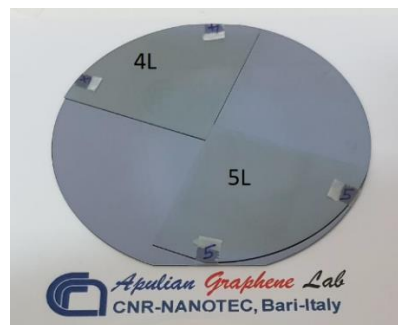
Figura 6. Foto dei campioni realizzati nei laboratori di Portici e del politecnico di Bari



Figura 7. Foto del grafene trasferito su wafer, con area di copertura pari a 3 cm x 3 cm



(a)



(b)



(c)

Figura 8. Foto di quarti di wafer relativi alle celle CL132 (a), CL133 (b) e CL134 (c). Sul quarto di wafer indicato con GX nella foto (c) è stato trasferito grafene nitruato (after growing)

I dispositivi sono poi stati rispediti a Portici dove sono stati completati con la deposizione della griglia metallica in Al (figura 9) e con il contatto posteriore esteso sempre in alluminio.

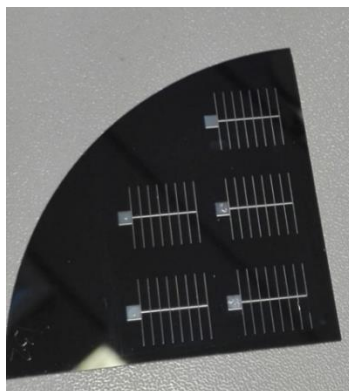


Figura 9. Fotografia dei dispositivi realizzati sul wafer completi di griglia frontale in Al per la raccolta della corrente

Purtroppo le caratteristiche sotto luce hanno evidenziato un cattivo funzionamento dei dispositivi con il grafene, sia per le celle del gruppo CL132 che per quelle del gruppo CL133. Dai grafici sotto riportati (figura 10 e figura 11) si evidenzia anche una disomogeneità di comportamento tra dispositivi realizzati sullo stesso wafer. Le celle del gruppo CL134 con lo strato p in silicio amorfo, non mostrano passaggio di corrente quando caratterizzate al simulatore solare.

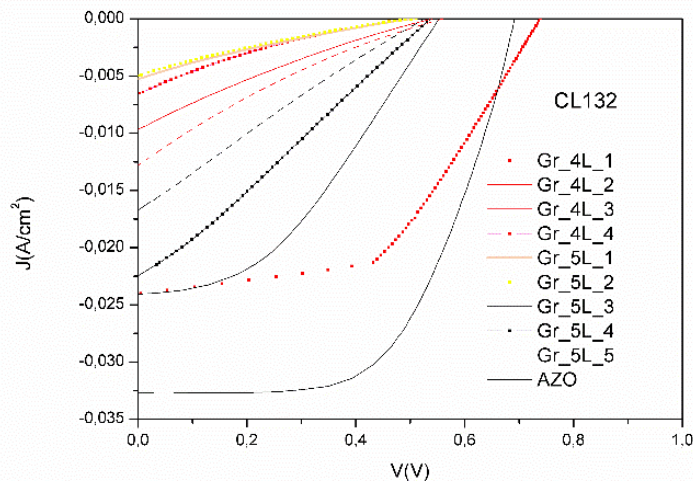


Figura 10. Caratteristiche corrente-tensione sotto luce delle celle del gruppo CL132

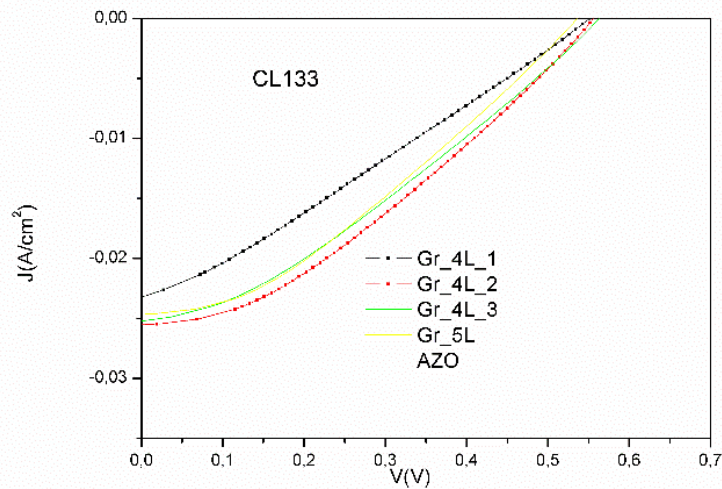


Figura 11. Caratteristiche corrente-tensione sotto luce delle celle del gruppo CL133

In figura 11 vengono mostrate le curve IV al buio, normalizzate in modo da poterle confrontare. Per quello che riguarda le celle CL132 e CL133, le caratteristiche tensione-corrente al buio delle celle solari con grafene sono paragonabili o anche migliori rispetto alle caratteristiche delle celle solari con elettrodo in AZO, come si può vedere dalle figure 11 (a) e 11 (b) in cui le curve sono state normalizzate in modo da poter essere confrontabili. Da questo si evince che le celle solari con grafene hanno un buon funzionamento come diodo e non differiscono dalle celle con AZO per quanto riguarda il trasporto di corrente nella direzione verticale rispetto al piano dei diversi strati depositati per la formazione del dispositivo. Quando si considerano le caratteristiche IV sotto luce entrano in gioco fenomeni bidimensionali e tridimensionali relativi al trasporto di corrente e vengono evidenziate eventuali problematiche legate alla raccolta parallela al piano di deposizione degli strati.

Nel caso delle celle CL134, sia le celle con grafene nitrurato (3L) che quelle con grafene non nitrurato (5L) sono venute peggio della cella con AZO. Tra le varie cause del mal funzionamento, in questo caso, c'è da tenere conto anche dell'interazione tra il grafene ed il silicio amorfo.

Più in generale, il cattivo funzionamento riscontrato per i dispositivi di questo run può essere attribuito al fatto che i campioni spediti da Portici hanno impiegato più tempo del previsto a raggiungere Bari a causa di disguidi postali. Tale ritardo temporale, insieme alla possibile permanenza in zone ad elevate temperature o alto tasso di umidità, potrebbe aver alterato la parte di superficie libera del dispositivo, compromettendo la qualità dell'interfaccia tra lo strato emettitore ed il grafene e influenzando quindi negativamente il comportamento elettrico dei dispositivi finali. Ciò purtroppo non ha neanche consentito di effettuare una adeguata sperimentazione in relazione al grafene nitrurato, la cui applicazione al dispositivo merita ulteriori e ampi approfondimenti.

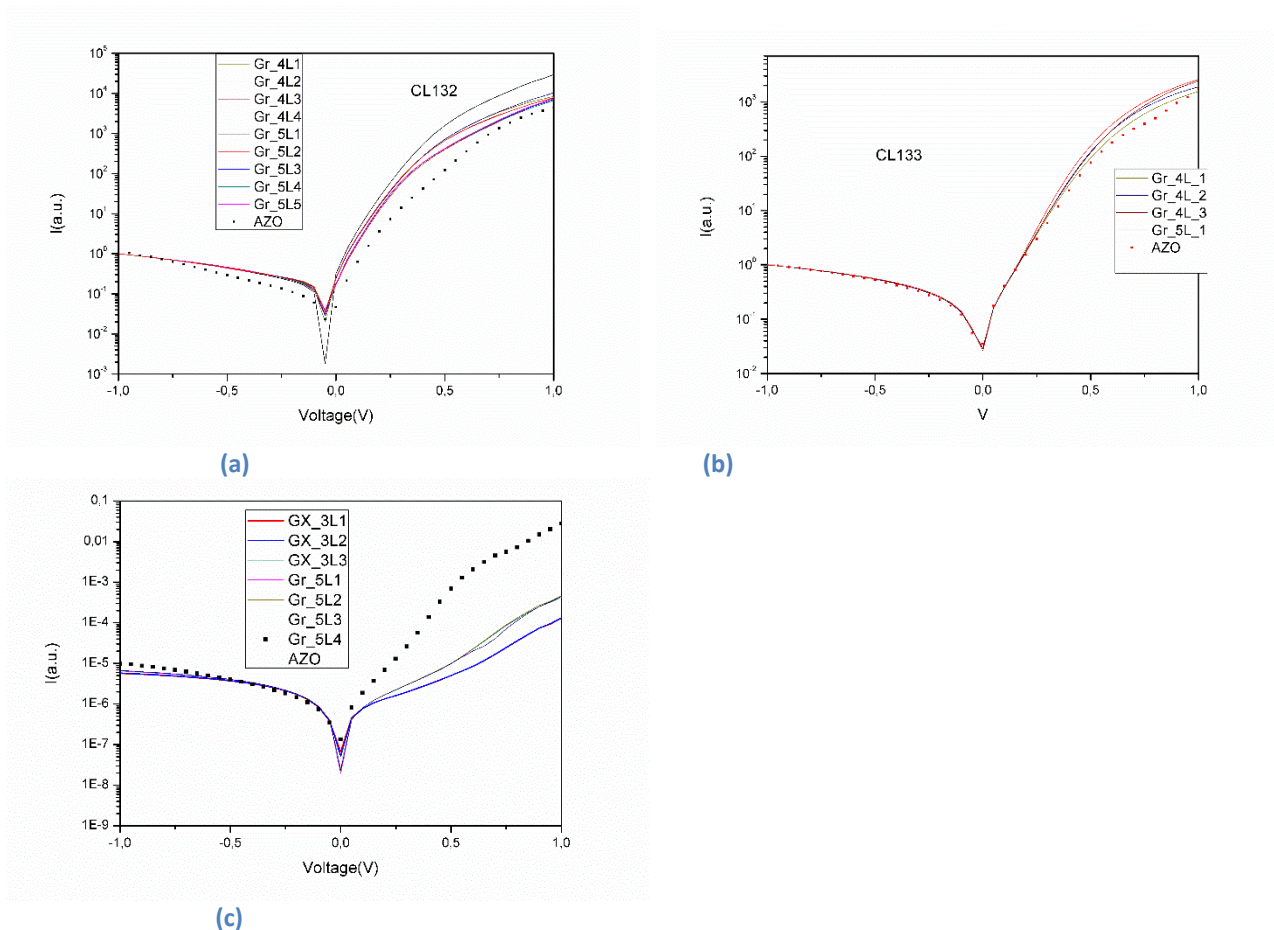


Figura 11. Caratteristiche corrente tensione (normalizzate per favorire il confronto) al buio delle celle del gruppo CL132 (a), CL133(b) e CL134). In ciascun grafico è riportato il confronto con il dispositivo avente l’elettrodo in AZO

Conclusioni

Nel presente lavoro è proseguita 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.

La sperimentazione per l’ottimizzazione di strati di grafene sia singolo strato che multistrato ha riguardato la messa a punto di una procedura per la produzione di grafene nitrurato e la conseguente valutazione delle proprietà di trasporto. La metodologia di crescita CVD è stata implementata con un processo plasmochimico preliminare alla crescita. Questa procedura di nitrurazione è stata confrontata con la procedura plasmochimica di nitrurazione effettuata sul grafene dopo la crescita. Le misure di spettroscopia Raman associate a misure di Van der Pauw e di Field Effect elettronico (eFET) hanno confermato un doping di tipo-p e “sheet resistance” più bassa del grafene non nitrurato. Questa metodologia consente di ottenere grafene drogato a bassa sheet resistance in alternativa alla metodologia che fa uso della chimica del cloruro di tionile ($SOCl_2$). I dispositivi sono stati realizzati su silicio di tipo n e l’emitter è stato realizzato sia in silicio microcristallino che in silicio amorfo. La caratterizzazione elettrica dei dispositivi, in particolare nel caso di quelli con l’emitter in silicio amorfo, non ha dato risultati soddisfacenti né ha mostrato un’omogeneità di comportamento. Ciò è stato attribuito a disguidi avvenuti nello scambio dei campioni. In particolare, l’utilizzo di grafene nitrurato va ulteriormente studiato e sperimentato nel lavoro futuro. Tuttavia è stata realizzata, su un gruppo di dispositivi con emitter in silicio microcristallino, una deposizione di un doppio

strato antiriflesso e l'evidente miglioramento dell'efficienza quantica misurata ha mostrato la compatibilità di tale antiriflesso col grafene. Tale sperimentazione promette bene e merita ulteriore applicazione e approfondimento.

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).