



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di film di grafene e studio del processo di trasferimento sull'emitter di celle ad eterogiunzione di silicio

A. D'Orazio, V. Petruzzelli, G. Bruno, L. Lancellotti, E. Bobeico,  
I. Usatii, M. Della Noce, P. Delli Veneri

## SVILUPPO DI FILM DI GRAFENE E STUDIO DEL PROCESSO DI TRASFERIMENTO SULL'EMITTER DI CELLE AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO

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>, M. Della Noce, P. Delli Veneri<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>ENEA - DTE-DSN-DIN

Dicembre 2018

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2018

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: B.1.2 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: Paola Delli Veneri



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 REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE CELLE AD ETEROGIUNZIONE.....	8
3 CONCLUSIONI.....	10

## Sommario

Nell'attività svolta nell'ultimo bimestre 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 sempre quello di sostituire lo strato finestra di TCO e specificatamente di ossido di zinco drogato alluminio (AZO) usato solitamente.

Sono stati realizzati e caratterizzati dispositivi con tre diversi strati emettitori. La procedura di trasferimento e inserimento del grafene nella struttura della cella è stata effettuata con particolare cura e attenzione con l'obiettivo di ridurre le contaminazioni e operare in condizioni termiche più blande. A tale riguardo, il trasferimento del grafene sui dispositivi ad eterogiunzioni, è stato effettuato direttamente presso i laboratori ENEA di Portici. Inoltre, in aggiunta alla procedura di trasferimento di singoli strati sul dispositivo fino a costituire il film multistrato di grafene (*multi-step transfer*), è stata investigata la realizzazione del film conduttore trasparente di grafene, costituito da 5-6 strati atomici, con una sola operazione di trasferimento sul dispositivo PV.

## 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 basate su 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, grande attenzione è stata rivolta alla procedura di trasferimento e inserimento del grafene nella struttura della cella con l'obiettivo di ridurre le contaminazioni e operare in condizioni termiche più blande. A tale scopo, gli ultimi dispositivi sono stati realizzati trasferendo gli strati di grafene presso i laboratori ENEA di Portici. Inoltre, è stata investigata la realizzazione del film conduttore trasparente di grafene, costituito da 5-6 strati atomici, con una sola operazione di trasferimento sul dispositivo PV (*one-step transfer*).

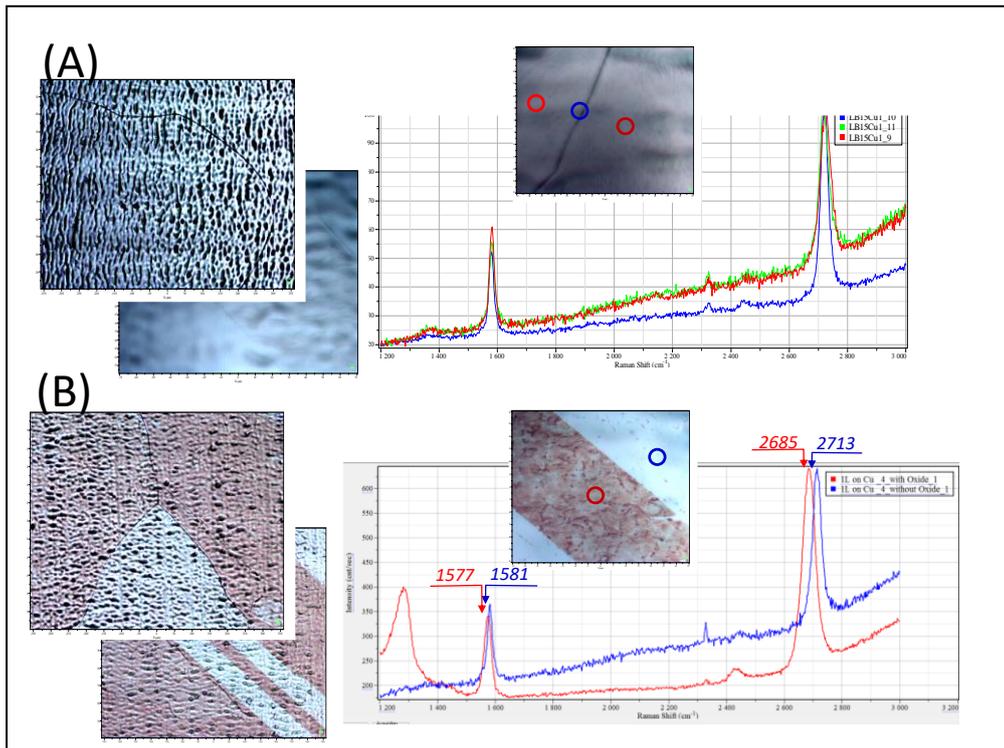
## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 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 (CO) si sono rivelati determinanti per il controllo della sheet resistance del grafene.

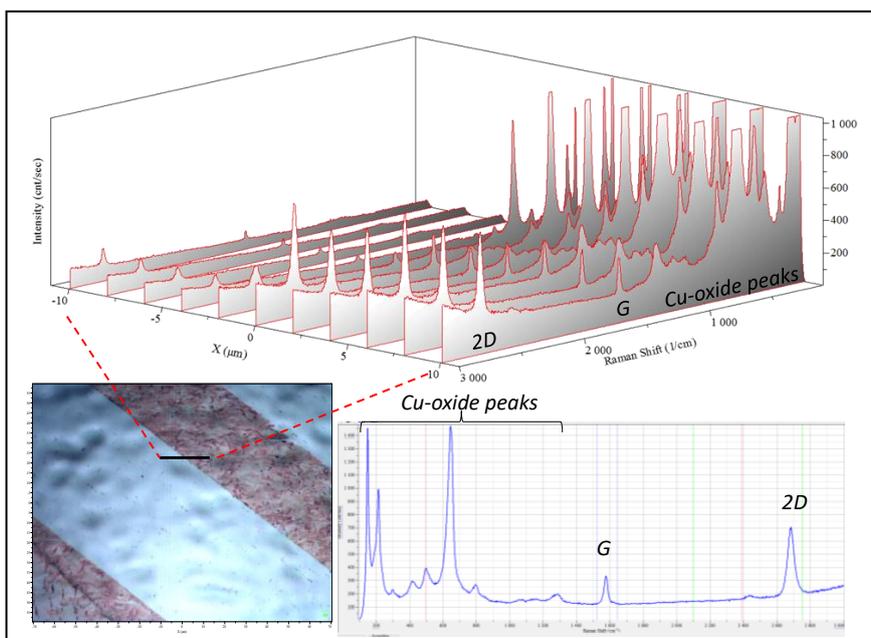
Nell'ultimo periodo di attività, lo studio sulla ottimizzazione di strati di grafene su larga area prodotti con metodologia CVD è proseguito con la messa a punto della procedura di trasferimento del grafene su substrati rigidi e quindi sulla eterogiunzione fotovoltaica. In particolare, la procedura di "hot pressing" del foglio di grafene-tape sul substrato rigido è determinante per il trasferimento del grafene sulla eterogiunzione senza formazione di fratture nello strato di grafene. L'indagine ha messo in evidenza l'importanza dell'interfaccia rame-grafene nel determinare la creazione di difetti morfologici del grafene trasferito su substrato e conseguentemente le proprietà di trasporto. La presenza di ossido di rame all'interfaccia rame-grafene, a seguito della esposizione all'aria, determina problemi di stress, principalmente di tipo compressivo e, potenzialmente, di fratture nello strato di grafene nella fase di trasferimento con metodologia "hot pressing".

In Figura 1 sono riassunti i dati di spettroscopia Raman relativi al confronto tra il grafene come depositato su rame (Fig. 1A) e dopo ossidazione del rame per esposizione all'aria (Fig. 1B). L'obiettivo è quello di mettere in evidenza la presenza di stress nello strato di grafene a seguito di modifiche morfologiche e composizionali del foglio di rame. E' evidente (Fig. 1A) che la presenza di "grain-boundary", dovuti alla cristallizzazione del rame nelle diverse fasi cristallografiche, non genera alcuna modifica nella posizione dei picchi Raman e quindi sono da escludere problemi di stress compressivo e/o tensile a carico del monolayer di grafene. Nel caso dello strato di grafene su rame ossidato (Fig. 1B) si evidenzia un significativo spostamento ( $28 \text{ cm}^{-1}$ ) del picco 2D a valori più bassi di numeri d'onda con conseguente generazione di stress compressivo del grafene nella zona ossidata del foglio di rame (rif.1,2).



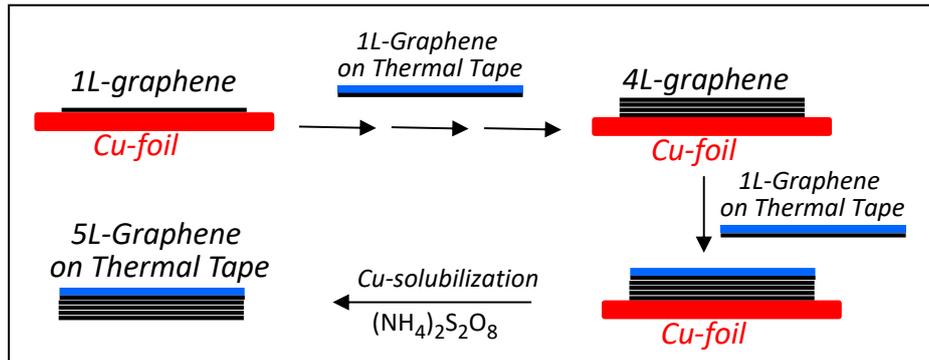
**Figura 1. Caratterizzazione Raman di grafene singolo strato su foglio di rame (A) “as grown” e (B) dopo esposizione all’aria e conseguente ossidazione del foglio di rame. Il diverso colore in B è dovuto alla ossidazione del rame (zone più scure) confermata dalla presenza dei picchi Raman dell’ossido di rame.**

In Figura 2 è riportata la fotografia di microscopia ottica e la mappa Raman lineare su un intervallo di 20 µm di uno strato 1L-grafene cresciuto su rame dopo ossidazione. I dati evidenziano l’assenza di difetti strutturali e morfologici conseguenti alla ossidazione del rame.



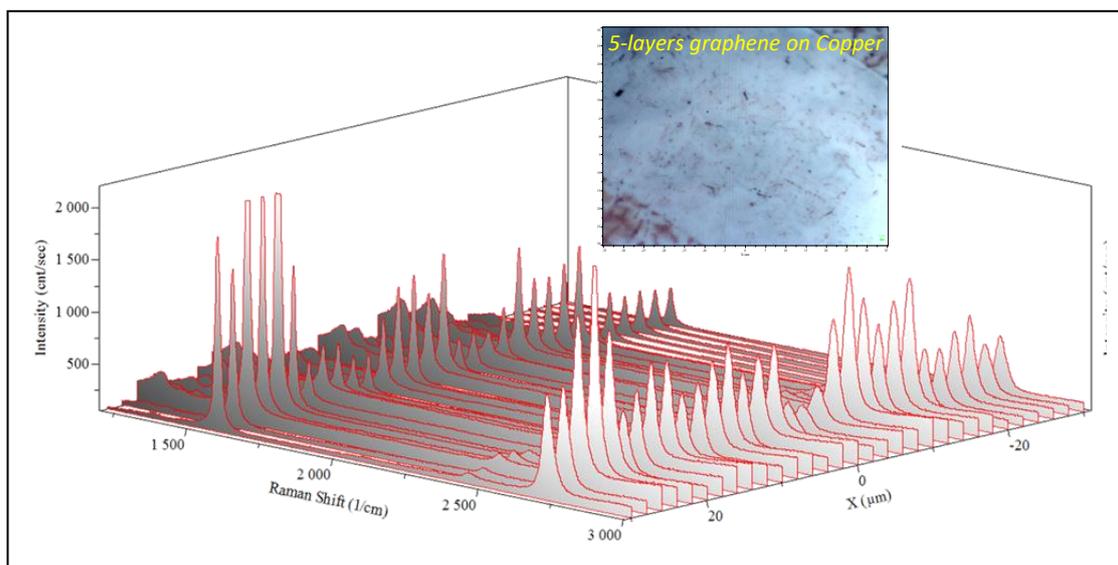
**Figura 2. Mappa Raman in scansione lineare (20 µm) di un singolo strato di grafene su rame. Si evidenzia la presenza di ossido di rame nella zona scura, la continuità dello strato di grafene e l’assenza del picco dei difetti a 1350 cm<sup>-1</sup>. Il rapporto dei picchi 2D/G è tipico di un singolo strato.**

In Figura 3 è riportato lo schema riassuntivo della metodologia di preparazione di un film di grafene costituito da 5 strati (5-layer graphene) su “thermal tape” e idoneo per il trasferimento su substrati rigidi con una sola procedura di trasferimento (one-step transfer). L’obiettivo è quello di valutare, nella fase di trasferimento (temperatura di trasferimento 90-120°C), il ruolo della deformazione elastica prodotta sul grafene e quindi sulla creazione di difetti morfologici, dal diverso coefficiente di espansione termica tra grafene-rame e grafene-substrato rigido (Corning-glass, c-Si). La ottimizzazione della procedura ha richiesto la caratterizzazione del multilayer di grafene sia su rame che, a seguito di trasferimento, su substrato rigido di Corning-glass.



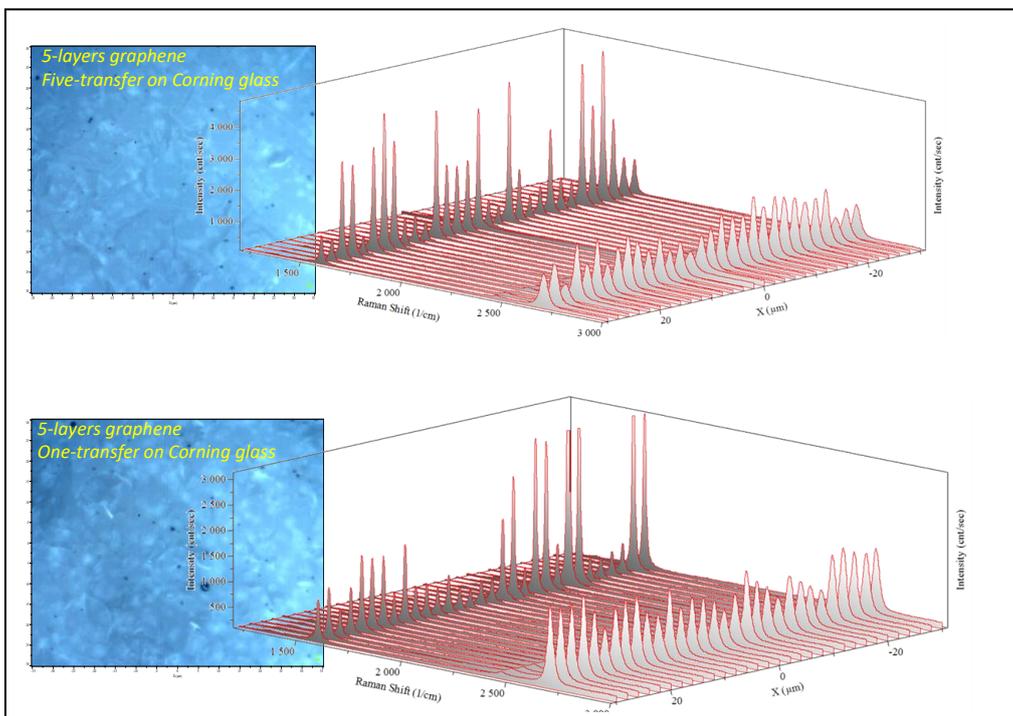
**Figura 3.** Schema del processo di preparazione di un grafene multistrato (5-layers graphene) su “thermal tape”, idoneo alla procedura di “one-step transfer” per la realizzazione dello strato conduttore trasparente sulla eterogiunzione fotovoltaica.

In figura 4 si mostra la mappa Raman lineare (60 μm) di un film di grafene costituito da 5-layers su rame, anche a seguito di parziale ossidazione. Si evidenziano: la continuità dello strato, l’assenza del picco dei difetti strutturali (picco D a 1350 cm<sup>-1</sup>), e il rapporto variabile dei picchi 2D/G rappresentativo della variazione dell’angolo di “stacking” dei diversi strati di grafene. L’analisi è confermata anche a seguito del trasferimento del film multistrato su substrato rigido di Corning-glass come mostrato in Figura 5.



**Figura 4.** Mappa Raman in scansione lineare (60 μm) di un multistrato (5-layers) di grafene su rame parzialmente ossidato. La continuità dello spettro Raman dimostra l’assenza di fratture nel film di grafene, laddove la variazione dell’intensità dei picchi 2D e G, e quindi del rapporto 2D/G, è una misura della variazione dell’angolo di “stacking” dei domini del grafene dei vari strati.

In Figura 5, si mettono a confronto la mappa Raman lineare del grafene multilayer (5-layers) trasferito su Corning sia con la procedura “multi-step transfer” che con la procedura “one-step transfer”.



**Figura 5. Mappe Raman in scansione lineare (60 μm) di un multistrato (5-layers) di grafene trasferito su Corning-glass con procedure “five-step transfer” e “one-step transfer”. In ambedue i casi è assicurata la continuità dello strato.**

La continuità dello strato e l’assenza di contaminazioni così come di difetti strutturali e morfologici è confermata da misure di sheet resistance: in ambedue i casi i valori di sheet resistance sono nel range  $75 \pm 10 \Omega/\square$  tipico di un grafene 5-layers.

## 2.2 Realizzazione e caratterizzazione delle celle ad eterogiunzione

In questo bimestre di attività sono state realizzati nuovi dispositivi, sempre su silicio cristallino di tipo n con tre diversi tipi di strati emettitori e il grafene come TCO.

La struttura delle celle finite è la seguente

Al/grafene/**p-SiOx**/i-aSi/n-cSi/i-aSi/nSiOx/AZO/Al back (tali campioni hanno la sigla CL158)

Al/grafene/**p-aSi** /i-aSi/n-cSi/i-aSi/nSiOx/AZO/Al back (questi campioni hanno la sigla CL159)

Al/grafene/**p-mcSi** /i-aSi/n-cSi/i-aSi/nSiOx/AZO/Al back (questi campioni hanno la sigla CL160)

dove, prima della realizzazione degli strati emettitori è stato realizzato un trattamento in H<sub>2</sub> degli strati i-aSi su entrambi i lati del wafer.

Questa volta il trasferimento del grafene sullo strato emettitore è avvenuto, come già anticipato nel paragrafo precedente, a Portici, essendo stati portati “a domicilio” i singoli strati di grafene da trasferire in successione sui dispositivi. Su ogni dispositivo sono stati trasferiti 5 strati. E’ stata realizzata poi, mediante evaporazione da fascio elettronico, la griglia metallica in alluminio che ha definito, su ogni cella, un’area attiva di 4 cm<sup>2</sup>, maggiore, quindi, rispetto alle aree realizzate in precedenza (pari ad 1 cm<sup>2</sup>). Come le altre volte, per ogni dispositivo esiste un dispositivo gemello dove sulla parte frontale il TCO è in AZO piuttosto che in grafene.

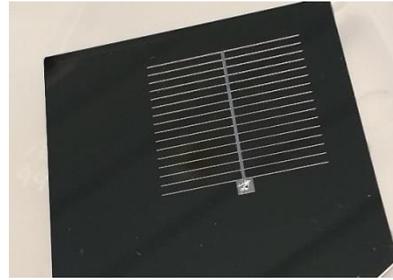


Figura 6. Fotografia dei dispositivi realizzati sul wafer completi di griglia frontale in Al per la raccolta della corrente

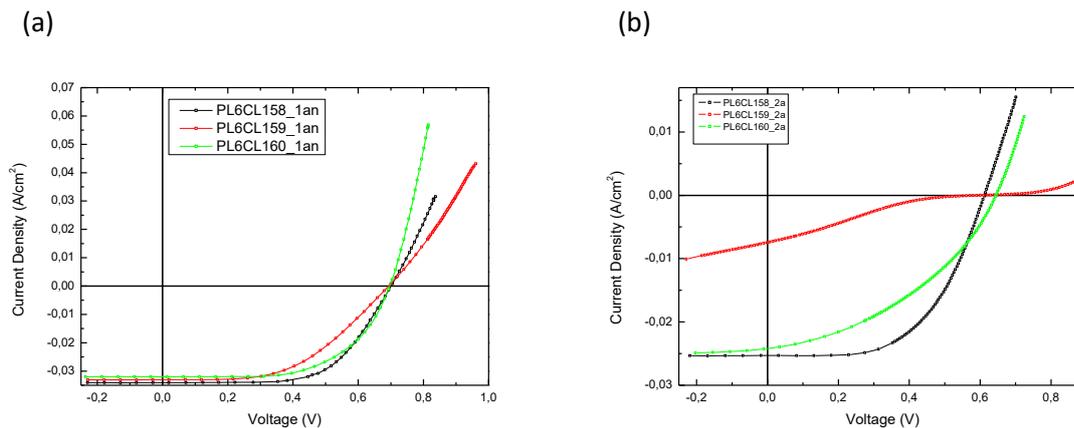
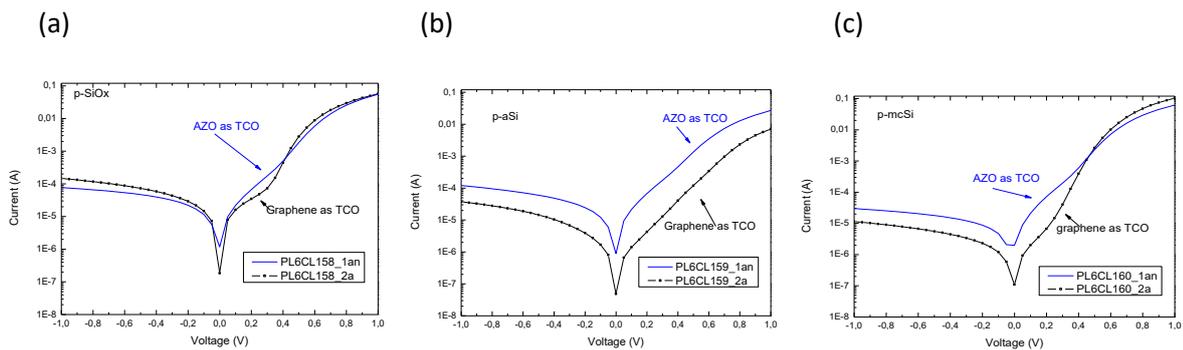


Figura 7. Caratteristiche corrente-tensione sotto luce delle celle con elettrodo in AZO (a) e con elettrodo in grafene (b).

In tabella I vengono mostrati i parametri relativi alle curve corrente-tensione mostrate in figura 7 sotto illuminazione dei dispositivi realizzati. I parametri mostrati nelle ultime due righe della tabella e già riportati nel PAR 2016, sono relativi alle migliori celle con emitter in silicio microcristallino realizzate nella scorsa annualità

Tabella I: parametri relativi alle caratterizzazioni IV sotto luce delle celle ad eterogiunzione realizzate

Struttura dispositivo	Sigla cella	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF(%)	Eff(%)
Al/AZO/p-SiOx/i-aSi/n-cSi/i-aSi/nSiOx/AZO/Al back	CL_158_1	701	34.1	61.6	14.72
Al/grafene/p-SiOx/i-aSi/n-cSi/i-aSi/nSiOx/AZO/Al back	CL_158_2	612	25.3	55.8 (-9)	8.65
Al/AZO/p-aSi/i-aSi/n-cSi/i-aSi/nSiOx/AZO/Al back	CL_159_1	693	33.1	50.2	11.50
Al/grafene/p-aSi/i-aSi/n-cSi/i-aSi/nSiOx/AZO/Al back	CL_159_2	599	7.5	20	0.89
Al/AZO/p-mcSi/i-aSi/n-cSi/i-aSi/nSiOx/AZO/Al back	CL_160_1	696	32	59.9	13.34
Al/grafene/p-mcSi/i-aSi/n-cSi/i-aSi/nSiOx/AZO/Al back	CL_160_2	645	24.2	40.5	6.30
Al/AZO/p-mcSi/aSi/n-cSi/aSi/nSiOx/AZO/Al_back	P	657	32.1	72.1	15.21
Al/grafene/p-mcSi/aSi/n-cSi/aSi/nSiOx/AZO/Al_back (area 1cm <sup>2</sup> )	M (dispositivo migliore)	618	25.1	64.2	9.95



**Figura7. Caratteristiche corrente-tensione al buio di ciascun gruppo di celle realizzato: in ciascun grafico viene confrontata la curva relativa alla cella con elettrodo in grafene con la curva relativa alla cella con elettrodo in AZO.**

Il miglior risultato, in termini di prestazioni di dispositivo sotto illuminazione, è mostrato dalle celle con emitter in p-SiOx, che sono le migliori sia relativamente al gruppo con elettrodo in grafene, sia relativamente al gruppo con elettrodo in AZO.

Le celle con emitter in silicio microcristallino mostrano un miglioramento rispetto al run precedente, i cui risultati sono stati mostrati nel report relativo al PAR 2017, anche se, in ogni caso, il risultato migliore con questa tipologia di strato emettitore si è ottenuto per le celle (con area attiva pari ad 1 cm<sup>2</sup>) mostrate nel report relativo al PAR2016. I dispositivi con lo strato emettitore in silicio amorfo, pur presentando evidenti problematiche, mostrano comunque una caratteristica corrente-tensione sotto illuminazione, contrariamente ai risultati mostrati nel report relativo al PAR 2017, dove, per tale tipologia di cella, non era stato possibile mostrare alcuna caratteristica a causa dell'assenza di passaggio di corrente elettrica. Le curve corrente-tensione al buio di Fig.7 mostrano comportamenti analoghi tra celle con AZO e celle con grafene nel caso di emitter in silicio amorfo e di emitter in silicio microcristallino, mentre per il dispositivo con emitter in ossido di silicio drogato, la caratteristica dark è migliore per la cella con elettrodo in grafene.

### 3 Conclusioni

Nell'ultimo bimestre relativo alla sperimentazione riguardante l'utilizzo del grafene come elettrodo frontale di celle ad eterogiunzione basate su silicio cristallino, lo studio è proseguito perseguendo la ottimizzazione di strati di grafene sia singolo strato che multistrato. Si è dedicata attenzione particolare alla procedura di trasferimento e inserimento del grafene nella struttura della cella con l'obiettivo di ridurre le contaminazioni e operare in condizioni termiche più blande. A tale scopo, il trasferimento degli strati di grafene è avvenuto, stavolta, presso i laboratori ENEA di Portici, in modo da evitare possibili effetti negativi sulle prestazioni dei dispositivi dovuti allo spostamento degli stessi tra centri di ricerca. I risultati mostrati indicano chiaramente che i dispositivi con emitter in p-SiOx sono promettenti in termini di prestazioni e meritano ulteriori approfondimenti, eventualmente sperimentando un grafene multilayer trasferito con la tecnica *one step transfer* descritta nel primo paragrafo della presente relazione.

### Riferimenti

1. C. Androulidakis et al., “*Graphene flakes under controlled biaxial deformation*”, Scientific Reports 5, 18219 (2015)
2. O. Frank et al., “*Interaction between graphene and copper substrate: The role of lattice orientation*”, Carbon 68, 440-451 (2014)

### **CV del responsabile scientifico della Prof.ssa Antonella D’Orazio**

Antonella D’Orazio was born in Potenza (Italy) on March 17, 1958. She received the degree in Electrical Engineering, summa cum laude, from the University of Bari in 1983 and the Ph.D. degree in Electromagnetisms in 1988. Since 1983, she joined the Integrated Optics Laboratory, DEE –Polytechnic of Bari. In 1990 she became Assistant Professor (1990), in 1998 Associate professor. Since December 2003 she is full professor in Electromagnetic Fields of the Polytechnic of Bari. In 2003 she was associate vice-rector of Polytechnic of Bari and member of the Board of Governors of Polytechnic of Bari. From January 2004 to September 2009 she acted as Delegate of the Rector for the tutoring activities. From January 2004 to September 2009 she was member of the Executive Board of "ARTI - Agenzia regionale per la tecnologia e l'innovazione" of Regione Puglia. From february 2004 to july 2010 she was Coordinator of the PhD Course in Electronic Engineering. From May 2008 to June 2011 she was member of the Scientific Council of Consortium DAISY-NET (Driving Advances of ICT in South Italy-net). She is member of the Managing Committee of CNIT (National Inter-University Consortium for Telecommunications) (2011-2016).

She is member of IEEE (The Institute of Electrical and Electronics Engineers), OSA (Optical Society of America), AEIT, S.I.Em (Società italiana di Elettromagnetismo), SIOF (Società Italiana di Ottica e Fotonica, Italian Branch of the European Optical Society).

Since 1983 she cooperated with researchers of national and international research centres and universities and she has been involved in several national and international projects and co-operation. In october 2001 she was appointed by the Italian Ministry of Educations, member of the Management Committee of the COST 268 action “Wavelength scale photonic components for telecommunications” while in January 2003she was appointed member of the Management Committee of the COST 288 action “Nanoscale and ultrafast photonics”.

She is the co-inventor of the European patent titled “Microwave duplexer comprising dielectric filters, a T-junction, two coaxial ports and one waveguide port”, proprietor Nokia Siemens Networks S.p.A.

Since 2003 she acts as Reviewer of National Projects (PRIN, FIRB, FIR) funded by the Ministry of Education, University and Research (MIUR). She operated as Evaluator of International Projects of the European VII-FP (2008 EC Future and Emerging Technologies (FET) Program, 2010 FET program, 2012-2014 FET program) and HORIZON 2020 (2015). In 2011-2012 she operated as expert evaluator of research programs funded by the Romanian Government through the National Council for Scientific Research. In 2012-2013 she operated as expert evaluator of some of grants funded by EPSRC-UK. Since 2010 she is included in the Expert List of ARTI- Regione Puglia. In 2011, 2012, 2014 she operated as Reviewer for the Agency Sviluppo Italia of Regione Puglia.

Her research interests include linear and nonlinear guided optic propagation, modeling and numerical methods for the design of linear and nonlinear integrated optic devices, fabrication and optical characterization of lithium niobate waveguide devices and ion-exchanged waveguides, photonic crystals devices, metamaterials. Recently her main research activities have been devoted to plasmonics for innovative photovoltaics and graphene based applications and devices.

She has co-authored over 350 publications, most of them published on journals and international conference proceedings, lectures and invited papers.